

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese e caracterização eletromagnética do compósito à base de óxido de grafeno reduzido e ferrita de cobalto

Bolsista: Ana Gabrielle Dias Impere

Orientador(a): Dra. Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2017 a Julho de 2018

### Resumo

O estudo se baseia na síntese e caracterização eletromagnética, na faixa de frequências de 2,0 a 18,0 GHz, de nano compósitos à base de óxido de grafeno reduzido e ferrita de cobalto. O material foi sintetizado por via química e submetido a caracterizações de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por efeito de campo, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR) e eletromagnéticas. Através dos resultados obtidos, foi possível confirmar a redução de óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido, e a incorporação de ferrita de cobalto na estrutura gráfica do óxido de grafeno reduzido, inferindo nas propriedades eletromagnéticas, principalmente na permissividade complexa, e atingindo uma atenuação máxima de -31 dB, correspondendo a 99,9 % de energia absorvida.

### 1. Introdução

#### 1.1 Ferrita de Cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

Materiais magnéticos, incluindo as ferritas do tipo espinélio são um dos materiais mais aplicados em tecnologia avançada [1]. Nos últimos anos, as ferritas de estrutura cristalina do tipo espinélio ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{etc.}$ ) têm atraído grande atenção devido às suas propriedades magnéticas, magneto-resistivas e magneto-ópticas. A ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , é do tipo espinélio com destaque no ramo científico devido as suas propriedades tais como: magnetização de saturação moderada, excelente estabilidade química e alta dureza mecânica [1]. Suas propriedades magnéticas podem ser ajustadas através da morfologia, forma e tamanho.



## 1.2. Grafeno

O grafeno (GE) faz parte de um dos alótropos do carbono que possuem hibridização  $sp^2$ , onde cada carbono está ligado a mais três átomos de carbono. A estrutura desse material consiste em uma monocamada de átomos de carbono dispostos em arranjo hexagonal [2]. Através da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em 1997, o grafeno foi determinado como um composto formado por apenas uma camada de carbono, mas, para fins científicos, considerou-se o grafeno como todo material formado por até 10 camadas, os quais estão dispostos em uma rede composta por anéis hexagonais, formando um material cristalino bidimensional [3]. Constantemente vem ganhando destaque nas pesquisas científicas devido as suas propriedades físico-químicas. Podendo atuar em diversas aplicações como na produção de sensores, capacitores, célula eletro voltaicas, entre outros; o que torna o grafeno um material que pode contribuir para grandes avanços tecnológicos [4]. O óxido de grafeno (GO) é um material à base de grafeno e podem ser processados em larga escala e com menor custo do que o grafeno [3, 5]. Ao contrário do grafeno, o óxido de grafeno em escala nanométrica é coberto por grupos hidrofílicos funcionais de oxigênio. Devido às suas propriedades, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos de preparação de grafeno, que sejam viáveis em relação ao rendimento, pureza e valor econômico. O método mais utilizado é o Hummers, que é baseado na oxidação de porções de grafite formando o óxido de grafite (Gr-O). As porções oxigenadas presentes nesse material tornam o Gr-O produzido mais fácil de ser disperso em água. Quando este óxido é misturado à água utilizando banho de ultrassom [6], a estrutura tridimensional do Gr-O se desfaz, e obtêm-se dispersões estáveis de coloração marrom, constituída de folhas individuais do chamado óxido de grafeno (GO). Após a redução, o produto formado é o óxido de grafeno reduzido (rGO). O elevado rendimento, juntamente com o baixo custo em relação aos outros métodos, torna a esfoliação do grafite um método vantajoso de obtenção de rGO, utilizando-se como precursor o óxido de grafite, obtido da esfoliação do grafite. Artigos científicos têm trabalhado com a incorporação de nanopartículas como polianilina ou ferritas, nas folhas de grafeno, produzindo nanocompósitos decorados para diversas aplicações. O método consiste na redução de GO utilizando reagente redutor (hidrazina, borohidreto de sódio) e a adição do material aditivo.

### 1.3. Aplicabilidade

O aumento na demanda por filtros e/ou sensores eletromagnéticos tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nas últimas décadas. Impulsionadas, principalmente, por aplicações nas áreas militar e civil. Tais pesquisas reúnem profissionais de diferentes áreas. A radiação eletromagnética indesejada é a responsável por um tipo específico de poluição ambiental, conhecido como interferência eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*). Tanto no campo militar, como no civil, essa interferência pode ser eliminada ou reduzida pela aplicação de filtros eletromagnéticos. Basicamente, existem três técnicas de projeto e de obtenção de absorvedores de radiação eletromagnética, baseadas em: cancelamento de fases da onda eletromagnética incidente, espalhamento da onda eletromagnética incidente em direções diferentes da antena receptora, e a utilização de materiais com perdas magnéticas e dielétricas intrínsecas, dentro da faixa de frequências de interesse [6]. Existe a dificuldade para um único tipo de material (dielétrico ou magnético) desempenhar absorção simultânea dos campos eletromagnéticos, portanto, as pesquisas tem focado em nanocompósitos como materiais absorvedores [1,7,8]. Os filtros eletromagnéticos que absorvem ao mesmo tempo os campos magnéticos e elétricos, e que possuem aditivos com perdas magnéticas e dielétricas são chamados de materiais absorvedores híbridos [1,8,9]. A utilização envolve, de uma maneira geral, a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente pela conversão da energia da onda em calor, no interior do absorvedor.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Obtenção do compósito rGO@ferrita de cobalto

A matéria prima utilizada na síntese do compósito rGO@ferrita de cobalto foi 30 mg de óxido de grafeno (aditivo dielétrico) disperso em 100 ml de água deionizada e 120 mg de pó de nanoferrita de cobalto (tamanho de partícula ~ 30 nm) (aditivo magnético). O pó de ferrita de cobalto foi adicionado à solução e agitado por 1h. Posteriormente, adicionou-se gota a gota a solução aquosa de borohidreto de sódio (70 mg em 30 ml de água deionizada) recém preparada, sendo a mesma agitada durante 2 h a 80 °C. O compósito rGO@ferrita de cobalto foi lavado várias vezes utilizando-se água deionizada e etanol, e logo em seguida, foi realizado a secagem a 60 °C sob vácuo.

## 2.2 Caracterização do compósito rGO@ferrita de cobalto

Realizaram-se caracterizações no compósito de rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> através da técnica de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por efeito de campo (MEV-FEG) da marca Tescan modelo VEGA 3, difração de raios X (DRX), utilizando anodos operando entre  $5^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , com radiação monocromática de cobre (0,154 nm) e espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR) por UATR da marca PerkinElmer modelo Frontier. Para as caracterizações eletromagnéticas foi utilizado um analisador de redes vetorial (VNA) e cabo coaxial e conector APC7, onde foi analisado o pó do material puro, ou seja, sem o auxílio de matriz polimérica.

## 3. Resultados e discussão

A microestrutura do compósito rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi investigada através da análise das micrografias obtidas através do MEV-FEG, apresentadas na Figura 1. A Figura 1a apresenta a micrografia do aditivo magnético (nanoferrita de cobalto pura), onde é possível observar a presença de aglomerados de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As Figuras 1b, 1c e 1d apresentam as micrografias do compósito (rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) em diferentes aumentos. Na Figura 1b observou-se que a folha de grafeno possui uma textura rugosa e com deformações devido ao processo de esfoliação do GO, além de partículas de ferrita de cobalto incorporadas sobre o rGO. Nas Figuras 1c e 1d foi possível observar as nanopartículas aglomeradas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ancorados na estrutura grafênica, e também, um encapsulamento das nanopartículas.

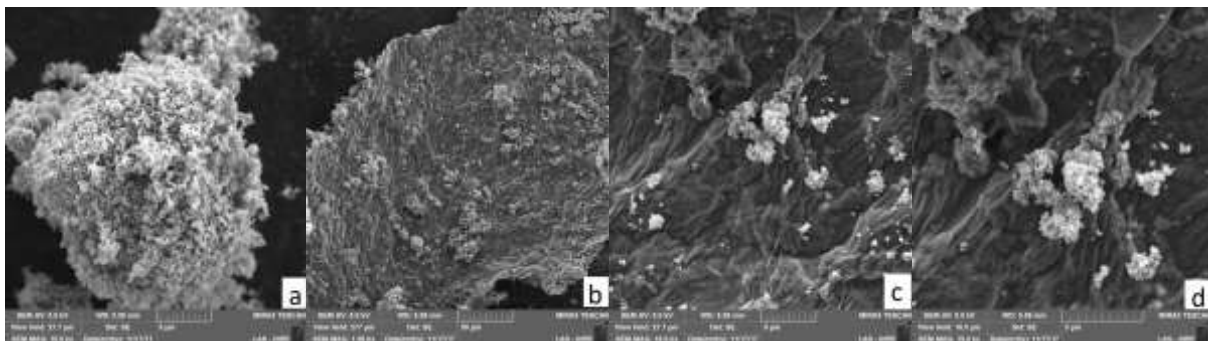


Figura 1- Micrografia Eletrônica de Varredura de a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puro, b) rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1kx), c) rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10 kx) e d) rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (15 kx).

A Figura 2, apresenta os difratogramas obtidos através da análise por difração de Raios X (DRX) do pó de nanoferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e do compósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ . Para a matéria prima GO (óxido de grafeno), o ângulo de difração é de  $10,4^\circ$ , e do óxido de grafeno reduzido é em torno de  $24^\circ\sim 27^\circ$ , segundo a literatura [8]. No espectro do compósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$  não foi detectado os picos em  $2\theta = 10^\circ$  (confirmando que houve a redução de GO para rGO) e  $2\theta = 24^\circ\sim 27^\circ$ , mostrando que houve sobreposição dos picos atribuído a ferrita de cobalto, em  $30,3; 35,6; 43,3; 53,6; 57,1$  e  $62,8$ , referentes aos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (400), característicos da estrutura espinélio da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , porém a intensidade diminuiu com a adição do rGO [1,8,9].

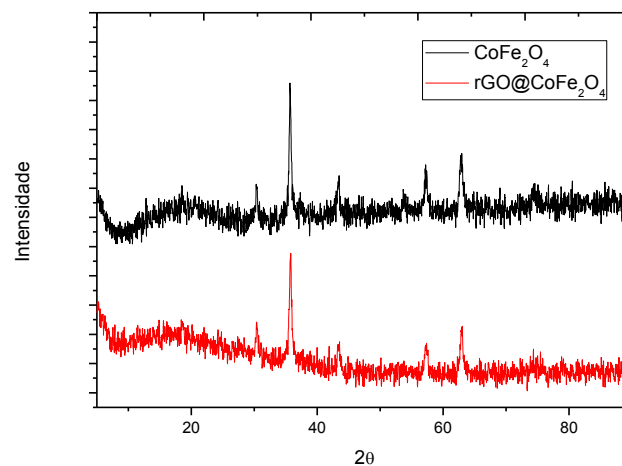


Figura 2 – Difratogramas de pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ .

A Figura 3 apresenta os espectros das amostras de GO (curva azul) e do nanocompósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$  (curva vermelha). A análise de espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FT-IR) foi utilizado na análise e entendimento do grau de remoção de grupos funcionais oxigenados, indicando a redução do GO. O espectro da amostra de GO puro apresentou os picos em  $3420, 2922, 1772, 1623, 1358, 1225, 1046, 982 \text{ cm}^{-1}$ . Analisando a banda  $3420 \text{ cm}^{-1}$  (que se refere as hidroxilas), o detalhe é que essa banda não associa apenas as hidroxilas presentes na estrutura grafênica, como também as hidroxilas da água presente entre os planos de forma intercalar. A banda  $2922 \text{ cm}^{-1}$  mostra ligações assimétricas de  $-\text{C}-\text{H}$ , onde mostra parte remanescente de estruturas não aromáticas anexadas na cadeia grafênica, sendo proveniente do processo de oxidação do grafite. Os picos em  $1772$  e  $1225$  são originados de espécies metaestáveis (carbonilas e alcoxilas) [11]. A banda  $1623$

$\text{cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de domínios grafíticos não oxidados. Para o compósito de  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ , em todas essas bandas relacionadas à grupos funcionais houve queda, indicando perda desses grupos oxigenados, porém não em sua totalidade. Revelando novas bandas de absorção em  $1570 \text{ cm}^{-1}$ , podendo ser atribuído a vibração estrutural das folhas de grafeno, e um pico adicional em  $546 \text{ cm}^{-1}$ , referente a absorção de rede de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , confirmando a presença da ferrita [9].

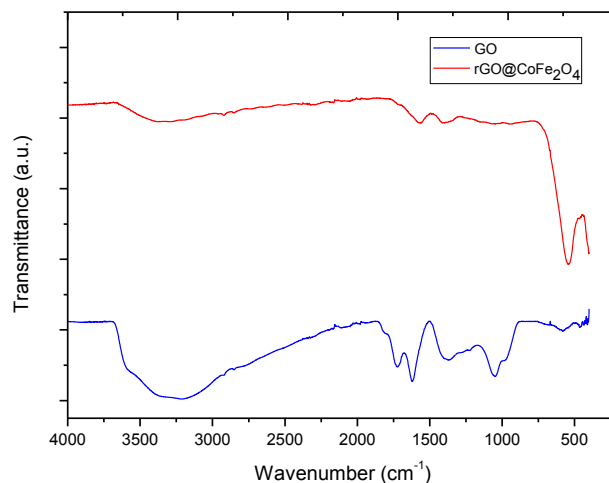


Figura 3 – Espectros de FT-IR de GO e  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ .

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas de permissividade ( $\epsilon_r = \epsilon' - \epsilon''$ ) e permeabilidade complexas ( $\mu_r = \mu' - \mu''$ ). Onde a permissividade real ( $\epsilon'$ ) e permeabilidade real ( $\mu'$ ) estão relacionadas ao efeito capacitivo (armazenamento) do campo elétrico e magnético, respectivamente. Enquanto que a permissividade imaginária ( $\epsilon''$ ) e permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) estão relacionadas com a dissipação de energia, as perdas. A permissividade real e imaginária do nanocompósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ , na faixa de frequências de 2,0 a 12,0 GHz, apresentaram valores maiores do que os valores de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Tal comportamento era esperado, pois o óxido de grafeno reduzido é um material dielétrico, interagindo desta forma com o campo elétrico da onda eletromagnética e contribuindo com o aumento do valor da permeabilidade complexa [8]. Para o nanocompósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ , na faixa de frequências de 12,7 a 15,6 GHz, o valor  $\epsilon'$  apresentou uma queda de 4,5 para 1,2 e  $\epsilon''$  um aumento de 1,1 para 3,2. Os valores de permissividade real ( $\epsilon'$ ) para a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foram aproximadamente de 3,0 e, a imaginária ( $\epsilon''$ ) em torno de zero.

Os valores de permeabilidade real são maiores para a ferrita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em relação ao nanocompósito de  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ , na faixa de frequências entre 2 e 15 GHz. Para frequências maiores, o comportamento é invertido, e o compósito de  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$  apresentaram valores de  $\mu'$  maiores do que a ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . No caso da permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ), os valores se mantêm constantes e próximos a zero ao longo da faixa de frequências entre 2 a 12 GHz, tanto para a ferrita quanto para o compósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$ . Após 12 GHz, o compósito  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$  apresentou valores de  $\mu''$  negativos e próximos a  $-1$ .

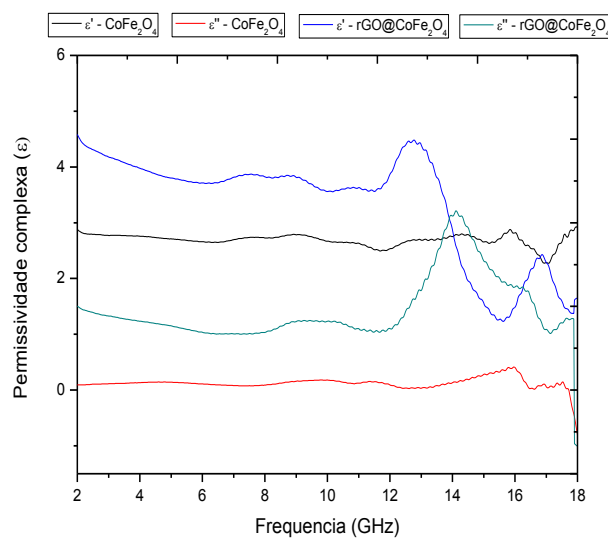


Figura 4 – Curva de permissividade complexa de  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

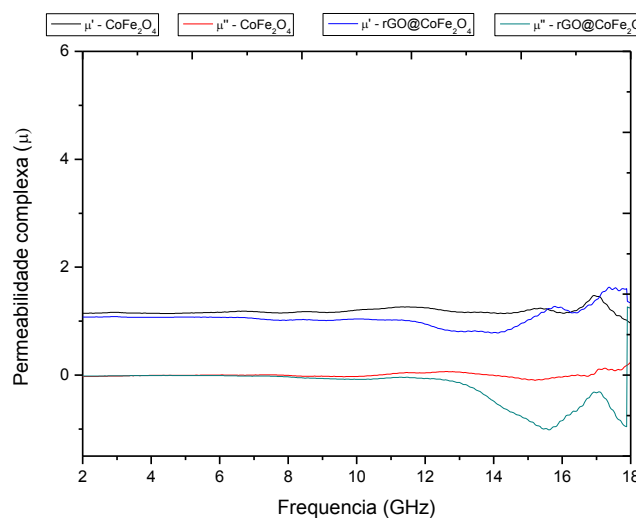


Figura 5 – Curva de permeabilidade complexa de  $\text{rGO@CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A Figura 6 apresenta as curvas de coeficiente de reflexão simulada, em função da frequência, para as amostras de ferrita de cobalto e do composto rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A simulação foi realizada para amostras de espessura de 3,5 mm. Observou-se que a incorporação da ferrita de cobalto ao óxido de grafeno reduzido alterou os valores de coeficiente de reflexão. O nanocompósito de rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou um valor máximo de coeficiente de reflexão de -31 dB em 14,7 GHz, equivalente a 99,9% de energia absorvida (Tabela 1). Na faixa de frequências de 13,0 a 16,0 GHz, apresentou um coeficiente de reflexão de -10 dB, que corresponde a 90 % de energia absorvida (Tabela 1). Já a ferrita de cobalto não apresentou o mesmo desempenho do nanocompósito, onde o valor de coeficiente de reflexão foi -3 dB (50% de energia absorvida) em 16,0 GHz. A partir dos resultados, podemos concluir que o óxido de grafeno reduzido altera as propriedades de absorção de micro-ondas da ferrita de cobalto.

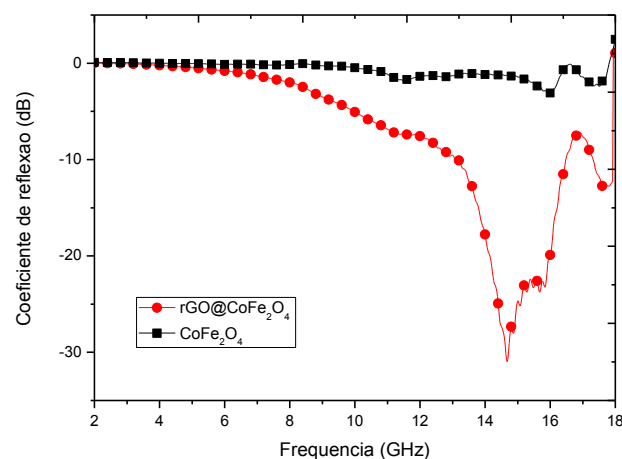


Figura 6 – Curva de coeficiente de reflexão simulada para as amostras de rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabela 1 – Relação entre refletividade e porcentagem de energia absorvida [12].

Refletividade (dB)	Energia Absorvida (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99



#### 4. Etapas futuras

O estudo pretende dar continuidade as análises de caracterização do material quanto a composição e defeitos na estrutura grafênica, e trabalhar com a incorporação de outras ferritas com óxido de grafeno reduzido via redução química.

#### 5. Conclusões

A morfologia do compósito mostrou a incorporação da ferrita de cobalto nas folhas de óxido de grafeno reduzido após a síntese, e os defeitos da superfície do rGO, indicando a esfoliação do mesmo. A análise de DRX mostrou que o rGO do compósito foi esfoliado, uma vez que não se notou os picos característicos de GO no compósito de rGO@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. E os espectros de FT-IR indicou a redução de GO para rGO, mostrando que houve uma diminuição das porções de grupos oxigenados, e também evidenciou a presença de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nas caracterizações eletromagnéticas, o nanocompósito apresentou notável desempenho como material absorvedor, sendo verificado que através da combinação de diferentes aditivos é possível obter absorvedores híbridos do tipo banda larga.

#### 6. Divulgação de resultados

O trabalho “A influência do aditivo magnético nas propriedades eletromagnéticas do óxido de grafeno reduzido” de A. G. D. Impere; S. F. Quirino; E. S. Gonçalves; A.M. Gama, foi apresentado na modalidade pôster, no 7º Congresso Brasileiro de Carbono, realizado de 24 a 27 de outubro de 2017.

#### Referências

- [1] DING, Y. et al. Reduced graphene oxide functionalized with cobalt ferrite nanocomposites for enhanced efficient and lightweight electromagnetic wave absorption. **Scientific reports**, v. 6, p. 32381, 2016.
- [2] SINGH, V. et al. Graphene based materials: past, present and future. **Progress in Material Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
- [3] DREYER, D. R; RUOFF, R.S.; BIELAWSKI, C.W. From conception to realization: an historical account of grapheme and some perspectives for its future. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9336-9344, Dec. 2010.



- [4] DING, M. et al. Chemical sensing with polyaniline coated single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 23, n. 4, p. 536-540, Jan. 2011.
- [5] XINBAI J. et al. Fabrication of polyaniline/graphene oxide composite for graphite felt electrode modification and its performance in the bioelectrochemical system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 744, p. 95-100, 2015.
- [6] ZONG, Meng; HUANG, Ying; ZHANG, Na. Reduced graphene oxide-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite: Synthesis and electromagnetic absorption properties. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 272-278, 2015.
- [7] LIU, P.; HUANG, Y.; ZHANG, X.. Synthesis, characterization and excellent electromagnetic wave absorption properties of graphene@ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ polyaniline nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 201, p. 76-81, 2015.
- [8] ZONG, M. et al. Influence of (RGO)/(ferrite) ratios and graphene reduction degree on microwave absorption properties of graphene composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 491-501, 2015.
- [9] GAMA, A. M. et al. Estudo do efeito de aditivos magnético/dielétrico no comportamento de borrachas absorvedores de micro-ondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, 9., 2006, Campina Grande, Paraíba. Anais... São Carlos, SP: **ABPol**, 2006. p. 1-8.
- [10] CHEN, Y. et al. Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> core/shell nanorods: synthesis and electromagnetic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 23, p. 10061-10064, 2009.
- [11] Drewniak, S.; Muzyka, R.; Stolarczyk, A. et al Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. **Sensors** 16 (103). 2016
- [12] KNOTT, E. F.; SHAEFFER, J.F.; TULEY, M.T.. Radar Cross Section. Artech house, v.2, p. 269-300, 2004.