

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ARQUIMEDES LOPES NUNES FILHO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE E PRATA E β -CARIOFILENO
ANCORADOS EM FOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

**RIO DE JANEIRO
2022**

ARQUIMEDES LOPES NUNES FILHO

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE E PRATA E β -CARIOFILENO
ANCORADOS EM FOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Wagner Anacleto Pinheiro, D.C.
Valdir Florêncio da Veiga Júnior, D.C.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Filho, Arquimedes Lopes Nunes.

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBRE E PRATA E β -CARIOFILENO ANCORADOS EM FOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO / Arquimedes Lopes Nunes Filho. – Rio de Janeiro, 2022.

99 f.

Orientador(es): Wagner Anacleto Pinheiro e Valdir Florêncio da Veiga Júnior.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. Nanopartículas. 2. Biomateriais. 3. Produtos Naturais. i. Pinheiro, Wagner Anacleto (orient.) ii. Júnior, Valdir Florêncio da Veiga (orient.) iii. Título

ARQUIMEDES LOPES NUNES FILHO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS
HÍBRIDOS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBRE E PRATA E β -CARIOFILENO ANCORADOS EM
FOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

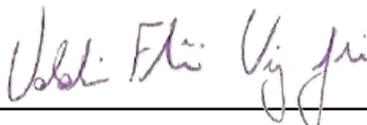
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Wagner Anacleto Pinheiro e Valdir Florêncio da Veiga Júnior.

Aprovado em Rio de Janeiro, 07 de Fevereiro de 2022, pela seguinte banca examinadora:



Wagner Anacleto Pinheiro - D.C. do IME - Presidente



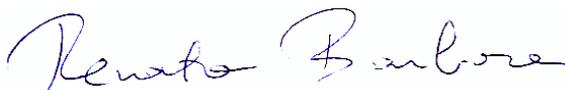
Valdir Florêncio da Veiga Júnior - D.C. do IME



Ronaldo Sérgio de Biasi - D.C. do IME



André Ben-Hur da Silva Figueiredo - D.C. do IME



Renata Barbosa - D.C. do UFPI

Rio de Janeiro
2022

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos desta inigualável jornada.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente quero demonstrar minha gratidão ao Eterno, pois quem sou eu para alcançar tal ponto. Não há uma explicação para que oportunidades e pessoas (amigos e familiares) estejam completamente alinhadas de forma que o impossível aconteça, a não ser que uma força superior esteja nos guiando constantemente.

Agradeço ao meu pai, Arquimedes Lopes Nunes, e minha mãe, Luciana Márcia Quadros dos Santos Nunes, por terem trabalhado para minha educação e construção do meu caráter. Agradeço aos meus irmãos, Miguel Airon dos Santos Nunes e João Aristóteles dos Santos Nunes, por também estarem sempre ao meu lado, fazendo minha vida sempre mais alegre e descontraída.

Às minhas orientadoras da época de graduação, Renata Barbosa e Tatianny Soares Alves, por terem confiança e motivação nesse sonho. Ao Major Lucio Fabio Cassiano Nascimento por ter me apresentado o Instituto Militar de Engenharia, e ter incentivado a minha jornada acadêmica.

Agradeço ao meu Orientador, Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro, por ter possibilitado a conclusão desta pesquisa, confiando no meu trabalho e sempre dando o apoio necessário. Ao meu Coorientador, Valdir Florêncio da Veiga Júnior, por também ter sido amigo e sempre ter dado apoio necessário às etapas de desenvolvimento deste projeto, além de abrir às portas ao grupo de pesquisa ABC-NP, que colaborou significativamente para meu desenvolvimento profissional.

Às amigas ímpares que fiz no rio de Janeiro, sem as quais o caminho teria sido mais difícil, em especial: Antonio Martins, Daysianne Kessy, Wesley Oliveira, Karina Alkimim, Edilainea, Aquiles, Ian Gardel, Magno Torres, Mattheus Torquato. Agradeço à Ten Amanda por ter sido sempre amiga e ajudado a realizar minhas análises no Centro de Tecnologia do Exército (CTEx), à Cap Jovine e ao Anderson Cazumba por terem feito minhas análises em tempo hábil.

Ao professor Ronaldo Sergio de Biasi por sempre tirar minhas dúvidas quando precisei. Ao professor Roberto de Avillez por sua disposição em ajudar.

Ao Professor Luiz Pizarro por ter aberto as portas do laboratório de química para síntese dos nanocompósitos. Ao CTEx pela realização de diversas caracterizações.

Ao Laboratório de Interfaces do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela realização dos espectros Raman. Ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense (UFF).

Ao Instituto Militar de Engenharia por todo apoio através dos militares, servidores

e estrutura oferecida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

"Dê me uma alavanca e um ponto de apoio e levantarei o mundo."
(Arquimedes)

RESUMO

Com o crescente avanço tecnológico no campo da nanotecnologia, a concepção de novos materiais tornou-se possível ser alcançada. A síntese de nanocompósitos híbridos permitiu o desenvolvimento de uma área de grande interesse para a criação de sistemas avançados de elevada eficiência. O exemplo é a combinação de materiais nanoestruturados constituído de ferritas metálicas ancoradas em óxido de grafeno reduzido, viabilizando a criação de supercapacitores, sensores, células solares, e também uma aplicação que está em ascensão, a imobilização de moléculas em nanoestruturas. Este trabalho tem como objetivo principal sintetizar e caracterizar nanocompósitos de ferritas de cobre e cobre-prata e β -cariofileno ancorados em óxido de grafeno reduzido. As amostras foram divididas em dois sistemas, o primeiro sintetizado a partir combinação de sal de nitrato de cobre e cloreto de ferro e o segundo apenas por nitratos. Os sistemas foram produzidos através de reação hidrotérmica em diferentes condições de temperaturas (150°C, 200°C, 250°C e 300°C), com tempo (6 horas) e pH (11) constantes. As amostras foram caracterizadas por MEV, Raman, DRX e TGA. Os resultados das caracterizações permitiram identificar as ferritas produzidas e a presença da molécula de β -cariofileno, bem como definir a morfologia e tamanho de partícula dos sistemas e quantificar as fases presentes.

Palavras-chave: Beta-cariofileno. Ferrita de cobre. Óxido de grafeno. CuFe_2O_4 . rGO. Nanocompósitos.

ABSTRACT

With the increasing technological advancement in the area of nanotechnology, the design of new materials has become possible to be achieved. The synthesis of hybrid nanocomposites allowed the development of an area of great interest for the creation of advanced systems with high efficiency. An example is the combination of nanostructured materials consisting of metallic ferrites anchored in reduced graphene oxide, enabling the creation of supercapacitors, sensors, solar cells, and also an application that is on the rise, the immobilization of molecules in nanostructures. An example is the combination of nanostructured materials consisting of metallic ferrites anchored in reduced graphene oxide, enabling the creation of supercapacitors, sensors, solar cells, and also an application that is on the rise, the immobilization of molecules in nanostructures. The main objective of this work is to synthesize and characterize nanocomposites of copper and copper-silver ferrites and β -caryophyllene anchored in reduced graphene oxide. The samples were divided into two systems, the first synthesized from a combination of copper nitrate salt and iron chloride and the second only by nitrates. The systems were produced by hydrothermal reaction under different temperature conditions (150°C, 200°C, 250°C, and 300°C), with constant time (6 hours) and pH (11). The samples were characterized by SEM, Raman, XRD, and TGA. The characterization results made it possible to identify the produced ferrites and the presence of the β -caryophyllene molecule, as well as to define the morphology and particle size of the systems and quantify the phases present.

Keywords: beta-caryophyllene. Copper ferrite. Graphene oxide. CuFe_2O_4 . rGO. Nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Estrutura cristalina de uma ferrita metálica	20
Figura 2.2 – Estrutura cristalina tetragonal das ferritas de cobre	22
Figura 2.3 – Processo de interação com NPs/microrganismos	22
Figura 2.4 – Distribuição de publicações por área, relacionadas as palavras-chave “ <i>ferrite AND graphene</i> ”.	25
Figura 2.5 – Número de publicações por: a. período em ano; b. países.	26
Figura 2.6 – Número de publicações por período de tempo, utilizando as palavras- chave “ <i>CuFe₂O₄ AND graphene</i> ”.	26
Figura 2.7 – Número de publicações por: a. área; b. por países.	27
Figura 2.8 – Imagem por MEV em que observadas diferentes morfologias de nano- partículas de $CuFe_2O_4$: (a) cúbica; (b) semitubular e disco; (c) esférica; (d) tetragonal.	28
Figura 2.9 – Imagens por MEV em que são evidenciadas diferentes morfologias de nanocompósitos híbridos de $CuFe_2O_4/rGO$: (a) cúbica; (b) semitubular e disco; (c) esférica; (d) tetragonal.	29
Figura 2.10–Difratogramas de raios X de ferritas de cobre sintetizadas via método hidrotérmico em diferentes condições de pH.	30
Figura 2.11–Difratogramas de raios X de amostras de rGO e GO	32
Figura 2.12–Difratogramas de raios X de: a. GO; b. rGO; c. rGO/cobre; e d. $CuFe_2O_4/rGO$	33
Figura 3.1 – Delineamento para a produção do Sistema 1 (Etapa 1.1 e 1.2) e Sistema 2 (Etapa 2.1 e 2.2).	36
Figura 3.2 – Simbologias das amostras do Sistema 1 e 2 e suas respectivas tempera- turas de síntese	39
Figura 4.1 – Difratograma de raios X do GO.	43
Figura 4.2 – Difratogramas de raios X dos nanocompósitos 200/NC11 e 200/NC12, e os planos da fase ferrita de cobre.	45
Figura 4.3 – Difratogramas dos nanocompósitos.	46
Figura 4.4 – Variação do percentual de fase: (a.) $CuFe_2O_4$; e (b.) Ag em função da temperatura para o Sistema 2.	49
Figura 4.5 – Esquema de afinidade eletrostática e distribuição dos íons sobre o óxido de grafeno.	50
Figura 4.6 – Espectro Raman do óxido de grafeno (GO) utilizado neste trabalho. . .	51
Figura 4.7 – Espectro Raman do Sistema 1.	53
Figura 4.8 – Espectros relacionados ao BCP.	54
Figura 4.9 – Espectro Raman do Sistema 2.	54

Figura 4.10–Forma e intensidade Espectros na banda 2D do grafeno.	55
Figura 4.11–Curvas de TGA e DTG do GO.	56
Figura 4.12–Curvas de TGA, DTG e DTA do sistema 200/NC11+BCP.	58
Figura 4.13–Curvas de TGA e DTG do sistema 200/NC12.	59
Figura 4.14–Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 150/NN1; e (b.) 150/NN2. . . .	61
Figura 4.15–Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 200/NN1; e (b.) 200/NN2. . . .	61
Figura 4.16–Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 250/NN1; e (b.) 250/NN2. . . .	62
Figura 4.17–Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 300/NN1; e (b.) 300/NN2. . . .	62
Figura 4.18–Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 200/NC11 a uma ampliação de: (a.) 20.000×; (b.) 40.000×.	63
Figura 4.19–Histograma do tamanho de partícula das amostras: (a.) 200/NC11; e (b.) 200/NC12.	64
Figura 4.20–Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 200/NC12 a uma ampliação de: (a.) 25.000×; (b.) 100.000×.	64
Figura 4.21–Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 150/NN1 a uma ampliação de: (a.) 10.000×; e (b.) 20.000×.	65
Figura 4.22–Histograma do tamanho de partícula das amostras: (a.) 150/NN1; e (b.) 150/NN2.	65
Figura 4.23–Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 150/NN2 a uma ampliação de: (a.) 10.000×; e (b.) 20.000×.	66
Figura 4.24–Microscopia Eletrônica dos nanocompósitos híbridos 200/NN1 a uma ampliação de: (a.) 10.000×, (b.) 20.000×; e 200/NN2 a uma ampliação de: (c.) 10.000× e (d.) 30.000×.	67
Figura 4.25–Microscopia Eletrônica dos nanocompósitos híbridos 250/NN1 a uma ampliação de: (a.) 5.000×, (b.) 20.000×; e 250/NN2 a uma ampliação de: (c.) 20.000× e (d.) 40.000×.	68
Figura 4.26–Microscopia Eletrônica dos nanocompósitos híbridos 300/NN1 a uma ampliação de: (a.) 15.000×, (b.) 30.000×; e 300/NN2 a uma ampliação de: (c.) 15.000× e (d.) 30.000×.	69
Figura 4.27–Histograma do tamanho de partícula das amostras: (a.) 200/NN1; (b.) 200/NN2; (c.) 250/NN1; (d.) 250/NN2; (e.) 300/NN1; e (f.) 300/NN2.	70
Figura A.1–Gráficos de Williamson-Hall para as amostras: (a.) 150/NN1; (b.) 150/NN2; (c.) 200/NN1; (d.) 200/NN2; (e.) 250/NN1; e (f.) 250/NN2.	89
Figura A.2–Gráficos de Williamson-Hall para as amostras: (a.) 300/NN1; (b.) 300/NN2; (e.) 200/NC11; e (f.) 200/NC12.	90
Figura B.1 – Análise de EDS da amostras 150/NN1.	91
Figura B.2 – Análise de EDS da amostra 150/NN2.	92
Figura B.3 – Análise de EDS da amostra 200/NN1.	93
Figura B.4 – Análise de EDS da amostra 200/NN2.	94

Figura B.5–Análise de EDS das amostras 250/NN1	95
Figura B.6–Análise de EDS da amostra 250/NN2.	96
Figura B.7–Análise de EDS da amostra 300/NN1.	97
Figura B.8–Análise de EDS da amostra 300/NN2.	98
Figura C.1–Planilha de cálculos para estimativa do percentual de prata na ferrita de cobre.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Condições utilizadas para síntese de nanocompósitos ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) e suas respectivas frações mássicas e morfologias.	29
Tabela 2.2 – Parâmetros de processamento e características determinadas por DRX de ferritas de cobre obtidas por meio do método hidrotérmico	31
Tabela 2.3 – Características estruturais extraídas por meio de difratogramas de raios X de rGO e GO	31
Tabela 2.4 – Difratogramas de raios X de nanocompósitos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ sintetizados por rota hidrotérmica	32
Tabela 2.5 – Espectros Raman de nanocompósitos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ sintetizados por rota hidrotérmico.	34
Tabela 3.1 – Dados referentes aos precursores para síntese dos nanocompósitos.	37
Tabela 3.2 – Simbologias das amostras do Sistema 1 e 2 e suas respectivas temperaturas de síntese.	38
Tabela 4.1 – Propriedades estruturais do GO.	44
Tabela 4.2 – Propriedades estruturais da matriz rGO dos nanocompósitos.	47
Tabela 4.3 – Valores de tamanho de cristalito (L_C), distância interplanar (d), parâmetros de rede (a e c), volume de célula unitária (v), microtensão (ε) e massa específica (g/cm^3) da fase ferrita, calculados por refinamento de Rietveld e pelo método de Williamson-Hall.	47
Tabela 4.4 – Percentual de fase presente em cada sistema e o valor de prata (x) em porcentagem na fórmula da ferrita de cobre e prata ($\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$).	48
Tabela 4.5 – Coeficientes de textura (C_i) dos planos (hkl) de maior intensidade de difração e grau de orientação preferencial (σ) das amostras dos nanocompósitos.	50
Tabela 4.6 – Valores de razão de intensidade, defeitos por unidade de área (n_D), redução da distância entre defeitos distância entre defeitos (L_D), e tamanho de cristalito (L_A) para o Sistema 1.	53
Tabela 4.7 – Valores de razão de intensidade, defeitos por unidade de área (n_D), redução da distância entre defeitos distância entre defeitos (L_D), e tamanho de cristalito (L_A) para o Sistema 1.	55
Tabela 4.8 – Eventos termogravimétricos dos nanocompósitos.	57
Tabela 4.9 – Eventos termogravimétricos dos nanocompósito 200/NCl2.	59
Tabela 4.10–Eventos térmicos dos nanocompósitos do Sistema 2.	60
Tabela 4.11–Concentração de elementos e átomos dos nanocompósitos de acordo com a análise EDS.	71

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Letra grega Alfa
β	Letra grega Beta
ε	Letra grega Epsilon
θ	Letra grega Teta
λ	Letra grega Lambda
ρ	Letra grega Rho
σ	Letra grega Sigma
Δ	Letra grega Delta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO	18
1.1.1	OBJETIVO GERAL	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	NANOPARTÍCULAS	19
2.2	FERRITAS	19
2.2.1	FERRITAS DE COBRE (CuFe_2O_4)	21
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO – RGO	23
2.4	NANOCOMPÓSITOS DE FERRITAS METÁLICAS E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (MENP/RGO)	24
2.5	β -CARIOFILENO – BCP	26
2.6	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	28
2.6.1	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV	28
2.6.2	CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX	30
2.6.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
2.6.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	37
3.2	CARACTERIZAÇÕES	39
3.2.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN	40
3.2.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	40
3.2.3	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA - MEV	40
3.2.3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MEV POR <i>SPIN COATING</i>	41
3.2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
4.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO GO	43
4.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS NANOCOMPÓSITOS	44
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
4.2.1	ESPECTRO RAMAN DO GO	50
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	56
4.3.1	TGA DO SISTEMA 1	57
4.3.2	TGA DO SISTEMA 2	58

4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	62
4.5	ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA - EDS	67
5	CONCLUSÕES	72
6	TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS	75
	ANEXO A – GRÁFICOS DE WILLIAMSON-HALL	89
	ANEXO B – ANÁLISE DE EDS	91
	ANEXO C – ESTIMATIVA DO PERCENTUAL ATÔMICO DE PRATA	99

1 INTRODUÇÃO

O campo da nanotecnologia tornou-se alvo para desenvolvimento de novas técnicas, dispositivos ou materiais, com a projeção de materiais nanoestruturados, visando tecnologias de recobrimento de superfícies com propriedades biocidas ou antivirais. A incorporação de nanopartículas (NPs) em matrizes e a concepção de nanocompósitos permitiram que novas propriedades fossem alcançadas ou aprimoradas. Sendo assim, o advento da nanotecnologia mostrou-se um campo de conhecimento promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para o combate de diversos problemas de saúde ((1), (2), (3), (4)).

As nanopartículas de ferritas metálicas são materiais ferrimagnéticos que apresentam estrutura em espinélio, consistindo em um arranjo antiparalelo dos momentos magnéticos de átomos locais A e B (AB_2O_4), em que B corresponde ao Fe e A representa os metais de transição Cu, Mn, Co, Fe, Ni, etc. Esses materiais em escala nanométrica podem apresentar excelentes propriedades, tais como de biocompatibilidade, elétricas, magnéticas, além de serem aplicados como células de combustíveis, baterias, biomateriais, antibacterianos, entre outros. No que diz respeito à propriedade antibacteriana, essa deve-se à liberação de íons que interagem diretamente com as superfícies de microorganismos, rompendo suas membranas e liberando grupos oxigenados que interagem no funcionamento celular((5),(6),(7)).

O método hidrotérmico é um dos métodos mais utilizados para síntese das ferritas, onde são produzidas a partir de solução aquosa contendo sais metálicos e uma base, onde são acondicionados em uma autoclave sob elevadas pressões. As vantagens que tornam esta técnica cobiçada para a produção destes materiais dizem respeito à elevada pureza obtida depois da síntese, a grande quantidade de material que pode ser produzido em uma batelada, a homogeneidade química alcançada, pequeno tamanho de partícula e controle na formação das partículas. Enquanto que suas desvantagens ficam restritas ao custo do equipamento (8).

Os nanocarbonos, em especial o grafeno, se apresentam com uma morfologia de folha plana, com átomos de carbono configurados em anéis hexagonais com hibridização sp^2 e um elétron deslocalizado por átomo. Sua estrutura química confere excelentes propriedades, tais como elétricas fotocatalíticas, de armazenamento, de biocompatibilidade, etc. Por ser um material bidimensional, é visto como uma carga ou matriz (dependendo da fração de massa) promissora aplicada em nanocompósitos, devido a sua elevada área superficial, elevado grau de interação e melhor ação combinada. O efeito sinérgico alcançado através da conjunção ideal entre percentuais, morfologias e tamanho de partícula proporcionam não apenas melhoria das propriedades, como também o desenvolvimento de novas especificidades e aplicações, entre elas a inserção de biomoléculas ((9),(10))

O β -cariofileno é um sesquiterpeno bicíclico apolar que atua como ativador do receptor canabinoide 2 (CB₂). É encontrado em elevada concentração em diversas plantas dos biomas brasileiros, em especial nos gêneros *Copaifera*, *Melissa*, *Euphorbia*, *Melaleuca* e *Pterodon*. Por atuar como um ativador canabinoide, apresenta-se como um composto anti-inflamatório e analgésico. Porém, manifesta toxicidade a microrganismos, insetos e bactérias devido a sua capacidade em proporcionar estresse oxidativo e formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) ((11),(12),(13),(14),(15),(16),(17)).

A síntese de nanocompósitos híbridos constituídos de nanopartículas e moléculas ancoradas em folhas de óxido de grafeno tem sido foco de diversos estudos direcionados a diversas aplicações. Tem sido foco de novas tecnologias desenvolvidas, desde adesivos transdérmicos para tratamento de infecções dermatológicas, até aditivos de tintas especiais usadas no recobrimento de superfície. Isso se deve ao fato da associação entre duas ou mais fases presentes em um único material, possibilitando através da ação combinada o aprimoramento de atributos já existentes ou até mesmo alcançar novas propriedades ((18)). Sendo assim, com a perspectiva de inovação tecnológica implícita pela área de nanocompósitos, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de nanocompósitos de ferrita de cobre, ferrita de cobre-prata e β -cariofileno ancorados em óxido de grafeno reduzido.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal sintetizar e caracterizar nanocompósitos de ferritas de cobre e cobre-prata e β -cariofileno ancorados em óxido de grafeno reduzido.

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Os objetivos específicos que deverão ser alcançados neste trabalho, serão:

i. Sintetizar nanocompósitos híbridos de ferrita de cobre e de ferrita de cobre-prata e óxido de grafeno reduzido ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ e $\text{Ag}_x\text{Cu}_1 - x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) em diferentes condições de temperatura (150°C, 200°C, 250°C e 300°C).

ii. Imobilizar a molécula de β -cariofileno nos nanocompósitos híbridos, formando os sistemas: $\text{BCP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ e $\text{BCP}/\text{Ag}_x\text{Cu}_1 - x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$.

iii. Caracterizar todos os sistemas através de técnicas de análise térmica, espectroscópica e de superfícies; Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NANOPARTÍCULAS

O advento da nanotecnologia, na concepção de nanopartículas metálicas e óxidos, surge como uma opção na indústria farmacêutica. Por exemplo, nanopartículas impedem que bactérias adquiram resistência a fármacos, porque interagem diretamente com estes microrganismos. Nanopartículas metálicas (MeNPs – metallic nanoparticles), como AuNPs, AgNPs ou CuNPs, são adequadas em ciências de superfície, principalmente no desenvolvimento de formulações antimicrobianas e materiais inteligentes. Por meio de estudos que investigaram a integração de NPs em biomateriais, foi possível observar que propriedades catalíticas e de inibição abrangeram novos e excepcionais recursos físico-químicos e biológicos ((19),(20)).

Ao longo do tempo, materiais nanoparticulados (especialmente MeNPs) mostraram-se promissores em muitas aplicações. Catálise, eletrônica, optoeletrônica, bioengenharia, detecção, dispositivos ressonantes sintonizáveis, células de combustível, armazenamento de energia e nanomedicina são algumas das aplicações que progrediram com o advento da nanotecnologia. No combate a bactérias causadores de doenças, a má administração na dosagem de antibióticos no tratamento de doenças é um dos principais problemas causadores no ganho de resistência a antibióticos por parte das bactérias. O uso de nanopartículas metálicas surge como um tratamento eficiente, permitindo incapacitar que microrganismos específicos ganhe resistência ((21),(22),(23)).

Já foi comprovada a ação antibacteriana e biocida de nanocompósitos constituídos de nanopartículas de cobre incorporadas em matriz polimérica. Por ter a capacidade de interagir com organismos eucarióticos, também assumem papel fungicida em aplicações agrícolas. Além do mais, foi constatada a possibilidade de quantificar o número de íons liberados por essas NPs, bem como também ajustar a quantidade liberada. Isso é permitido porque a nanopartícula de cobre se comporta como um semicondutor do tipo p, desempenhando propriedades fotoelétricas, fotocatalíticas e de atividade antimicrobiana (23).

2.2 FERRITAS

A aplicação industrial de ferritas começou no ano de 1930 e suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas são extensivamente estudadas por muitos pesquisadores. São materiais que apresentam uma ampla gama de propriedades, sendo utilizados em várias

aplicações. Suas propriedades estão diretamente relacionadas com a forma em que sua estrutura cristalina se apresenta, tendo como exemplo as estruturas de espinélio, granada e hexa-ferritas. Seu arranjo cristalino pode ser cúbico ou tetragonal, com ânion oxigênio e cátions metálicos, e a fórmula geral das ferritas em espinélio é $A^{2+}B_3^{3+}O_4^{2+}$, sendo que A são elementos de transição como o Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Zn, etc, e B é o Fe. Sabe-se também que o cristal de espinélio é dividido em dois sítios de rede, tetraédrico (A) e octaédrico (B), onde cátions de diferentes valências podem ser incorporados ((24),(25)). Na Figura 2.1 apresenta os três tipos de estruturas cristalinas em que pode existir nas ferritas.

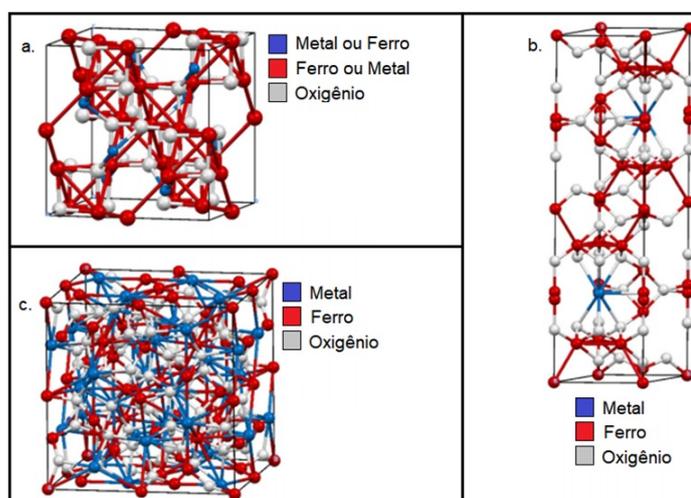


Figura 2.1 – Estrutura cristalina de uma ferrita metálica: (a) cúbica, (b) hexagonal e (c) granada

Fonte: Adaptada de Mei, Iizuka e Shibata(26)

Ainda referente às ferritas com arranjo em espinélio, podem ser sintetizadas por meio de técnicas ou métodos químicos, sendo estes: sol-gel, coprecipitação, método de coprecipitação modificado por combustão, método citrato, rota hidrotermal, eletrodeposição, deposição por banho químico e combustão induzida por micro-ondas. O método de coprecipitação é um sistema de reação química onde se faz uso de nitratos, cloretos e/ou sulfatos para se atingir a separação de elementos específicos induzida por mudança de pH da solução. Um agente de precipitação amplamente utilizado na coprecipitação de ferritas de cobre é o hidróxido de sódio (NaOH) ((27),(28),(29)).

As nanopartículas obtidas por meio de coprecipitação são calcinadas a temperaturas que variam de acordo com o tamanho de partícula e cristalito que se deseja obter. A vantagem desse método deve-se a sua simplicidade, fácil controle de morfologia, utilização de meio aquoso, fácil aplicação e fácil funcionalização. Suas desvantagens são longo tempo de reação, formação de nanopartículas com baixo grau de cristalinidade, sendo necessárias condições básicas de pH, resultando em presença de impurezas ((30),(31),(32))

O método hidrotermal é amplamente utilizado para a síntese de das ferritas metálicas e mistas, sendo assistido por outro método, podendo ser a coprecipitação,

isso porque o processo de mistura de precursores em solução aquosa é comum às duas técnicas. A mistura submetida ao processo é, normalmente, acondicionada a um recipiente confeccionado em teflon e em seguida levado a uma autoclave. O material resultante desse procedimento torna-se um precipitado, assumindo aparência de um pó de cor marrom escuro ou preto, sendo posteriormente filtrado e seco. Os parâmetros de síntese, como temperatura e tempo, implicarão diretamente na morfologia, no tamanho de cristalito e na área superficial das nanopartículas. As vantagens desse método são: a utilização de meio aquoso, alto rendimento, bom controle de tamanho de partícula e possibilidade de escalonamento para a indústria. Porém, suas desvantagens estão relacionadas às altas temperatura e pressão utilizadas, além de grandes períodos de tempo necessários para a reação de síntese de nanopartículas ((33),(34),(35)).

2.2.1 FERRITAS DE COBRE (CuFe_2O_4)

As ferritas são materiais ferrimagnéticos encontrados na natureza, apresentando estrutura versátil e incomum. Os materiais ferrimagnéticos são caracterizados por apresentarem uma estrutura em espinélio desenvolvida pelo arranjo antiparalelo dos momentos magnéticos de átomos locais A e B (AB_2O_4). Por apresentarem essa estrutura, desempenham também comportamento catalítico, podendo ser aplicadas como células de combustível, baterias, supercapacitores eletroquímicos, biomateriais, entre outras aplicações ((36),(37),(38)).

A ferrita de cobre (CuFe_2O_4), também designada de cuprospinel, é considerada uma ferrita de estrutura cristalina tetragonal (Figura 2.2), que apresenta uma estrutura do tipo espinélio inverso implicando em propriedades de magnitude aumentada no desempenho eletrocatalítico. Essas propriedades podem ser alteradas dependendo da preferência do local e ocupação dos cátions divalentes e trivalentes. Por outro lado, seu comportamento dielétrico depende de parâmetros como temperatura de sinterização, tamanho do cristalito, método de preparação, condição atmosférica e elementos de incorporação. Alguns métodos utilizados para síntese deste material são: coprecipitação, hidrotérmico, nitrato de citrato, estado sólido (sol-gel), evaporação térmica, método de combustão assistida por micro-ondas, método químico úmido, etc. As morfologias que as nanopartículas desse material podem assumir são de nanotubos, nanovaretas, nanofibras, nanoargolas, nanoesferas e favos de mel nanométricos ((39),(40),(41)).

No que diz respeito às propriedades biológicas das ferritas, em escalas nanométricas elas podem ser consideradas como materiais não tóxicos a organismos biológicos. Porém, podem desempenhar atividades antibacterianas, antivirais, antifúngicas e analgésicas. O mecanismo de imobilização bacteriana pelas ferritas se dá pela liberação de íons metálicos que, por sua vez, se acumulam na membrana celular, reagindo com o meio, liberando espécies reativas de oxigênio (ERO ou, também, ROS – *reactive oxygen species*). Esses

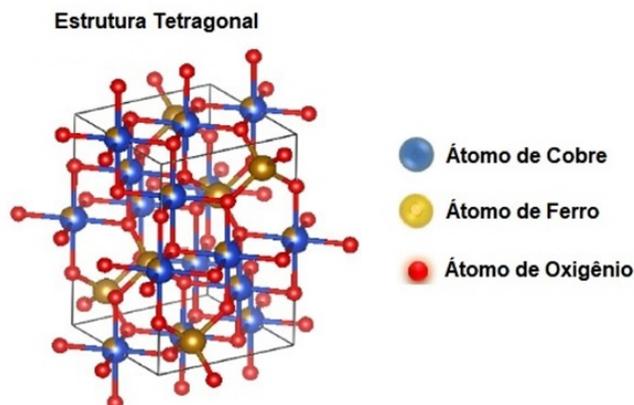


Figura 2.2 – Estrutura cristalina tetragonal das ferritas de cobre

Fonte: Adaptada de Kumari et al.(42)

subprodutos são grupos superóxidos, hidróxidos e peróxidos, sendo que os hidróxidos e peróxidos são os principais causadores de danos celulares (Figura 2.3). A atividade antibacteriana de ferritas de cobre já foi avaliada com *E. Coli* e *S. Aureus*, em testes de crescimento e inibição, e podem-se observar resultados positivos, uma vez que foi observada a redução do crescimento desses microrganismos ((43),(44),(45)). Na Figura 2.3 está apresentado o processo de interação das nanopartículas com microrganismo.

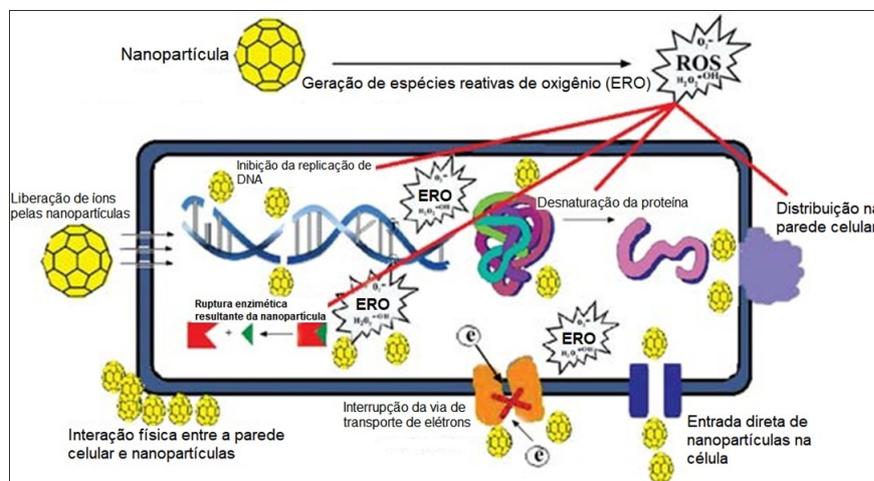


Figura 2.3 – Processo de interação com NPs/microrganismos

Fonte: Adaptada de Hoseinzadeh et al.(46)

Mediante estudos realizados por Riaz et al.(47), em que se avaliou a interação de nanopartículas de ferrita de cobre em organismos de ratos *Wistar*, pôde-se constatar aumento significativamente na contagem de plaquetas e redução nos níveis de concentração plasmática de triglicerídeos. Na avaliação do percentual de cobre nos órgãos dos animais, averiguou-se que as concentrações de cobre no fígado foram significativamente maiores em ratos fêmeas e machos expostos a NPs, em comparação ao grupo de controle. Parâmetros como testes comportamentais, bioquímica do sangue, antioxidantes, concentrações de cobre

no cérebro e fígado variaram significativamente (47).

Através de estudos realizados por Liu et al.(48),nanopartículas de ferrita de cobre têm sido utilizadas em conjunto com agentes fototérmicos para terapia antibacteriana. Nesse estudo, pôde-se observar que a ação combinada entre o agente fototérmico e as nanopartículas implicou na catalização efetiva e decomposição de H₂O₂ para produção de radicais hidroxila (-OH). Esse evento proporcionou aumento na permeabilidade da membrana celular bacteriana e sensibilidade ao calor. Os autores também puderam concluir que os compostos apresentaram 100% e 96,4% de eficiência contra cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, respectivamente (48).

2.3 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO – rGO

O desenvolvimento técnico do processo de produção de grafeno por meio da esfoliação de grafite foi descrito por Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, na Inglaterra em 2004 (49). feito implicou na premiação do título Nobel para esses pesquisadores. Com o estudo das propriedades deste material, observaram-se propriedades ímpares em relação a qualquer composto ou material já descoberto ou desenvolvido. Visto que a academia em conjunto com a comunidade científica estava em busca de novos materiais de alto desempenho, o grafeno surgiu como um formidável candidato, em razão de apresentar baixo custo de produção, excelentes propriedades físicas e químicas, biocompatibilidade e baixo impacto ambiental ((50),(51),(52)).

Com os estudos avançando acerca da produção de grafeno, diversas técnicas de obtenção do grafeno foram desenvolvidas, entre elas: esfoliação mecânica, crescimento epitaxial sobre SiC, deposição química a vapor (CVD – *chemical vapor deposition*), redução química do óxido de grafite, esfoliação de grafite em fase líquida e desenrolamento de nanotubos de carbono. O grafeno é um material constituído de uma folha plana de carbono, organizado em células hexagonais com átomos hibridizados sp², proporcionando um elétron deslocalizado por átomo de carbono, oriundo do orbital p. Sua configuração química permite que o grafeno tenha módulo de elasticidade superior ao aço (1 TPa) e uma resistência próxima de 130 GPa, além de possuir uma condutividade térmica próxima a 5000 W/m.K, extrema flexibilidade e borda extremamente reativa devido à sua elevada área superficial ((53),(54),(55),(56)).

A produção do óxido de grafite, também determinada como método Hummers, é um processo no qual o grafite é submetido a processos de oxidação através a interação com fortes oxidantes, sendo eles ácido sulfúrico, ácido nítrico, cloreto de potássio e permanganato de potássio (57). Após processos adicionais de esfoliação em fase líquida, obtida por meio de cisalhamento em alta velocidade ou ultrassom, por exemplo, é produzido o óxido de grafeno, sendo o processo global denominado de método de Hummers modificado. Nesse processo

são adicionados grupos funcionais à superfície das folhas de grafeno, como grupos hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH) e epóxidos. Esses grupos químicos, posteriormente, podem ser ou não removidos da estrutura do GO por meio da redução química, sendo que essa escolha está diretamente relacionada à aplicação final do material material((58),(59),(60),(61)).

Apesar de todo avanço tecnológico, seja no desenvolvimento ou aplicação desse material, ainda existem desafios a serem superados, pois cada técnica citada anteriormente apresenta vantagens e desvantagens. A respeito do método de redução química, esse é apresentado como uma técnica de baixo custo, excelente rendimento e sem dificuldade de processamento. Porém, por ser uma metodologia que implica em elevado grau de processamento do material, é normal o surgimento de defeitos estruturais e consequentes alterações nas propriedades finais do óxido de grafeno reduzido, como por exemplo: redução da área superficial e descontinuidades. Esses defeitos podem implicar em redução das condutividades elétrica e térmica e perda de propriedades mecânicas ((62),(63),(64)).

Em consequência de sua ampla e excelentes propriedades, o óxido de grafeno reduzido pode ser aplicado em diversos seguimentos industriais, tais como: sensores para a identificação de diversos analitos, supercapacitores eletroquímicos, biomateriais com propriedades antibacterianas e antivirais, adesivos transdérmicos, compósitos, dispositivos ópticos e eletrônicos ((61),(65),(66)).

2.4 NANOCOMPÓSITOS DE FERRITAS METÁLICAS E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (MeNP/rGO)

Os nanocompósitos são materiais que apresentam uma das fases na escala nanométrica, ou seja, variando de um tamanho de 1 a 100 nm. A definição de suas propriedades abrange o conceito de ação combinada, em que a interação multifásica entre os compostos atua de forma sinérgica, assim proporcionando ganho significativo de propriedades de acordo com a aplicação desejada. Em razão de a interação ocorrer em escala nanométrica, ou seja, em que a área superficial é extremamente elevada, a concepção de novas propriedades se torna algo possível e promissora ((67),(50)).

Em relação ao desempenho final dos nanocompósitos, são sistemas que dependem tanto das fases presentes (matriz e carga) quanto do percentual de cada uma, além das características interfaciais de cada composto. A maioria dos nanocompósitos utilizados industrialmente faz parte de três gêneros, sendo eles: nanocarbonos, nanoargilas e nanocristais particulados. Alguns exemplos de nanocarbonos são os nanotubos de carbono e, mais recentemente, os materiais à base de grafeno ((68),(69)).

No momento atual, diversas ferritas de estrutura em espinélio (MFe_2O_4) têm tido suas propriedades intensamente estudadas, isso porque apresentaram comportamento

promisso em diversas aplicações, seja em supercapacitores, catalizadores químicos, sistemas para entrega de medicamentos (*drug delivery*), etc. Na Figura 2.4, observar-se o levantamento feito a partir da plataforma de periódicos Web of Science, fazendo uso das palavras-chave “*ferrite AND graphene*”, pesquisadas em título. Como resultado constatarem-se cerca de 245 publicações até o período de janeiro/2021, sendo que a maior parte desses estudos estão voltados para a área de ciência dos materiais multidisciplinar, físico-química e química multidisciplinar, conforme Figura 2.4.

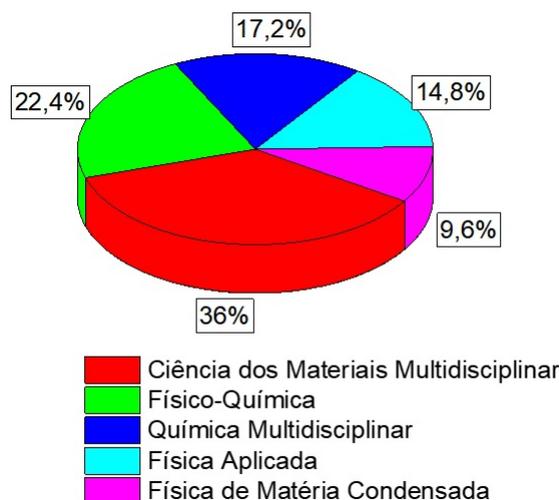


Figura 2.4 – Distribuição de publicações por área, relacionadas as palavras-chave “*ferrite AND graphene*”.

Fonte: do Autor

Na Figura 2.5.a pode-se observar que o estudo a respeito de nanocompósitos híbridos ferrita/grafeno são recentes, tendo em vista que o início de seu desenvolvimento e estudo acadêmico se deu em meados de 2012, apresentando um crescente aumento até os dias atuais. Vale salientar que países como a China, Índia, Irã, Arábia Saudita e Paquistão estão no topo do ranking na publicação de artigos com as respectivas quantidades: 62, 29, 21, 9 e 8 (Figura2.5.b).

No que se refere especificamente às ferritas de cobre, também foi realizado um levantamento de periódicos publicados por ano utilizando a plataforma Web of Science, fazendo uso das palavras-chave “*CuFe₂O₄ AND graphene*”, como pode ser observado na Figura 2.6. Por meio desse levantamento verificou-se que o estudo envolvendo o desenvolvimento de nanocompósitos é bastante recente, tendo iniciando apenas com duas publicações no ano de 2014, havendo uma queda em 2020. Porém, a partir de 2021 o número de publicações voltou a crescer, indicando a importância destes sistemas a academia.

Na Figura 2.7, estão os dados relacionados aos países e áreas de publicação. Torna-se notável a predominância de três países no ranking de publicação; China, Índia e Iran, com número de publicações na ordem de 11, 6 e 5, respectivamente. É evidente

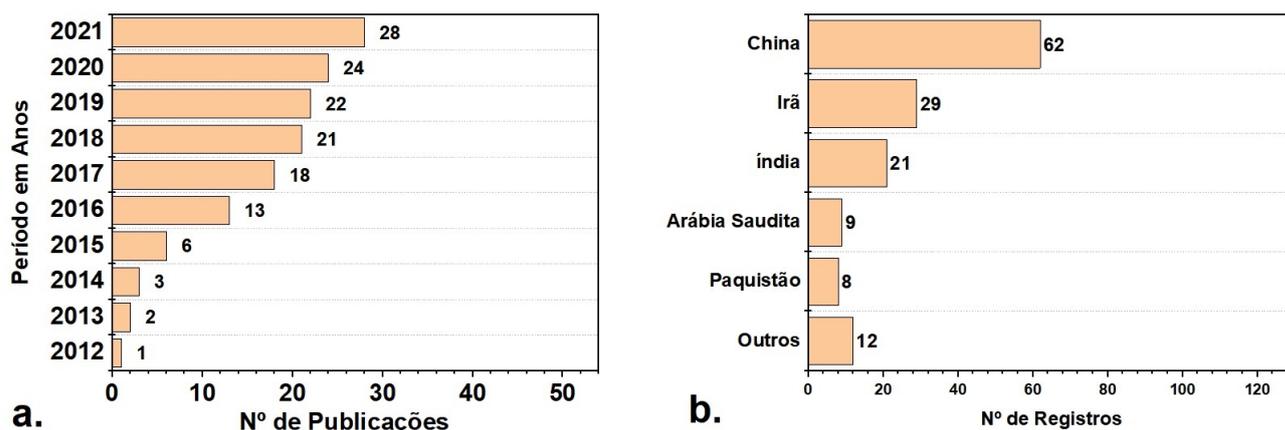


Figura 2.5 – Número de publicações por: a. período em ano; b. países.

Fonte: do Autor

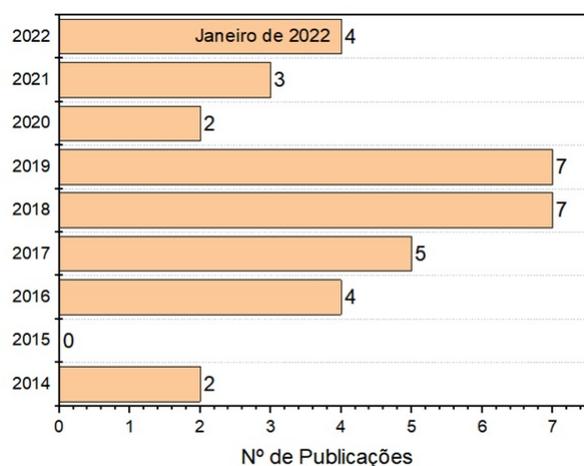


Figura 2.6 – Número de publicações por período de tempo, utilizando as palavras-chave “CuFe₂O₄ AND graphene”.

Fonte: do Autor

também, a soberania de temas relacionados às categorias: engenharia química, química multidisciplinar, físico-química e ciência dos materiais multidisciplinar. Logo, ainda não há trabalhos relacionados a aplicação destes nanocompósitos como biomateriais ou em sistemas farmacológicos, o que deixa evidentes a inovação e a originalidade deste trabalho.

2.5 β -CARIOFILENO – BCP

O sesquiterpeno β -cariofileno (BCP) consiste em um composto bicíclico com anel ciclobutano, estando presente em diversos extratos, óleos e resinas vegetais. Essa substância é caracterizada por ter um sabor picante comumente encontrado em uma coleção de espécies vegetais, incluindo pimenta preta, orégano, cravo, manjeriço, alecrim e cravo. Por ser um subproduto derivado de espécies de cannabis, o seu composto oxidado é utilizado em atividades relacionadas ao preparo e treinamento de cães detectores de substâncias ilícitas.

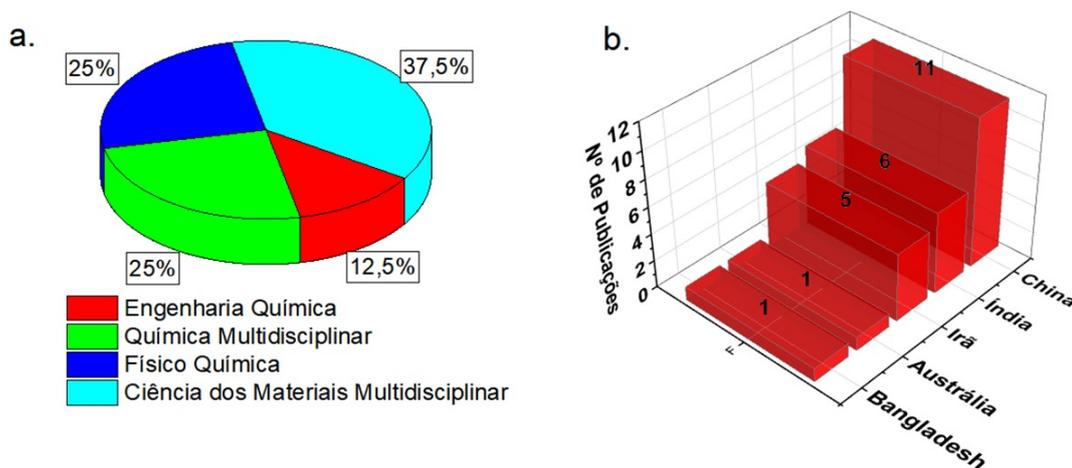


Figura 2.7 – Número de publicações por: a. área; b. por países.

Fonte: do Autor

Pode-se dizer que, devido ao seu amplo espectro de propriedades biológicas e bioquímicas, como a capacidade de ativar o receptor canabinoide tipo 2 (CB₂), o BCP se configura como analgésico, anti-inflamatório, anticonvulsionante, anticâncer, antiviral, antifúngico, antibacteriano, antiparasitário, entre outras ações ((70),(71),(72),(73),(74),(75)).

Diante do exposto, é importante esclarecer que moléculas como o β -cariofileno é capaz abrir novas possibilidades podendo ser utilizado sozinho ou em combinação com outras substâncias de utilização desse composto para o desenvolvimento de medicamentos, bem como a implementação de novos dispositivos medicinais e cosméticos ((76),(18)). O meio vegetal é a principal fonte de obtenção do BCP, uma vez que é encontrado em elevadas quantidades de terpenos; porém há estudos relatando a produção desse composto a partir de cepas bacterianas, anfíbios e fungos, como em cepas de *Escherichia coli*, *L. caerulea* e *Pestalotiopsis theae* ((77),(78),(79),(80),(81),(82)).

Há inúmeros estudos confirmando a atividade biológica do BCP. No que se refere de sua atividade anticâncer, o BCP pode atuar como um agente quimiossensibilizante de células cancerígenas do cólon, pele, apresentando atividade energética por exemplo com a doxorrubicina. Um dos mecanismos de ação do BCP para a quimiossensibilização das células se deve à sua alta permeabilidade através da membrana celular, permitindo a passagem de quimioterápicos. Outro mecanismo é a ruptura da membrana celular causada por grupos peróxido e hidróxido decorrentes do estresse oxidativo causado por espécies reativas de oxigênio (EROs) geradas pelo BCP ((83),(84)).

Outro fator que justifica o uso do BCP como metodologia complementar no tratamento de doenças patogênicas diz respeito ao aumento da resistência e adaptação das bactérias aos antibióticos existentes. A ação combinada desta substância com outras drogas apresenta-se como uma alternativa terapêutica para a contenção e até extinção da resistência do patógeno ((85),(86)). O BCP também é conhecido por ser eficaz no

tratamento de estados de dores crônicas. Testes laboratoriais mostraram que a atividade antioxidante do BCP resultou na redução da inflamação sistêmica em ratos artríticos, sem o desenvolvimento de complicações hepáticas ((87),(88),(89)). A modulação da reação inflamatória induzida por micobactérias é atenuada pelo uso do BCP, pois esta substância estimula o receptor canabinoide tipo 2 (CB₂), devido à modulação gênica e inibição do complexo proteico ((90),(91)).

2.6 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

2.6.1 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV

No campo da ciência dos materiais o MEV é utilizado para avaliação da superfície de materiais, bem como na identificação de nanomateriais por meio de composição e morfologia, como é o caso das ferritas, o óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Nanopartículas de ferrita de cobre sintetizadas a partir do método hidrotérmico podem assumir diferentes morfologias sendo: pseudocúbica, em disco, tubular, esférica, tetraédrica e nanofolhas hexagonais. A formação de cada morfologia dependerá de alguns parâmetros condicionados à síntese, porém o principal fator atribuído a mudança da morfologia está relacionado concentração de pH do meio. Na Figura 2.8 estão destacadas imagens de microscopia eletrônica de varredura que apresentam diferentes morfologias de nanopartículas de CuFe₂O₄ ((92),(93),(94),(95)).

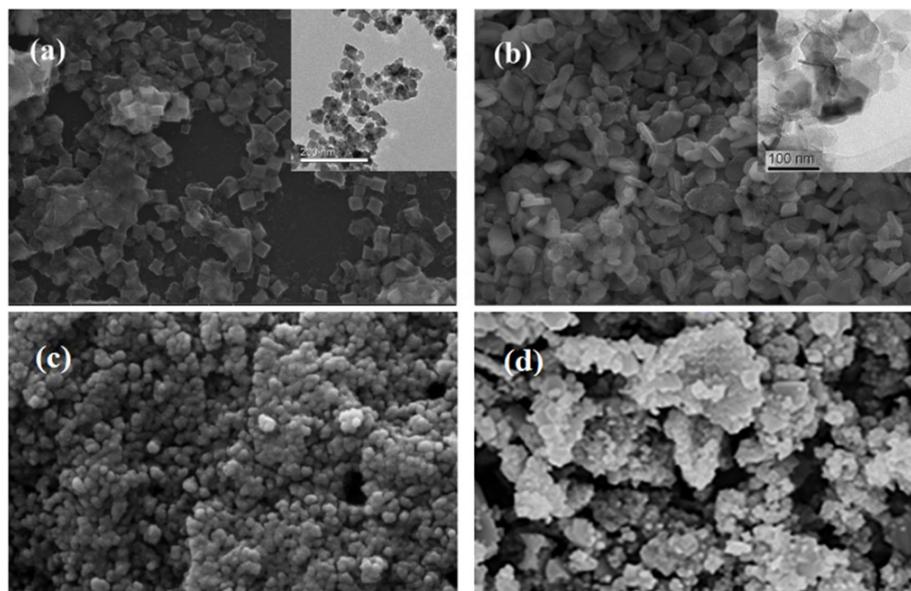


Figura 2.8 – Imagem por MEV em que observadas diferentes morfologias de nanopartículas de CuFe₂O₄: (a) cúbica; (b) semitubular e disco; (c) esférica; (d) tetragonal.

Fonte: Adaptada de Fotukian et al.(92),Zhang et al.(93),Ma et al.(94)

No que diz respeito a morfologia do nanocompósitos, além da forma das nanopartículas, a distribuição dessas sobre as folhas de grafeno determinará sua estrutura.

Parâmetros de processamento, tais como temperatura, concentração de pH, proporção das fases, agitação do sistema, determinarão a forma como esses materiais se organizarão na superfície do grafeno. Sendo assim, para sistemas híbridos de rGO decorados por nanopartículas de ferrita de cobre apresentando frações mássicas maiores para o grafeno em relação às frações mássicas das nanopartículas, esperam-se configurações semelhantes às apresentadas na Figura 2.9 ((92),(93),(94)). Na Tabela 2.1 estão as condições de síntese hidrotérmico desses nanocompósitos híbridos, indicando figuras com suas respectivas morfologias e distribuições.

Tabela 2.1 – Condições utilizadas para síntese de nanocompósitos ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) e suas respectivas frações mássicas e morfologias.

Referência	Tempo (Horas)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Fração em peso de nanopartículas	Fig. 2.8
Ma et al.(94)	20	180	0,25	a.
Fu et al.(96)	24	180	0,25	b.
Shahnavaz, Woi e Alias(97)	24	180	0,30	c.
Zhang et al.(98)	24	180	0,75	d.

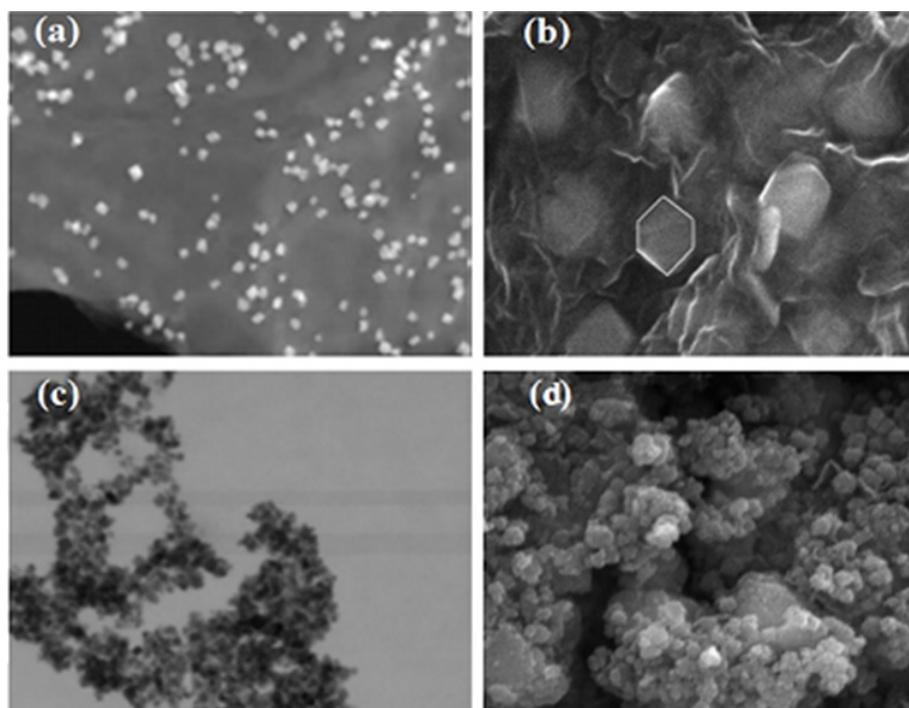


Figura 2.9 – Imagens por MEV em que são evidenciadas diferentes morfologias de nanocompósitos híbridos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$: (a) cúbica; (b) semitubular e disco; (c) esférica; (d) tetragonal.

Fonte: Adaptada de Ma et al.(94);Fu et al.(96);Shahnavaz, Woi e Alias(97);Zhang et al.(98)

2.6.2 CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A técnica de Difração de Raios X (DRX) é uma ferramenta para investigação da estrutura dos materiais. Sua finalidade visa a determinação da estrutura cristalina, análise química, mensuração de tensão, estudo de equilíbrio de fase, definição do tamanho de partícula, indicação da orientação e do crescimento de um cristal e o conjunto de orientação de um agregado policristalino de um material (99).

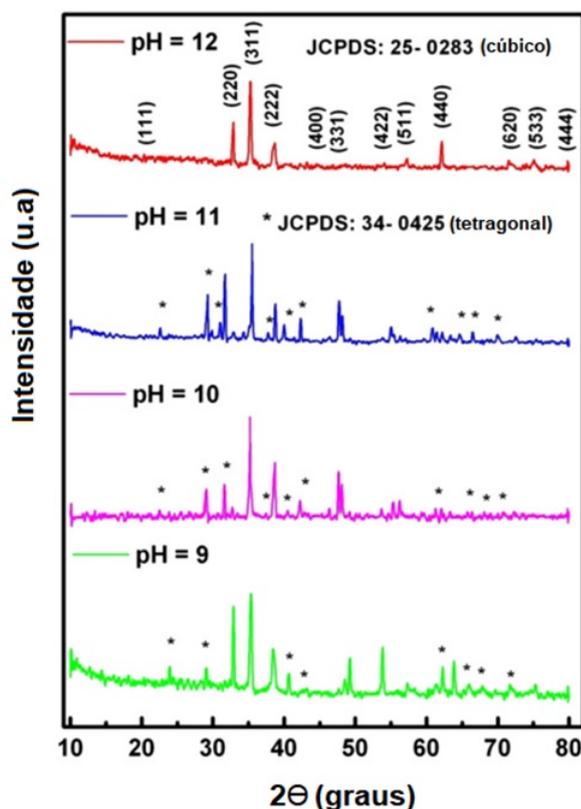


Figura 2.10 – Difratogramas de raios X de ferritas de cobre sintetizadas via método hidrotérmico em diferentes condições de pH.

Fonte: Adaptada de (100)

Para ferrita de cobre sintetizada a partir do método hidrotérmico, usualmente sua caracterização é feita a partir desse material na forma de pó ou como um sólido calcinado e/ou sinterizado. Algumas das características obtidas a partir desse material por meio de DRX são: tamanho de cristalito, parâmetro de rede, composição de fase, distância interplanar, massa específica, entre outras. Normalmente os planos difratantes que identificam a estrutura da ferrita de cobre são (220), (311) e (222), sendo que os respectivos ângulos de difração são: $2\theta \approx 18^\circ$, 30° , 35° e 37° . Algumas das fichas cristalográficas utilizadas para a identificação desse material são: JCPDS 77-0010, 25-0283, 34-0425 e 25-0283 para o sistema cúbico; e 72-1174 para o sistema tetragonal (101). No Tabela 2.2, estão apresentados dados relacionados a análise de DRX de ferritas de cobre obtidas por meio do método hidrotérmico. Na Figura 2.10 está presente um difratograma característico

de CuFe_2O_4 .

Tabela 2.2 – Parâmetros de processamento e características determinadas por DRX de ferritas de cobre obtidas por meio do método hidrotérmico

Referência	Temp. (°C)	Tempo (horas)	Cristalito (nm)
Paramasivan e Venkatesh(102)	200	8	16,7 – 28,8
Kurian e Mathew(103)	150-160	8	7,17 – 12,0
Ramaprasad et al.(100)	150	8	17 – 60

O rGO é uma estrutura de nanocarbono derivada do óxido de grafeno e a diferença intrínseca entre esses materiais deve-se à ausência de grupos funcionais na sua superfície. Porém, ambos são formados de uma estrutura base que é definida por uma folha constituída predominantemente de carbono configurado em anéis hexagonais com hibridização sp^2 . Para DRX, esses nanomateriais normalmente são analisados em forma de pó. Algumas das informações habitualmente demandadas e mensuradas são: tamanho de cristalito, distância interplanar e quantidade de folhas empilhadas (104). Na Tabela 2.3 são mostrados dados obtidos por meio de DRX de rGO e GO, evidenciando suas diferenças microestruturais. Na Figura 2.11, são mostrados típicos difratogramas de raios X de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Tabela 2.3 – Características estruturais extraídas por meio de difratogramas de raios X de rGO e GO

Referência	Material	Plano	$2\theta(^{\circ})$	Distância Interplanar (nm)
Stobinski et al.(105)	GO	(002)	9,98	0,90
Stobinski et al.(105)	rGO	(002)	23,76	0,30
Jose et al.(106)	GO	(002)	11,20	0,78
Jose et al.(106)	rGO	(002)	20,90	0,42
Thiyagarajulu et al.(107)	GO	(002)	10,60	0,83
Thiyagarajulu et al.(107)	rGO	(002)	25,00	0,36

Os nanocompósitos híbridos de rGO e nanopartículas de ferrita de cobre obtidos por rota hidrotérmico têm sua forma de análise por XRD por meio de um pó escuro resultado da síntese. A informações quantitativas obtidas a partir desse sistema nanocompósito são as mesmas para cada fase individualmente analisada. Porém, o estudo qualitativo de cada fase conjectura o resultado final do sistema como um todo. Alguns dos principais parâmetros que podem alterar a estrutura desses sistemas e, conseqüentemente, os resultados são: temperatura, percentual em peso de cada fase e pH da solução. No Tabela 2.4 são apresentados resultados a respeito desses sistemas nanocompósitos a partir da síntese hidrotérmico. Na Figura 2.12, são apresentados difratogramas de raios X dos nanocompósitos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ obtidos por Karthikeyan et al.(108) e por Zhao et al.(109).

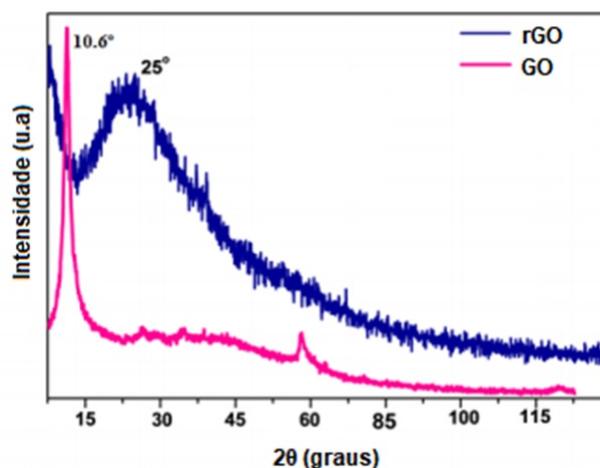


Figura 2.11 – Difratomogramas de raios X de amostras de rGO e GO

Fonte: Adaptada de Thiyagarajulu et al.(107)

Tabela 2.4 – Difratomogramas de raios X de nanocompósitos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ sintetizados por rota hidrotérmica

Referência	Temp. (°C)	Tempo (horas)	pH	Tamanho de Cristalito	Plano rGO (002) - $2\theta(^{\circ})$
(109)	180	24	12	17,8	Ausente
(110)	300	3	9	30-60	Ausente

Ausente = Os picos referentes ao óxido de grafeno não apareceram, possivelmente devido ao processo de esfoliação ocasionado pela redução, resultando em um material com poucas camadas ou monocamadas, diminuindo consideravelmente a intensidade do feixe difratado.

2.6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman tem como princípio a interação de ondas eletromagnéticas de uma fonte monocromática com a superfície de um meio. Uma parte da radiação eletromagnética absorvida pela amostra é convertida em calor, enquanto que a outra emerge da superfície da amostra em forma de um espectro luminoso com diferentes frequências. É uma técnica não destrutiva, ou seja, a amostra analisada não é danificada, o que permite seu reaproveitamento e, assim como a análise por FTIR, a espectroscopia Raman permite a avaliação de estrutura e composição de materiais nanoestruturados ((111),(112)). No que se refere ao rGO, a espectroscopia Raman provou ser uma das técnicas mais poderosas para a caracterização do grafeno, pois seus modos de fônon fornecem percepções explícitas sobre as mudanças na estrutura da camada, dopantes, condutividade. Para o GO e rGO, por exemplo, a razão das bandas I_D/I_G , foi validada como uma medida da distância entre defeitos no grafeno. Porém, em trabalhos realizados por Ferrari e Robertson(113) , conseguiu-se determinar que a razão das bandas I_D/I_G é diretamente proporcional ao quadrado do tamanho do cristalito (113).

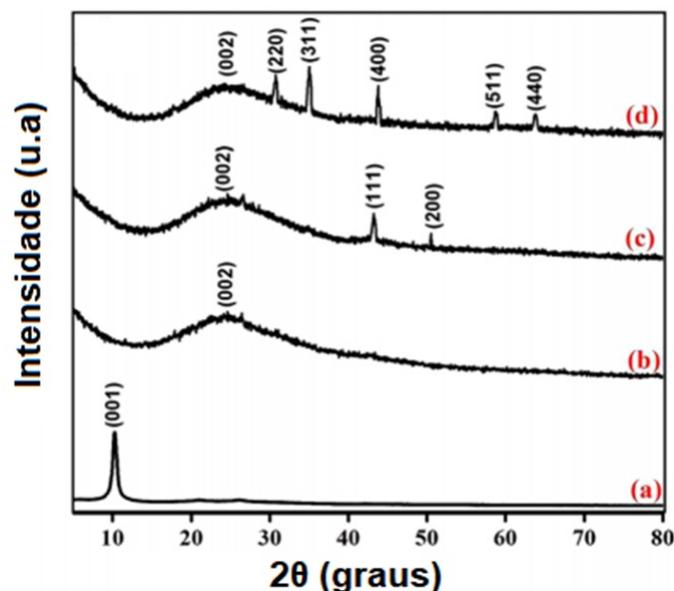


Figura 2.12 – Difratomogramas de raios X de: a. GO; b. rGO; c. rGO/cobre; e d. CuFe₂O₄/rGO

Fonte: Adaptada de Karthikeyan et al.(108)

A análise do grupo de fatores prevê os seguintes modos no espinélio: A 1g (R) + E g (R) + F 1g + 3F 2g (R) + 2A 2u + 2E u + 4F 1u (IR) + 2F 2U. Para a CuFe₂O₄ cúbica, existem cinco modos ativos Raman (A 1g + E g + 3F 2g) e todos são observados em condições ambientais. Os modos em 613 cm^{-1} e 666 cm^{-1} estão relacionados ao modo sítio tetraédrico (Sítio-T) que reflete o efeito de rede local na sub-rede tetraédrica. Os picos em 226 , 295 e 496 cm^{-1} correspondem ao modo sítio octaédrico (Sítio-O), que reflete o efeito da rede local na sub-rede octaédrica. Além do mais, um pico ocorrido em 410 cm^{-1} indica a presença de Fe₂O₃ na ferrita de cobre ((114),(115),(116)).

Os nanocompósitos de nanopartículas de cobre sintetizadas por método hidrotérmico ancoradas sobre rGO também têm sua estrutura avaliada por espectroscopia Raman. Os resultados de espectroscopia Raman característicos dos nanocompósitos usualmente apresentam picos referentes às bandas D e G da estrutura do óxido de grafeno reduzido, entre 1300 e 1600 cm^{-1} , respectivamente. Porém, também evidenciam as bandas atribuídas à estrutura em espinélio da ferrita de cobre (292 , 477 e 661 cm^{-1}). No Tabela 2.5 estão evidentes os dados referentes às bandas de cada base e seus atributos, no que diz respeito ao sistema nanocompósito CuFe₂O₄/rGO ((117),(118)).

2.6.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica em que se avalia a variação da massa de uma amostra em função do tempo ou aumento de temperatura. A termogravimetria dinâmica é amplamente utilizada na caracterização térmica de materiais e o seu objetivo é acompanhar variações de perda de massa da amostra enquanto uma balança apropriada monitora o processo. A partir da queima e degradação da amostra,

Tabela 2.5 – Espectros Raman de nanocompósitos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ sintetizados por rota hidrotérmico.

Referência	CuFe_2O_4		Fase (rGo)	
	Banda (cm^{-1})	Atributo	Banda (cm^{-1})	Atributo
Wu et al.(119)	292 e 477	Sub-rede tetraédrica	1313	Banda D (domínios de carbono sp^2)
	611	Óxido de cobre	1605	Banda G (modo de desordem)
Fu et al.(96)	100-1000	Estrutura espinélio	1350	Banda D
			1582	Banda G
			2694	Banda 2D
Hafeez et al.(120)	219	Modo $F_{2g}(1)$	1305	Banda D
	484	Modo $F_{2g}(2)$	1592	Banda G
Li et al.(121)	x	Aumento de sítios defeituosos	1332	Banda D
	x	Aumento de Sítios defeituosos	1583	Banda G

são originados produtos de degradação térmica, normalmente voláteis, ou de incorporação de átomos ou moléculas. É um procedimento quantitativo, mas é necessário conhecimento sobre a amostra e como ocorre seu processo termodegradativo, já que é possível configurar parâmetros de processo que melhor se encaixam para as condições de avaliação, entre eles: tipo de atmosfera, fluxo de atmosfera, taxa de aquecimento e temperatura de patamar ((122),(123)).

A técnica de TGA aplicada ao estudo das ferritas de cobre apresenta grande relevância para avaliação das propriedades termodegradativas desses materiais. A ferrita de cobre apresenta certa estabilidade térmica, sendo que a curva característica observada na sua análise de TGA é caracterizada em geral por três eventos. O primeiro evento trata-se da remoção de água da superfície, ocorrendo a uma temperatura aproximada de $100\text{ }^\circ\text{C}$. O segundo evento ocorre entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e está relacionado ao processo termodegradativo dos grupos hidroxilas presentes na superfície da amostra. Por fim, o terceiro evento ocorre em aproximadamente em $300\text{ }^\circ\text{C}$ e segue até $700\text{ }^\circ\text{C}$, devendo-se principalmente ao aumento da estabilidade térmica e a completa formação de fase ferrita ((39),(103),(124)).

Relativo ao grafeno, tanto o rGO quanto o GO podem apresentar perda de massa a $100\text{ }^\circ\text{C}$, o que é atribuída à remoção de água. No entanto, o GO apresenta um evento intrínseco à sua estrutura, que diz respeito à degradação dos grupos oxigenados (hidroxila, carbonila, ácido, carboxílico) na faixa de temperatura de 170 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, resultando na produção de CO , CO_2 e H_2O . O rGO, por sua vez, apresenta maior estabilidade térmica,

tendo o início de sua degradação completa a 600°C e finalizada em 800°C, enquanto o GO tem sua completa degradação entre 500 e 600°C. O rGO também apresenta um evento de sublimação da estrutura de carbono em aproximadamente 700°C (Kumar et al.(125),(126),(127),(128),(129)).

Com o recente desenvolvimento de nanocompósitos híbridos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, o estudo termodegradativo empregando a técnica de TGA tornou-se fundamental. Quando esse sistema é sintetizado pelo método hidrotérmico é esperada uma variação mínima em perda de massa a 100°C, referente a presença de água. Porém, é notável a ausência de eventos na faixa de temperatura entre 200 – 275°C referente ao rGO. O percentual referente à degradação final do rGO dependerá de fatores como a fração mássica de cada fase, uma vez que a presença da ferrita de cobre também confere estabilidade térmica ao sistema (130).

Em trabalhos realizados por Omiddezyani et al.(129), por meio da caracterização de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ por TGA, pôde-se observar um novo evento a 400°C referente à degradação do grupo epóxi, o que corresponde a uma perda de massa mínima de 20%, comparado ao GO puro 60%. Esse evento corrobora a forte interação entre as nanopartículas e a folha de óxido de grafeno reduzido e, uma vez que a estabilidade térmica aumenta no sistema, então o aquecimento torna-se uniforme, evitando concentração de calor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O esquema a seguir, conforme Figura 3.1, ilustra o esquema de delineamento das atividades que foram desenvolvidas, sendo dividido em etapas para produção do Sistema 1 (Etapa 1.1 e 1.2) e Sistema 2 (Etapa 2.1 e 2.2).

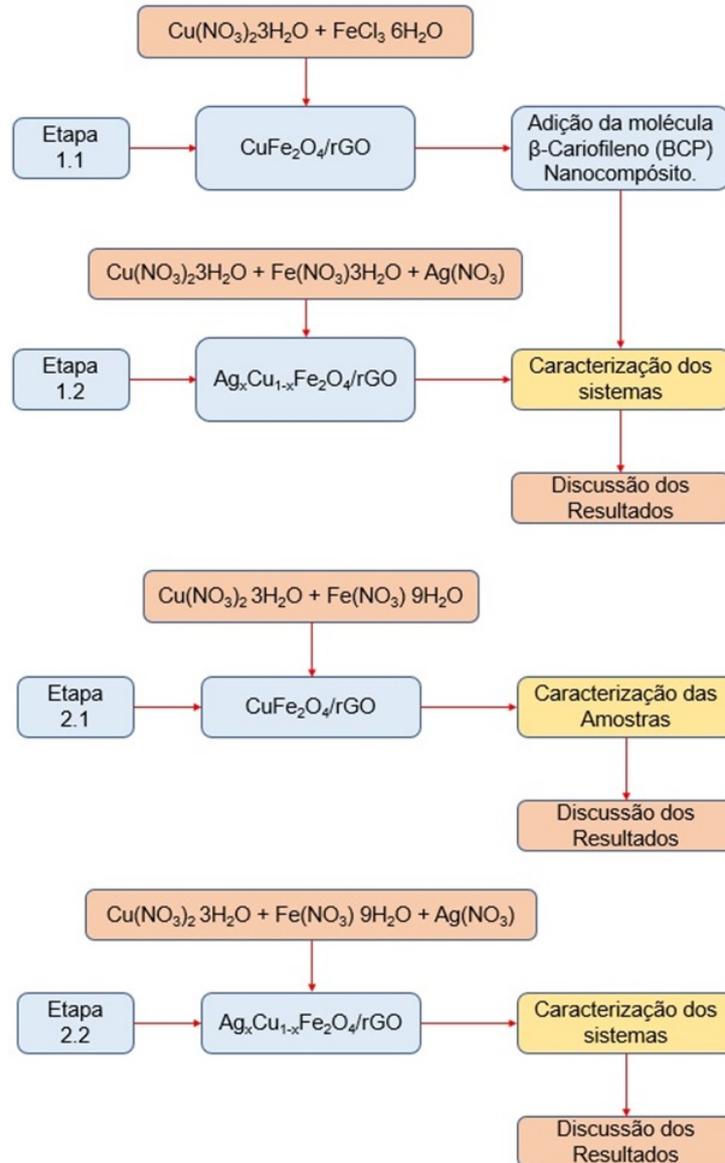


Figura 3.1 – Delineamento para a produção do Sistema 1 (Etapa 1.1 e 1.2) e Sistema 2 (Etapa 2.1 e 2.2).

Fonte: do Autor

3.1 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

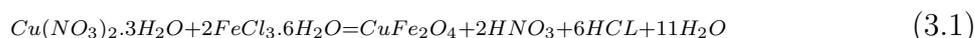
O óxido de grafeno que foi utilizado neste trabalho foi recebido pronto, sendo que sua síntese foi realizada por meio da técnica de *Hummers* modificada, de acordo com trabalhos realizados por Lima et al.(131), no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME).

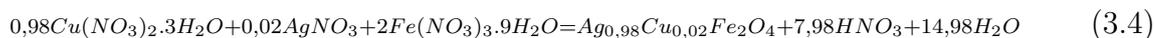
Os precursores utilizados para a síntese dos nanocompósitos estão apresentados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Dados referentes aos precursores para síntese dos nanocompósitos.

Materiais	Informações Técnicas	Fórmula Molecular
Nitrato de Cobre II tri-hidratado	Marca: Nos lab olutions; Peso molecular: 241,8 g/mol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Ferro III nona-hidratado	Marca: Sigma-Aldrich; Peso molecular: 404,0 g/mol	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Cloreto de Ferro III Hexa-hidratado	Marca: VETEC; Peso molecular: 270,3 g/mol	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Prata	Marca: Sigma-Aldrich; Peso molecular: 169,87 g/mol	AgNO_3

Para o preparo dos nanocompósitos, os cálculos foram baseados em uma concentração inicial de 4,02 mg/mL em GO. A estequiometria dos precursores foi definida seguindo a metodologia realizada por (132), conforme apresentada nas Eq. 3.1 Eq. 3.3. A relação entre o percentual de fase de óxido de grafeno e ferrita de cobre foi baseada em uma proporção de massa de 10:1, de acordo com trabalhos realizados por Zhang et al.(98) Zhang et al. 2014, em que 10 partes de rGO estão para 1 parte de CuFe_2O_4 . O equivalente a 300 mg em massa de GO foi diluída em um total de 200 mL de água deionizada (DI), obtendo uma concentração final de 1,5 mg/mL. Para o preparo das amostras contendo o íon de prata foi escolhido para o Sistema 1 um percentual de 50% do precursor de nitrato de prata da massa original de nitrato de cobre, com o objetivo de inserir 50% do íon de prata à estrutura da ferrita de cobre (Eq. 3.2). Para o Sistema 2 foi adicionado 2% do sal de nitrato de prata objetivando a inserção de 2% do íon de prata à estrutura da ferrita de cobre (Eq. 3.4), este de acordo com trabalhos realizados por Gomes, Costa e Figueiredo(133).





O preparo da solução utilizada para síntese das amostras do Sistema 1 seguiu o esquema mostrado na Figura 3.2, em que foi feita a mistura dos precursores de acordo com a estequiometria de reação da ferrita de cobre na Eq. 3.1 e Eq. 3.2 e para o sistema contendo a prata, Eq. 3.3 e Eq. 3.4. Para que isso fosse alcançado, os sais de ferro e cobre foram adicionados à dispersão de GO diluído em água deionizada, enquanto que para o preparo das amostras contendo a prata foi adicionado o nitrato de prata em quantidades específicas. Na Tabela 3.2 estão as simbologias adotadas para as amostras dos Sistemas 1 e 2, onde o primeiro 3 números indicados na coluna de simbologia implicada indicam a temperatura de síntese. A sigla NCl indica que as amostras do Sistema 1 foram produzidas a partir de uma solução contendo sais de nitrato de cobre e cloreto de ferro. As amostras com a sigla NN indica que foi utilizada uma solução contendo nitrato de ferro e nitrato de cobre para a produção das amostras do Sistema 2. O último número indica se a amostra foi produzida contendo sal de nitrato de prata ou não, ou seja, o número 1 indica que não foi inserido o íon de prata enquanto que o número 2 indica o uso do íon de prata. As amostras do Sistema 1 contendo o β -cariofileno tiveram a adição de +BCP em sua simbologia simplificada.

Tabela 3.2 – Simbologias das amostras do Sistema 1 e 2 e suas respectivas temperaturas de síntese.

Sistema	Fórmula nominal	Simbologia Simplificada	Temperatura de síntese (°C)
1	rGO/CuFe ₂ O ₄	200/NCl1	200
1	rGO/CuFe ₂ O ₄ /BCP	200/NCl1+BCP	200
1	rGO/Ag _{0,5} Cu _{0,5} Fe ₂ O ₄	200/NCl2	200
1	rGO/Ag _{0,5} Cu _{0,5} Fe ₂ O ₄ /BCP	200/NCl2+BCP	200
2	rGO/CuFe ₂ O ₄	150/NN1	150
2	rGO/Ag _{0,02} Cu _{0,98} Fe ₂ O ₄	150/NN2	150
2	rGO/CuFe ₂ O ₄	200/NN1	200
2	rGO/Ag _{0,02} Cu _{0,98} Fe ₂ O ₄	200/NN2	200
2	rGO/CuFe ₂ O ₄	250/NN1	250
2	rGO/Ag _{0,02} Cu _{0,98} Fe ₂ O ₄	250/NN2	250
2	rGO/CuFe ₂ O ₄	300/NN1	300
2	rGO/Ag _{0,02} Cu _{0,98} Fe ₂ O ₄	300/NN2	300

Cada sistema foi agitado por um período de 1 hora e adicionado o hidróxido de sódio a uma concentração de 6 M (em volume aproximadamente de 4 mL) até atingir um pH de 11. A mistura foi rapidamente acondicionada em uma autoclave com agitação mecânica. O sistema de autoclave foi fixado ao reator PARR (Laboratório de Catálise, da Seção de Engenharia Química do IME) e, então, submetido aos parâmetros de tempo,

temperatura e rotação, como indicadas na Figura 3.2. O produto final do Sistema 1 foi lavado 5 vezes em água deionizada enquanto que o Sistema 2, lavado em ácido acético porque a solução de ácido acético dissolve facilmente compostos ricos em óxidos metálicos formados como subproduto ((8)).

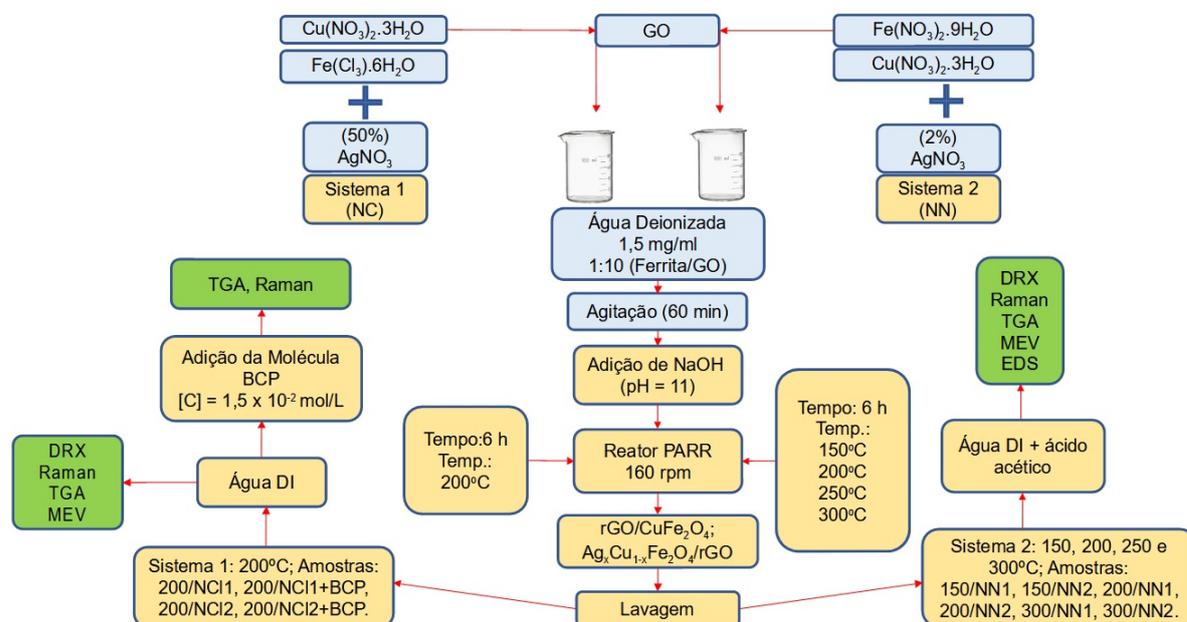


Figura 3.2 – Simbologias das amostras do Sistema 1 e 2 e suas respectivas temperaturas de síntese

Fonte: do Autor

O reator utilizado é da marca PARR, modelo 4577, com sistema de controle PARR Reactor Controller modelo 4848, programado a operar a uma temperatura máxima de 300 °C, acoplado a um sistema de fluxo contínuo de água para controle e resfriamento de temperatura. O produto resultante, de cor preta, foi lavado com água DI e ácido acético, para eliminação dos produtos químicos que não reagiram e não se precipitaram na forma $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ ((8)). Posteriormente foram realizadas 5 lavagens por centrifugação, e, por fim, a secagem em um sistema a vácuo em temperatura ambiente. Após a lavagem do Sistema 1, foi adicionado à solução a molécula de BCP na concentração de 1,5 mol/L em solução de álcool etílico, de acordo com trabalhos realizados por (134).

3.2 CARACTERIZAÇÕES

Com o fim da síntese, o sistema nanocompósito híbrido obtido foi direcionado à etapa de caracterização, a partir da qual tiveram suas propriedades avaliadas por técnicas de caracterizações térmicas, espectroscópicas e de superfície.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As amostras de óxido de grafeno (GO) foram caracterizadas por espectroscopia RAMAN por meio de um equipamento NTEGRA modelo NT-MDT, com laser de comprimento de onda valendo 473 nm, energia de feixe de 20 mW e tempo de radiação 100 mS. Essa análise foi realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

Os espectros Raman do Sistema 1 foram obtidos em geometria de retroespalhamento a temperatura ambiente usando um espectrômetro Raman equipado com um espectrômetro Andor Shamrock com um detector de dispositivo acoplado de carga (CCD) iDus, um laser de 488 nm (2,54 eV), tempo de aquisição de 15 minutos e um sistema óptico. Todas as medições foram realizadas no Laboratório de Interfaces do CBPF.

Já os espectros Raman do Sistema 2 foram obtidos a temperatura ambiente usando um espectrômetro Raman de marca Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, com microscópio confocal Olympus BX41, equipado com um laser de 488 nm (2,54 eV), tempo de aquisição de 10 segundos, ampliação de 1000×, grade de 600 gr/mm e potência de laser em 400 μ W. As medições foram realizadas no Centro de Tecnologia do Exército (CTEx).

3.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para a realização dessa técnica foi utilizado um equipamento TA Instruments, modelo TGA Q-500, com taxa de aquecimento de 10°C/min, variando de 25°C a 800°C e atmosfera de nitrogênio. A análise termogravimétrica do GO foi realizada no Instituto de Macromoléculas (UFRJ), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Os sistemas nanocompósitos foram avaliados no SENAI CETIQT RJ por um instrumento TGA Hitachi modelo STA 7300, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo aquecido de 50°C a 800°C sob uma atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min, com cadinho de platina aberto. O equipamento determinou tanto as curvas de TGA e DTG de todas as amostras.

3.2.3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA - MEV

Para as caracterizações por microscopia eletrônica tanto da amostra de GO quanto do nanocompósito híbrido (rGO/CuFe₂O₄) foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura de modelo Quanta FEG 250 da FEI Company® com 30 kV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (LME-IME). Para a realização das imagens, as amostras foram depositadas em um substrato de silício por meio da técnica de spin coating. As análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foram feitas no Centro de Tecnologia do Exército (CTEx) utilizando um microscópio eletrônico ZEISS EVO 10, com um sistema detector de Micro Análise IXRF EDS 2008.

3.2.3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MEV POR *SPIN COATING*

O preparo das amostras para MEV foi dividido em duas etapas: preparo do substrato de silício e deposição da dispersão contendo os nanocompósitos por meio da técnica spin coating. No que diz respeito ao preparo dos substratos, esses foram submetidos aos seguintes passos: separação e imersão dos substratos em água deionizada e sabão neutro em banho ultrassônico por 10 minutos; lavagem dos substratos com água deionizada; imersão dos substratos em solução de água deionizada, hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio em uma proporção de 5:1:1 por um período de tempo de 10 min; e, por fim, secagem dos substratos em estufa a uma temperatura de 80°C por 10 minutos ((131)).

O processo de deposição spin coating foi realizado utilizando a solução contendo os nanocompósitos híbridos (CuFe₂O₄/rGO). O equipamento empregado para essa segunda etapa foi um *Spin Coater* da marca MIDA SYSTEM CO., LTD, modelo SPIN 1200-D. Os parâmetros para o preparo foram 3000 rpm por 60 segundos. Os gráficos de histograma de tamanho de partículas foram realizados com auxílio do *software Imagej*.

3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O GO foi caracterizado por Difração de Raio X por meio do Difratorômetro *X'Pert MRD PANalytical*, com tubo de raios X operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, e alvo de cobalto com radiação característica K α de comprimento $\lambda = 0,179$ nm. As amostras foram analisadas na forma de pó em modo de varredura $\theta - 2\theta$ acoplados, de 5° a 40°.

As amostras 200/NC11 e 200/NC12 foram avaliados no Centro de Tecnologia do Exército (CTEx) por meio de um difratômetro de raios X de modelo XRD-7000 da *Shimadzu*, operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando alvo de cobre com radiação característica K α de comprimento $\lambda = 0,154$ nm. As amostras foram analisadas na forma de pó em modo de varredura $\theta - 2\theta$, de 5° a 55°, com velocidade de varredura de 0,5 graus/min.

A caracterização das amostras do Sistema 2 foi realizada no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense. O equipamento utilizado foi um difratômetro *Brucker* modelo *D8 Advanced*, operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, também utilizando alvo de cobre com radiação característica K α de comprimento $\lambda = 0,154$ nm. As amostras foram analisadas na forma de pó em modo de varredura $\theta - 2\theta$ acoplados, de 5° a 65°, e velocidade de varredura de 0,5 graus/min.

O refinamento de *Rietveld* foi realizado utilizando o software *HighScore* da *Panalytical*. A ordem adotada para refinamento é: Porém, para o Sistema 2 foram utilizadas todas as 4 fichas CIF para o refinamento do grupo de amostras contendo prata. A ordem adotada para o refinamento é: Correções de deslocamento zero (*zero - shift*

corrections), Fator de escala (*Scale factor*), Célula unitária (*Unit cell*), Variáveis de perfil (*W left*) e Assimetria (*Assimetry*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a seleção dos métodos de processo para síntese dos sistemas nanocompósitos híbridos, foram realizadas as técnicas de caracterização com o objetivo de se avaliar a estrutura física, química e morfológica dos nanomateriais.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO GO

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios X do óxido de grafeno (GO). A partir dos resultados, pode-se observar o surgimento de pico cristalográfico no ângulo de difração 2θ em $10,47^\circ$ para o GO, correspondendo ao plano (002) característico da amostra (96).

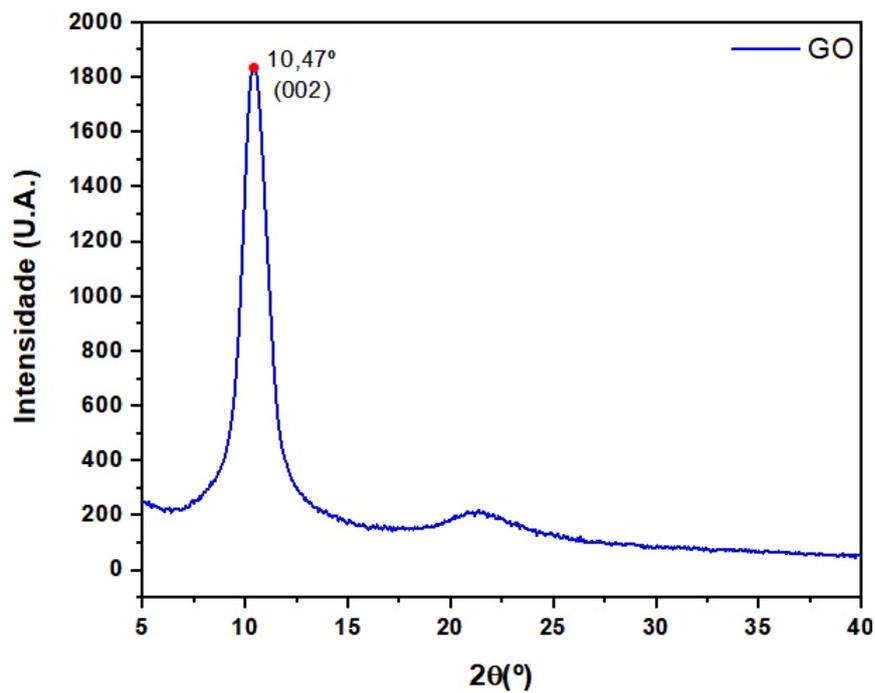


Figura 4.1 – Difratograma de raios X do GO.

Fonte: do Autor

Por meio dos dados obtidos no difratograma, avaliou-se de forma quantitativa as propriedades estruturais do óxido de grafeno. Para mensurar a distância interplanar utilizou-se a Lei de *Bragg* (Eq. 4.1), bem como para determinar o tamanho de cristalito (L_C) aplicou-se a equação de Scherrer (Eq. 4.2) adotando-se como unidade radianos para o valor da largura à meia altura (β). Também se avaliou o número aproximado de camadas (n') que constitui o GO por meio da Eq. 4.3 (Stobinski et al.(105)). Vale salientar que

para a realização dos cálculos se fez uso dos softwares *X'Pert Highscore* e Origin 2018 na determinação dos valores de largura à meia altura.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (4.1)$$

$$L_C = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

$$L_C = (n' - 1)d \quad (4.3)$$

Os dados foram mensurados e reportados na Tabela 4.1. Pode-se observar que o GO apresentou seu pico característico em 2θ igual a $10,47^\circ$ referente ao plano (002), o que é uma consequência de um número de camadas empilhadas uma sobre as outras maior que 1, somado a uma elevada distância interplanar causada pela presença de grupos hidroxilas e oxigenados na superfície do óxido de grafeno (Fu et al.(96);Chen e Yan(128)).

Tabela 4.1 – Propriedades estruturais do GO.

Amostra	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{nm})$	$\beta(\text{rad})$	L_C (nm)	n'
GO	10,47	0,98	0,03	5,65	≈ 7

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS NANOCOMPÓSITOS

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios X no sistema nanocompósito 200/NC11; pode-se observar a presença de dezesseis picos no eixo angular $2\theta(^{\circ})$ e seus respectivos planos e fases. Os picos em $2\theta(^{\circ})$ identificados foram, aproximadamente: 19,4; 24,6; 29,7; 32,1; 32,7; 33,4; 33,5; 34,9; 35,9; 38,4; 41,2; 43,5; 44,6; 46,9; 49,6; e 54,2. A análise qualitativa foi realizada por meio do software *X'pert Highscore Plus*, por meio do qual foram selecionadas 4 fichas JCPDS que permitiram a indexação dos picos identificados, sendo três delas: 01-072-1174, 01-089-5898 e 01-089-8104; correspondendo à fase de ferrita de cobre (sistema tetragonal), óxido de cobre e óxido de ferro. Para a amostra contendo prata (200/NC12) não foram observados picos característicos do óxido de cobre, o que pode estar relacionado a fatores termodinâmicos. Entretanto, foram observados picos correspondentes à fase de prata pura, sendo retirada da análise a ficha 01-089-5898 (CuO) e adicionando a quarta ficha, que corresponde a fase de prata (01-087-0719). O pico em 2θ em $25,1^\circ$ corresponde ao plano (002) do óxido de grafeno reduzido. Na Figura 4.2 pode-se observar o difratograma de raios X dos nanocompósitos híbridos, 200/NC11 e 200/NC12, em que o pico correspondente a cada fase ou microconstituente é representado por um símbolo.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras contendo a ferrita de cobre e ferrita de cobre e prata. Referente à fase CuFe_2O_4 , pode-se observar os planos

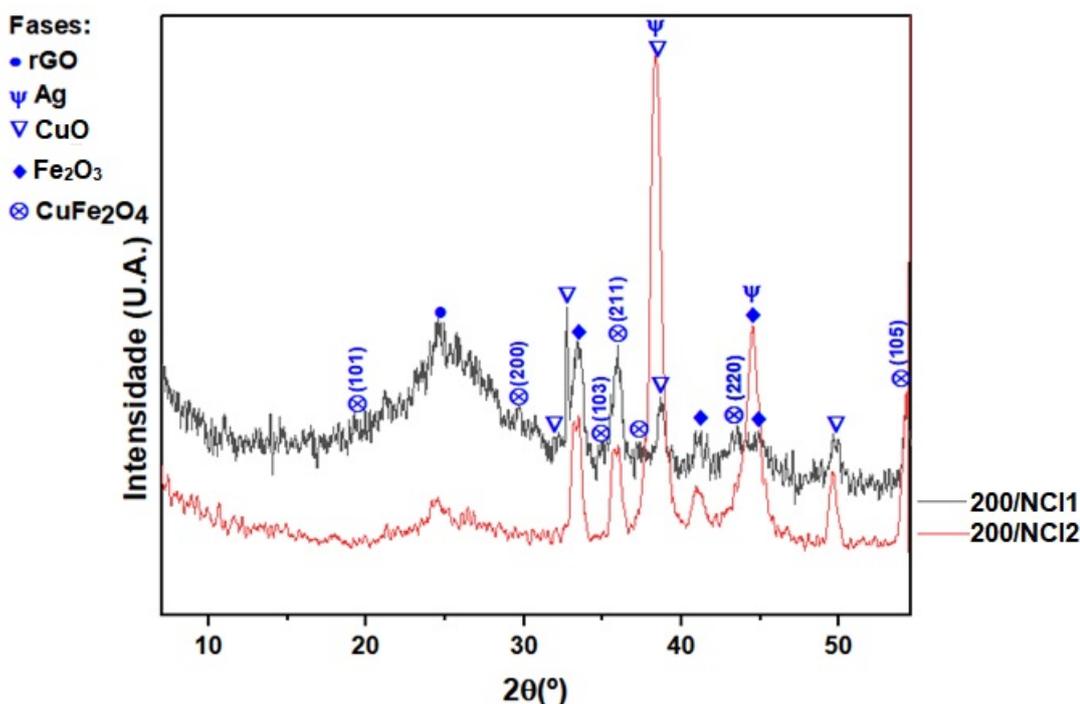


Figura 4.2 – Difratoformas de raios X dos nanocompósitos 200/NC11 e 200/NC12, e os planos da fase ferrita de cobre.

Fonte: do Autor

difratados e suas respectivas reflexões no eixo angular 2θ ($^{\circ}$), aproximadamente: 24,9; 32,9; 35,4; 40,6; 49,2; 53,8; 57,3; 62,1 e 63,8. O refinamento de Rietveld foi conduzido por meio do software *X'pert Highscore Plus*, por meio do qual foram selecionadas 4 fichas JCPDS que permitiram a indexação dos picos de cada fase identificada nos nanocompósitos, sendo elas: 01-072-1174, 01-089-5898 e 01-089-8104, correspondendo respectivamente às fases de ferrita de cobre (sistema tetragonal), óxido de cobre e óxido de ferro. Para o sistema contendo prata foi adicionando a ficha 01-087-0719. O pico em 2θ em $25,1^{\circ}$ corresponde ao plano (002) do óxido de grafeno reduzido. Entre as duas rotas utilizadas para a produção dos nanocompósitos, pode-se observar que a utilizada para o Sistema 2 utilizando solução de sais de nitrato de ferro e nitrato de cobre, apresentou melhor resolução dos picos difratados. Pode-se observar também coerência entre os picos difratados entre cada grupo de amostra, entre aquela contendo ou não prata, conferindo ao sistema uma melhor qualidade no padrão de difração.

Para a realização das análises quantitativas da fase matriz, que no presente trabalho é o rGO, em virtude da maior fração em massa em relação aos demais materiais presentes, do Sistema 1 e do Sistema 2, os difratogramas foram submetidos a deconvolução dos picos (Tabela 4.2) presentes entre o intervalo 2θ ($^{\circ}$) de 24,60 e 25,42 com auxílio do software Origin 2018, permitindo, assim, a mensuração do parâmetro de rede e da largura à meia altura (β). No que se refere a fase de rGO da amostra 200/NC11, a distância interplanar mensurada foi de 0,36 nm, o tamanho de cristalito foi 1,76 nm e o número médio estabelecido de

folhas empilhadas foi 2. Para amostra 200/NC12, a intensidade do pico característico do rGO foi muito baixa, podendo indicar elevado grau de esfoliação ($n' \approx 2$) esfoliação da matriz de rGO. As amostras sintetizadas utilizando apenas nitratos a 200 °C tiveram tamanho de cristalito inferior e número de empilhamento superior às sintetizadas com nitrato e cloreto. Todas as amostras obtiveram um número de empilhamento inferior ao do óxido de grafeno puro ($n' \approx 7$), indicando um contínuo processo de esfoliação duração a redução do óxido de grafeno, simultâneo ao processo de síntese (105). Na Tabela 4.2 estão os valores das propriedades estruturais da matriz, mensuradas a partir dos difratogramas de cada nanocompósito.

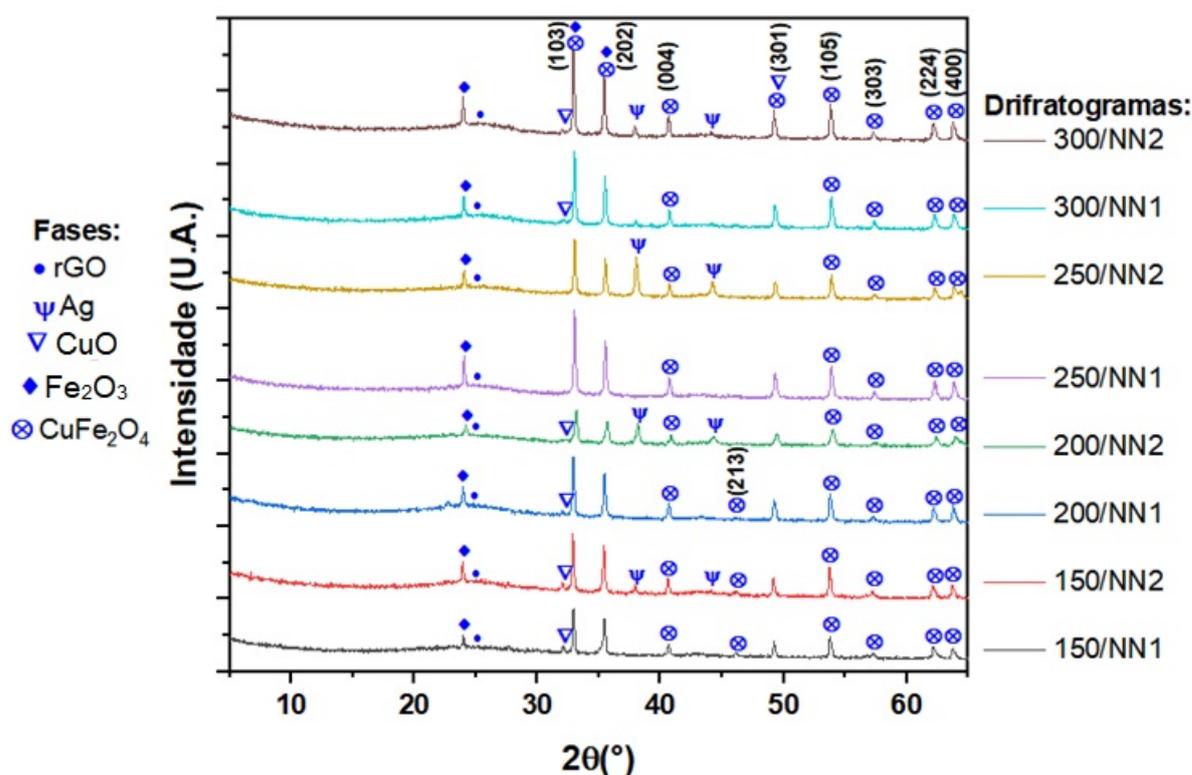


Figura 4.3 – Difratogramas dos nanocompósitos.

Fonte: do Autor

As análises quantitativas da fase CuFe_2O_4 do Sistema 1 e 2 foram realizadas por meio do refinamento de Rietveld, fazendo uso do Software *X'pert Highscore Plus*. As fixas CIF foram selecionadas usando como critério o parâmetro de rede indicado na fixa JCPDS de cada fase indexada. A numeração das fixas escolhidas, foram: 9011012, 1011032 e 1011148, correspondendo respectivamente às fases ferrita de cobre, óxido de cobre e óxido de ferro. Referente à amostra 200/NC12, foi retirada a ficha do óxido de cobre e adicionada a da prata (1100136), pois não foi observado pico referente a difração da fase de óxido de cobre. Porém, para o Sistema 2 foram utilizadas todas as 4 fichas CIF para o refinamento do grupo de amostras contendo prata. Na Tabela 4.3 4.3 estão os valores de tamanho de cristalino, distância interplanar, parâmetros de rede, volume da célula

Tabela 4.2 – Propriedades estruturais da matriz rGO dos nanocompósitos.

Amostra	2θ (°)	$d(\text{nm})$	β (rad)	L_C (nm)	n'
150/NN1	24,51	0,36	0,14	1,03	≈ 4
150/NN2	25,15	0,35	0,14	1,08	≈ 4
200/NN1	24,90	0,36	0,12	1,18	≈ 4
200/NN2	24,77	0,36	0,11	1,27	≈ 5
200/NCl1	25,10	0,36	0,07	1,76	≈ 2
200/NCl2	24,94	0,36	0,06	2,53	≈ 8
250/NN1	24,90	0,36	0,11	1,27	≈ 5
250/NN2	24,75	0,36	0,11	1,27	≈ 5
300/NN1	25,42	0,35	0,10	1,37	≈ 5
300/NN2	25,15	0,35	0,08	1,68	≈ 6

unitária, microtensão e massa específica da fase ferrita. Tanto o tamanho de cristalito e a microtensão foram mensurados através do método de Williamson-Hall (135), enquanto as outras propriedades foram determinadas por meio do refinamento de *Rietveld*. Os gráficos referentes ao método de Williamson-Hall de todos os sistemas estão ilustrados na Figuras A.1 e Figura A.2 do Anexo A.

Tabela 4.3 – Valores de tamanho de cristalito (L_C), distância interplanar (d), parâmetros de rede (a e c), volume de célula unitária (v), microtensão (ε) e massa específica (g/cm^3) da fase ferrita, calculados por refinamento de *Rietveld* e pelo método de Williamson-Hall.

Amostra	L_C (Å)	a (Å)	c (Å)	v (Å ³)	ε (10 ⁻³)	ρ (g/cm ³)
150/NN1	29,06	5,81	8,86	299,01	0,48	5,31
150/NN2	28,13	5,78	9,04	302,79	11,90	5,25
200/NN1	29,89	5,77	9,03	301,55	0,49	5,27
200/NN2	21,37	5,97	8,85	314,77	0,59	5,05
200/NCl1	12,18	5,71	8,73	284,30	1,12	5,59
200/NCl2	14,81	5,80	8,73	293,68	12,30	5,41
250/NN1	29,30	5,79	9,04	302,69	0,52	5,25
250/NN2	32,65	5,82	9,09	307,90	0,46	5,16
300/NN1	29,99	5,80	8,81	296,96	0,51	5,35
300/NN2	31,42	5,79	9,04	303,01	0,48	5,24

No que diz respeito as propriedades estruturais das amostras sintetizadas a 200°C do Sistema 1 e 2, nota-se nos grupos contendo prata alterações nos seus parâmetros de rede. As amostras 200/NCl2 e 200/NN2 tiveram um aumento no volume da célula unitária em 4,4% e 3,29%, respectivamente, comparado às suas amostras sem prata (200/NCl1 e 200/NN1). Para as amostras sem prata, os valores dos parâmetros de rede foram condizentes com a literatura (132). Para aquelas amostras em que foram adicionados os íons de prata durante a síntese (200/NCl2, 150/NN2, 200/NN2, 250/NN2 e 300/NN2), foi observado também uma redução na massa específica, bem como o aumento do volume da célula unitária em relação às amostras sem prata. A possível causa para o aumento no volume

da célula unitária pode estar relacionada a introdução de íons de prata na estrutura da ferrita de cobre, em virtude do maior raio iônico da prata em relação ao cobre (0,126 nm e 0,096 nm, respectivamente). As outras fases (Fe_2O_3 e CuO) presentes não interferiram nos parâmetros de célula unitária da fase ferrita, uma vez que os valores de a e c para as amostras 150/NN1, 200/NN1, 200/NC11, 250/NN1 e 300/NN1 são coerentes com a literatura e a ficha JCPDS (100).

Referente à quantificação de fase, na Tabela 4.4 estão apresentados os valores para cada nanocompósito. Comparando as amostras 200/NN1 e 200/NC11, foi observado um elevado percentual de ferrita de cobre (62,0%) para a amostra 200/NN1, indicando que a utilização de dois tipos de sais precursores (nitrato e cloreto), como na amostra 200/NC11, com 50,8% de ferrita de cobre, pode favorecer a formação de outras fases (Fe_2O_3 e CuO), previstas como subprodutos na produção de ferritas. Para as amostras contendo prata, o Sistema 1 superou o Sistema 2 na maior quantidade formada de fase de prata pura (65%, para 200/NC12) o que pode estar relacionado ao elevado percentual de nitrato de prata adicionado à estequiometria de síntese, que foi 50% em relação à massa total de nitratos de prata e de cobre.

Tabela 4.4 – Percentual de fase presente em cada sistema e o valor de prata (x) em porcentagem na fórmula da ferrita de cobre e prata ($\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Amostra	Percentual de Fase (%)				Prata na Estrutura	
	CuFe_2O_4	Fe_2O_3	CuO	Ag	x (%)	Formula Final
150/NN1	48,7	30,2	21,1	-		
150/NN2	60,9	18,7	14,1	60,4	1,13	$\text{Ag}_{0,011}\text{Cu}_{0,989}\text{Fe}_2\text{O}_4$
200/NN1	62,0	20,7	17,2	-		
200/NN2	51,5	15,7	8,8	24,0	4,18	$\text{Ag}_{0,042}\text{Cu}_{0,958}\text{Fe}_2\text{O}_4$
200/NC11	50,8	24,6	22,9	-		
200/NC12	20,8	13,8	-	65,5	3,22	$\text{Ag}_{0,032}\text{Cu}_{0,968}\text{Fe}_2\text{O}_4$
250/NN1	67,5	14,6	17,9	-		
250/NN2	42,1	16,3	14,8	26,7	1,71	$\text{Ag}_{0,017}\text{Cu}_{0,983}\text{Fe}_2\text{O}_4$
300/NN1	74,0	6,5	19,5	-		
300/NN2	58,6	25,0	11,9	4,5	2,06	$\text{Ag}_{0,021}\text{Cu}_{0,979}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Foi realizado uma estimativa do percentual atômico de prata ($x\%$) dentro da estrutura cristalina da ferrita de cobre-prata (Tabela 4.4) a partir da variação nos valores de parâmetro estruturais. Os valores dos parâmetros de rede ($a = b$ e c) encontrados foram ligeiramente diferentes aos das ferrita de cobre sem o íon de prata, sendo então calculada a diferença e seu percentual, que por sua vez chegou a valores próximos aos valores utilizados pela literatura, como indicado na coluna $x(\%)$ da Tabela 4.4. O valor estimado corresponde a possível fração em número de átomos de prata que poderia preencher o valor excedente de volume para as amostras com o íon de prata, sendo que os cálculos para obtenção destes valores estão indicados na Figura C.1, presente no Anexo C ((133),(100)). Porém, existem

outros métodos mais precisos para determinação do percentual de um íon inserido em uma estrutura cristalina, como é o caso da equação de Vegard ((136),(137),(138)).

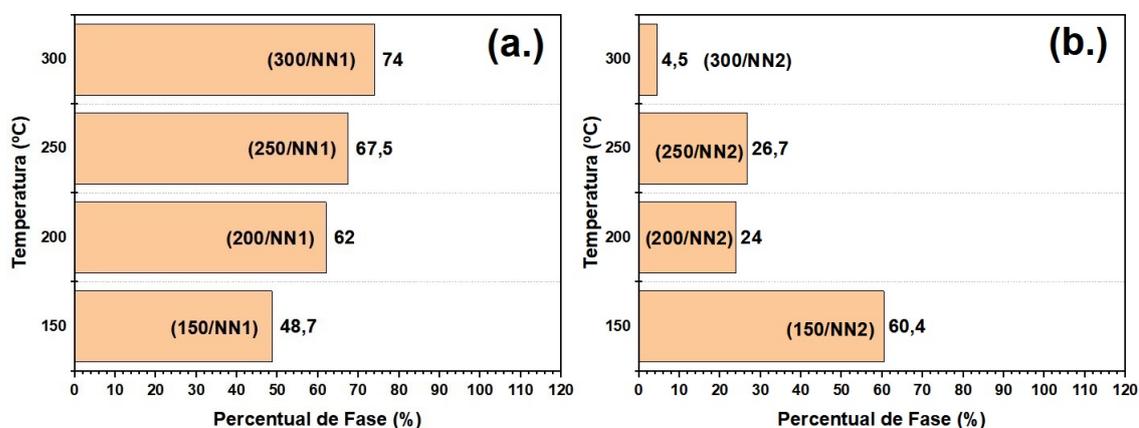


Figura 4.4 – Variação do percentual de fase: (a.) CuFe₂O₄; e (b.) Ag em função da temperatura para o Sistema 2.

Fonte: do Autor

No que se refere ao percentual de fase nas amostras do Sistema 2, foi constatado que o aumento da temperatura de síntese favorece o aumento no percentual de CuFe₂O₄, como pode ser observado seu aumento de 48,7% (150/NN1) para 74,0% (300/NN1). Com o aumento da temperatura de síntese também foi percebido a redução na parcela de prata pura para esse mesmo grupo de amostra do Sistema 2, tendo em vista que houve um decréscimo no valor partindo de 60,4% (150/NN2) para 4,5 (300/NN2) ((139);(140)). Na Figura 4.4. pode ser observado a variação do percentual de fase em função da temperatura.

A formação de outros componentes pode estar diretamente relacionada com a afinidade eletrostática dos íons metálicos com as diferentes espécies químicas oxigenadas presentes na superfície do óxido de grafeno (Figura 4.5) (141). Outro fator de influência é a distribuição e o distanciamento entre os íons posicionados nas folhas do grafeno, que pode ser explicado pela própria proporção entre os sais precursores e óxido de grafeno no momento da síntese, em que se introduziram 10 partes de matriz GO para 1 parte de nanopartícula, em massa (97). A Figura 4.5 esquematiza a afinidade e distribuição dos íons metálicos sobre o óxido de grafeno.

Para o cálculo do coeficiente de textura (C_i) e grau de orientação preferencial (σ), foram utilizadas as intensidades da ficha JCPDS 01-072-1174. Comparando as amostras sintetizadas a 200 °C do Sistema 1 e 2, nota-se o aumento da textura quando adicionado a prata, porém os planos de crescimento de maior intensidade de difração diferem, (004) para 200/NN2 e (103) para 200/NC12. As amostras sintetizadas a 250 e 300°C apresentaram baixa textura, e este comportamento é esperado pois o tratamento térmico tende a aliviar as tensões da estrutura, favorecendo um crescimento mais aleatório. Também se observa que o plano de crescimento preferencial para o Sistema 2 são os mesmos que os das

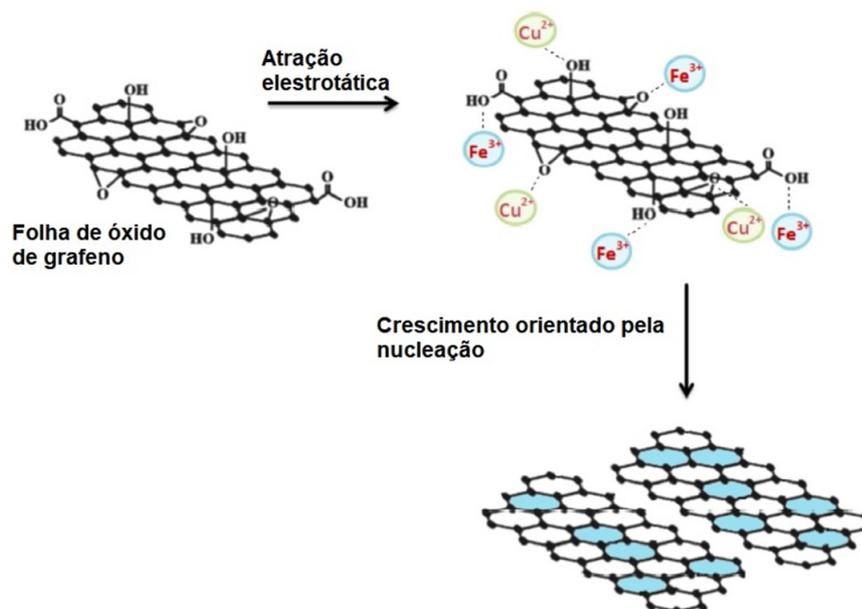


Figura 4.5 – Esquema de afinidade eletrostática e distribuição dos íons sobre o óxido de grafeno.

Fonte: Adaptado de: Shahnava, Woi e Alias(97)

amostras produzidas a 250 °C e 300 °C, sendo (103). Logo, a variação de precursores não causa interferência no crescimento dos planos cristalográficos.

Tabela 4.5 – Coeficientes de textura (C_i) dos planos (hkl) de maior intensidade de difração e grau de orientação preferencial (σ) das amostras dos nanocompósitos.

Amostra	2θ	C_i	(hkl)	σ
150/NN1	35,60	1,92	(211)	0,86
150/NN2	39,23	2,14	(004)	0,62
200/NN1	39,26	1,61	(004)	0,58
200/NN2	40,70	3,24	(004)	1,10
200/NCl1	33,75	1,01	(103)	0,27
200/NCl2	34,27	2,56	(103)	0,82
250/NN1	32,98	2,18	(103)	0,61
250/NN2	33,03	1,15	(103)	0,07
300/NN1	33,79	1,35	(103)	0,5
300/NN2	32,93	1,36	(103)	0,39

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.2.1 ESPECTRO RAMAN DO GO

Na Figura 4.6, é apresentada a curva de espectroscopia Raman do óxido de grafeno (GO). Pode-se observar no gráfico bandas em 1361 e 1590 cm^{-1} , correspondendo às bandas D e G, respectivamente. Observa-se também a presença de duas bandas em 2724 e 2947

cm^{-1} , que representam as bandas 2D (ou G') e D+G, respectivamente. Por meio do software Origin 2018 calculou-se a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), que é igual a 0,93.

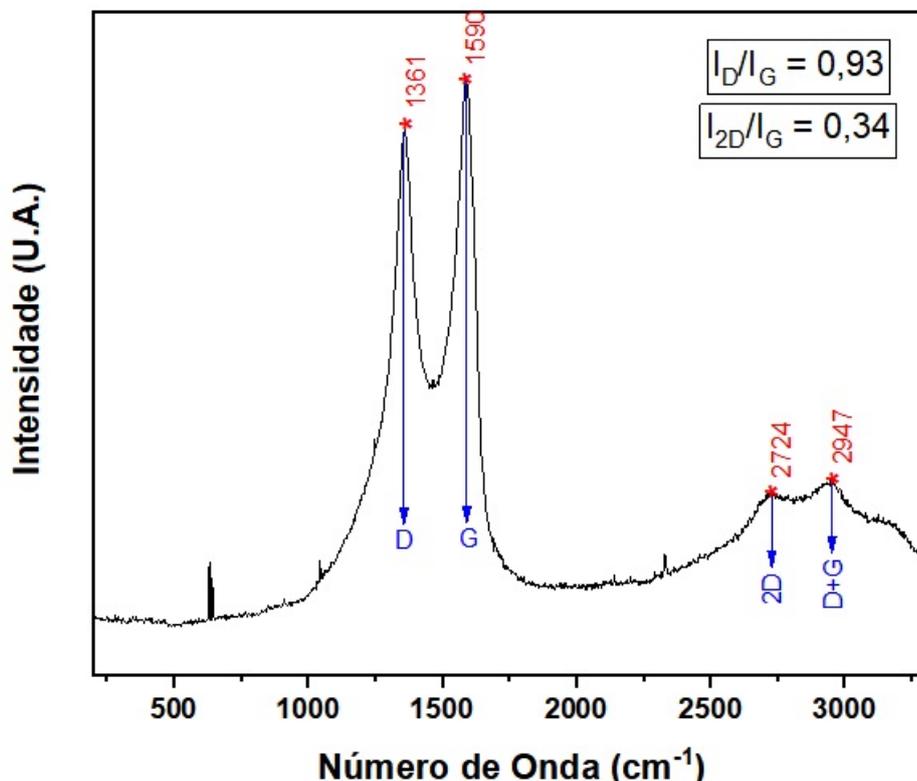


Figura 4.6 – Espectro Raman do óxido de grafeno (GO) utilizado neste trabalho.

Fonte: do Autor

A banda D (1361 cm^{-1}) diz respeito aos defeitos ocasionados pelos grupos funcionais no óxido de grafeno, enquanto que a banda G (1590 cm^{-1}) está relacionada com as vibrações dos átomos de carbono hibridizados sp^2 (142). O surgimento da banda D+G (2947 cm^{-1}) sugere a restauração ou presença da rede gráfitica, enquanto que a banda 2D possibilita a determinação do grau de empilhamento das folhas de GO. No que se refere a relação de intensidade D para G, seu valor foi de 0,93, inferior a 1 ($I_D/I_G < 1$). Quando o valor desta razão é inferior a 1, o óxido de grafeno reduzido contém estados de ligações C-O aumentadas através do plano basal. Valores de razão I_{2D}/I_G próximos de 0,3 sugerem melhor condução de elétrons e tamanho do cluster sp^2 ampliado ((143),(144),(145)).

Por meio da razão de intensidades também pode-se determinar a densidade de defeitos pontuais (n_D), tamanho de cristalito (L_A) e distância média entre defeitos pontuais (L_D) do plano basal do grafeno, como pode-se observar nas equações 4.4, 4.5 e 4.6 (Saini et al.(146);Beams, Cançado e Novotny(147)):

$$L_C = \frac{2,4 \cdot 10^{22}}{\lambda^4} \cdot \frac{I_D}{I_G} \quad (4.4)$$

$$L_C = 2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 \frac{I_D}{I_G} \quad (4.5)$$

$$L_C = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda^4 \frac{I_D}{I_G} \quad (4.6)$$

em que λ (nm) é o comprimento de onda (473 nm) do mesmo feixe de excitação utilizado no espectrômetro Raman. O cálculo da densidade de defeitos pontuais (n_D) foi realizado de acordo com a Eq. 4.4, tendo a razão de intensidades $I_D/I_G=0,93$, o valor de n_D é $4,44 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Os valores de tamanho de cristalito L_A e a distância média entre defeitos L_D em que o λ também representa o comprimento de onda em nanômetros foram, 12,96 nm e 96,88. Esta propriedade pertencente a classe de defeitos unidimensionais representados pelas bordas de cristalitos, chamada de relação *Tuinstra e Koenig* (TK), que pode ser entendida em termos de um modelo geométrico simples, considerando cristalitos de formato quadrado com lados medindo L_A . O tamanho esperado para L_A deve ser maior ou igual a 10 nm, usando qualquer fonte de laser na faixa do visível. Sendo assim, o valor de 12,96 nm está dentro do intervalo de aceitação para o material analisado (147). A Figura 4.7 apresenta os espectros Raman dos nanocompósitos do Sistema 1, onde pode-se observar a predominância de bandas correspondentes à estrutura do óxido de grafeno reduzido em 1379, 1626, 2743 e 2960 cm^{-1} , retratando respectivamente às bandas D, G, 2D e G+D. Não foi observado deslocamento significativo referentes aos números de ondas (cm^{-1}) de cada pico característicos às bandas citadas. No que se refere às razões de intensidades das bandas D e G, também não foram observadas variações consideráveis.

No que se refere às razões de intensidades I_D/I_G de cada amostra, apenas o sistema 200/NC11+BCP apresentou valor superior aos das outras, o que implicou em maior valor de densidade de defeitos por unidade de área (n_D), redução da distância entre defeitos distância entre defeitos (L_D) e tamanho de cristalito (L_A), como observado na Tabela 4.6. Comparando os valores de tamanho de cristalito, nota-se que o valor da amostra 200/NC11, mensurado por DRX, é significativamente inferior ao conferido através do Raman; 1,76 nm e 12,96 nm, respectivamente. A razão da diferença entre estes valores diz respeito à direção analisada por cada uma das técnicas, enquanto que em Raman (L_A) a direção a analisada, em difração de raios X o cálculo do tamanho de cristalito é feito na direção c Cancado et al.(148).

Na Figura 4.8 estão iustradas as bandas e os possíveis picos relacionados a presença do BCP na estrutura dos nanocompósitos do Sistema 1. Os picos em 460 cm^{-1} e 643 cm^{-1} podem ser relativos à presença do BCP, e a sua baixa intensidade pode estar relacionada a baixa concentração no sistema. Os picos característicos ao BCP localizados em 1638 e 1673 cm^{-1} referentes às vibrações do grupo C=CH₂ e C=CH não podem ser observados,

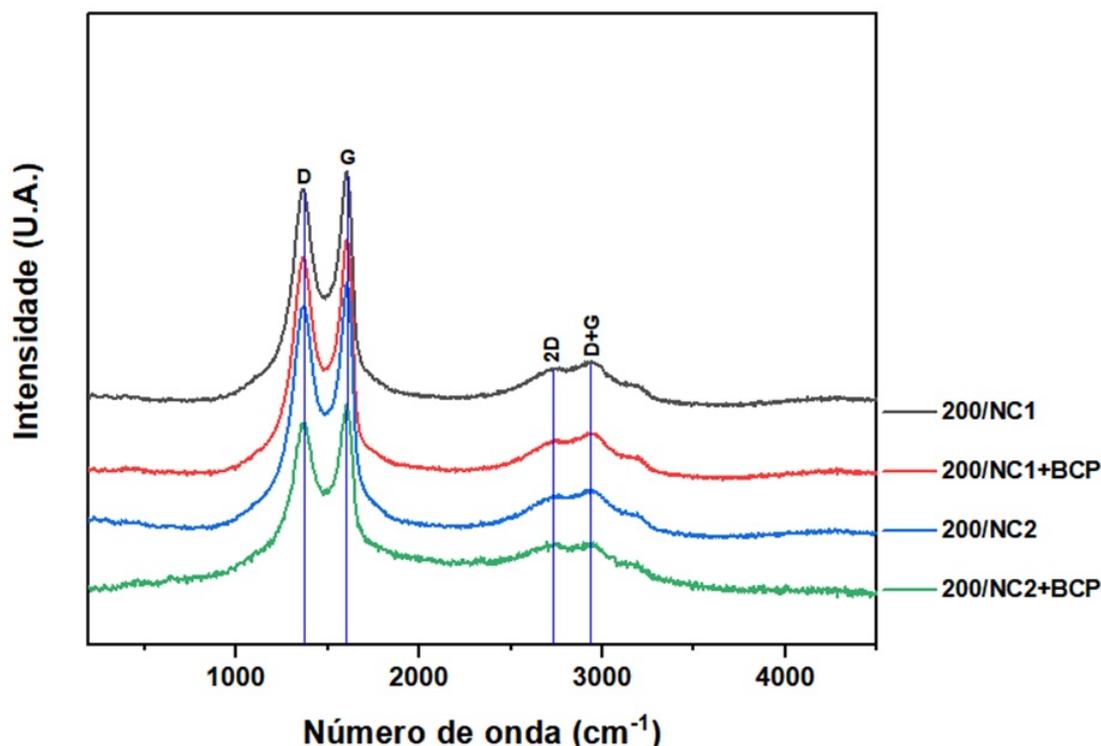


Figura 4.7 – Espectro Raman do Sistema 1.

Fonte: do Autor

Tabela 4.6 – Valores de razão de intensidade, defeitos por unidade de área (n_D), redução da distância entre defeitos (L_D), e tamanho de cristalito (L_A) para o Sistema 1.

Amostra	Parâmetros do Sistema 1			
	200/NC11	200/NC11+BCP	200/NC12	200/NC12+BCP
I_D/I_G	0,94	0,97	0,94	0,94
I_{2D}/I_G	0,30	0,69	0,54	0,54
n_D (cm^{-2})	$3,98 \times 10^{11}$	$4,11 \times 10^{11}$	$3,98 \times 10^{11}$	$3,98 \times 10^{11}$
L_A (nm)	14,48	14,03	14,48	14,48
L_D (nm)	108	105	108	108

tendo em vista que nesta faixa as reflexões referentes à carbonila do rGO cobriram os espectros do BCP (149).

Segundo estudos de caracterização do GO e rGO por Raman desenvolvidos por (104), são relatados dois estágios de energia da banda D e G para identificação de níveis de intensidade de presença de grupos oxigenados no grafeno. O estágio I é o regime de defeito em que os filmes de grafeno reduzidos estão em conformidade com a relação TK, aumentando de forma constante a razão I_D/I_G , com incorporação de -O-. No entanto, em virtude da concentração de -O- torna-se tão alta que a própria estrutura do grafeno começa a entrar em colapso, a razão I_D/I_G começa a diminuir novamente de 1 para 0, destacando o Estágio II. Em densidades de energia ainda mais altas, a razão I_D/I_G fica <1 , pois os

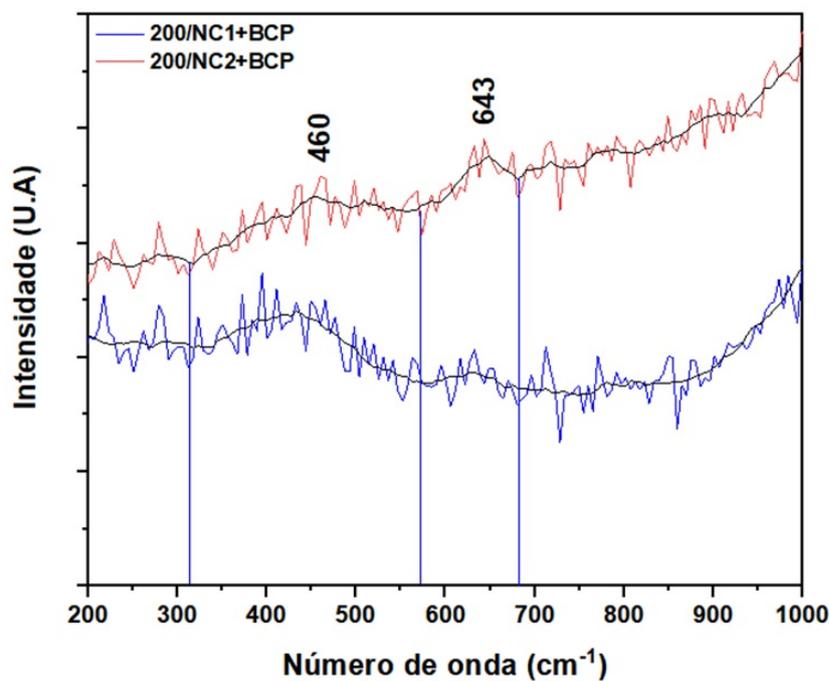


Figura 4.8 – Espectros relacionados ao BCP.

Fonte: do Autor

filmes contêm estados de ligação C-O aumentados ao longo do plano basal (Estágio II). Sendo assim, o valor da razão I_D/I_G próximo de 1 indica redução no estado de ligação C-O, possivelmente ocasionado pela remoção de grupos oxigenados e corroborando o processo de redução do óxido de grafeno (Tabela 4.7). A Tabela 4.7 indica os valores de defeitos por unidade de área (n_D), distância média entre defeitos pontuais (L_D), e tamanho de cristalito (L_A). A Figura 4.9 ilustra os espectros de todas as amostras.

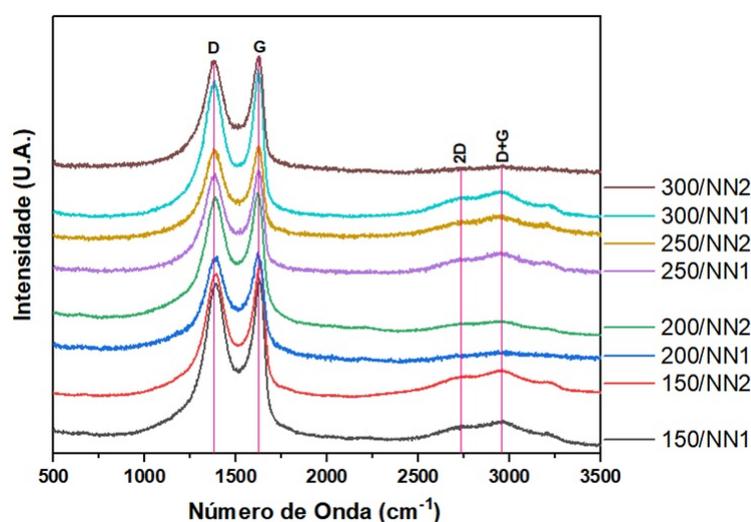


Figura 4.9 – Espectro Raman do Sistema 2.

Fonte: do Autor

No que diz respeito a razão I_{2D}/I_G , pode ser observado um aumento crescente

Tabela 4.7 – Valores de razão de intensidade, defeitos por unidade de área (n_D), redução da distância entre defeitos (L_D), e tamanho de cristalito (L_A) para o Sistema 1.

	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	n_D (cm^{-2})	L_A (nm)	L_D (nm)
150/NN1	0,96	0,09	$4,06 \times 10^{11}$	14,18	106,34
150/NN2	0,94	0,36	$3,98 \times 10^{11}$	14,48	108,60
200/NN1	0,97	0,45	$4,10 \times 10^{11}$	14,03	105,24
200/NN2	0,98	0,47	$4,14 \times 10^{11}$	13,89	104,17
250/NN1	0,99	0,67	$4,19 \times 10^{11}$	13,75	103,11
250/NN2	0,99	0,75	$4,19 \times 10^{11}$	13,75	103,11
300/NN1	0,97	0,65	$4,10 \times 10^{11}$	14,03	105,24
300/NN2	0,99	0,71	$4,19 \times 10^{11}$	13,75	103,11

vinculado com o aumento da temperatura de síntese. Segundo (150), a banda 2D é a segunda ordem da banda D, às vezes chamada de sobretom da banda D. É o resultado de um processo vibracional de rede de dois fônons, mas, ao contrário da banda D, não precisa ser ativado pela proximidade de um defeito. Como resultado, a banda 2D é sempre uma banda forte no grafeno, mesmo quando não há banda D presente. Esta banda também é usada para determinar a espessura da camada de grafeno. Em contraste com o método de posição da banda G, o método da banda 2D depende não apenas da posição da banda, mas também do formato da banda. Logo, pela forma das bandas e suas intensidades, existe uma alternância entre o óxido de grafeno reduzido organizado em um empilhamento entre três camadas e multicamadas (Figura 4.10) (150). A Figura 4.10 apresenta os 4 tipos de espectros Raman que o grafeno pode apresentar de acordo com a quantidade de camadas que apresenta.

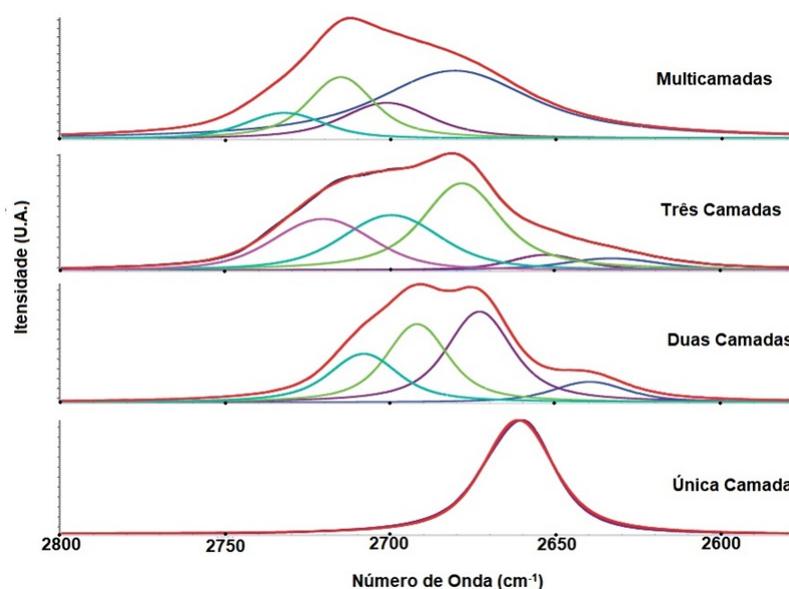


Figura 4.10 – Forma e intensidade Espectros na banda 2D do grafeno.

Fonte: Adaptado de Wall(150)

Comparando os valores de número de camadas (n') obtidos por DRX (Tabela 4.2), observa-se maior crescimento do empilhamento de camadas com o aumento da temperatura de síntese, da mesma forma como também é notado o aumento da razão I_{2D}/I_G , em virtude da temperatura. Porém, pode-se observar diferentes valores para tamanho de cristalito entre as duas técnicas ligado a diferentes direções de análise. Na técnica Raman, os valores para LA estão dentro dos padrões aceitáveis pela a relação TK, enquanto que para o DRX, os valores de L_C crescem de acordo com a temperatura de síntese. A diferença de tamanho de cristalito entre L_A e L_C está relacionada à consideração de diferentes direções a e c (148).

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

Na Figura 4.11, podem-se observar as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e 1ª Derivada (DTG) do GO. A análise identifica três eventos térmicos que estão associados à perda de água, a degradação de grupos funcionais na superfície do GO e ao processo de descarbonetação que pode gerar formação de CO e CO_2 como subproduto.

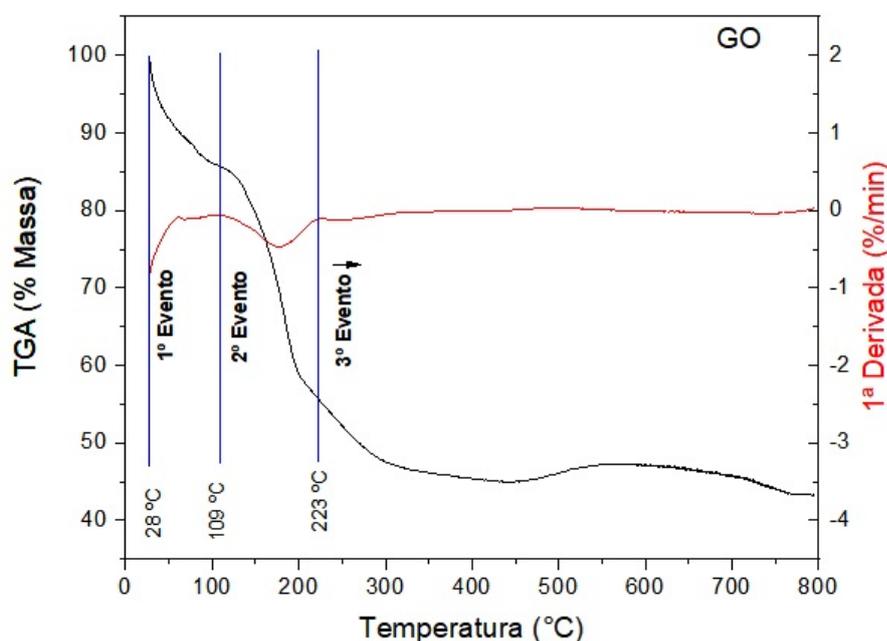


Figura 4.11 – Curvas de TGA e DTG do GO.

Fonte: do Autor

A curva termogravimétrica do óxido de grafeno apresentou maior taxa de degradação na temperatura ambiente até a temperatura de cerca de 450°C. O primeiro evento equivale a perda de água do grafeno, sendo que essa etapa ocorre entre a faixa de temperatura de 28°C a 109°C e corresponde a um percentual de massa perdida em $\approx 14,3\%$. O segundo evento inicia-se em 109°C e termina em 223°C com perda de massa próximo de 30,57%, equivalendo a remoção dos grupos oxigenados como hidroxilas, carboxilas e epoxilas

((151),(152)). O terceiro e último evento trata-se do processo de combustão da estrutura de carbono, o qual teve início a uma temperatura de 223°C. Essa etapa é marcada pela formação de alguns subprodutos originado no processo de degradação térmica do carbono que, obviamente, dependerão da atmosfera presente no ensaio. Como a análise foi realizada em atmosfera oxidante e o GO apresenta grupos epóxis, hidroxilas e carbonilas na sua estrutura, espera-se que o evento de degradação térmica implique na formação de dióxido de carbono e monóxido de carbono, em processos endotérmico e exotérmico, respectivamente. A perda de massa apresentada nessa etapa foi 10,7% ((153),(154)).

4.3.1 TGA DO SISTEMA 1

Referente à degradação térmica do sistema 200/NC11, o primeiro evento que ocorre em temperaturas entre 30°C e 184,4°C, apresenta velocidade máxima de reação à 56,2°C. Esse evento deve-se principalmente a eliminação de água do nanocompósito em cerca de 6,1%. A segunda etapa no processo de degradação térmica surge entre 180,4°C e 372,5°C, neste processo ocorre a remoção de grupos oxigenados e hidroxilas da superfície da ferrita de cobre e da matriz de rGO. A temperatura de velocidade máxima de reação para esta fase é 284,3°C e o percentual de massa degradada é de aproximadamente 19,0% ((126)). No que diz respeito ao terceiro evento, seu início ocorre a 372,5°C e término a 540,3°C, com a eliminação de $\approx 32,1\%$ em massa. Esse evento está ligado à possível combustão do esqueleto de carbono do rGO e à redução da estrutura CuFe_2O_4 em Fe_3O_4 ((155),(39)). Os eventos que ocorrem após essa etapa podem estar relacionados à degradação de impurezas na amostra, situada no quarto evento. Na Tabela 4.8 estão ilustrados os valores de perda de massa e o número de eventos termogravimétricos dos nanocompósitos 200/NC11 e 200/NC11+BCP. Na Figura ?? estão ilustradas as curvas de termogravimetria do sistema 200/NC11.

Tabela 4.8 – Eventos termogravimétricos dos nanocompósitos.

200/NC11				200/NC11+CBP		
N°	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)
1	30,0	180,4	6,1	30	102,5	3,3
2	180,4	372,5	19,0	102,5	192,6	12,1
3	372,5	540,3	32,1	192,6	489,4	36,9
4	540,3	673,4	52,4	521,7	610,5	65,1

T_i – Temperatura inicial do evento térmico;
T_f – Temperatura final do evento térmico;
Δ m (%) – Variação de massa referente a T_v.

Na Figura 4.12 está ilustradas as curvas termogravimétricas para o sistema 200/NC11+BCP. Foram observados 4 eventos térmicos que ocorreram as temperaturas indicadas na Tabela 4.10. O primeiro evento trata-se da evaporação de água, seu início ocorre a 30,0°C e finalizado a 102,5°C, a velocidade máxima de reação acontece a

50,5°C. O segundo evento se inicia em 102,5°C, sendo finalizado a temperatura de 192,6°C; em parte corresponde a remoção de umidade, porém nessa etapa se inicia a remoção de compostos importantes na estrutura do nanocompósito. A partir da temperatura de 161,8°C a curva de DTG sofre uma pequena redução e, então, surge um pico com velocidade máxima de reação a 365,3°C. A elevada intensidade em perda de massa neste evento deve-se possivelmente a evaporação do BCP e a remoção de grupos hidroxilas e oxigenados. O fato de algumas temperaturas de degradação estarem deslocadas para a direita no sistema contendo a molécula pode estar indicando que a massa da amostra analisada é consideravelmente superior a massa analisada do sistema 200/NC11.

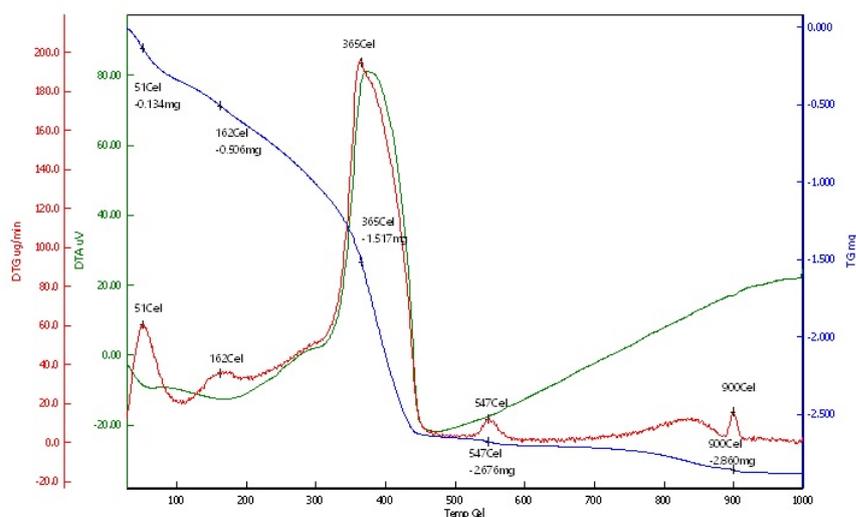


Figura 4.12 – Curvas de TGA, DTG e DTA do sistema 200/NC11+BCP.

Fonte: do Autor

Na Figura 4.13 está presente a curva de TGA e DTG do sistema 200/NC12, onde pode ser observada presença de quatro eventos térmicos. O primeiro evento trata-se da remoção de umidade da amostra, enquanto que o segundo refere-se à remoção dos grupos oxigenados presentes na superfície da matriz. O quarto evento, que ocorre entre 636,3°C e 782,2°C, pode estar relacionado a estabilização da fase de prata na estrutura do nanocompósito. Porém, outros eventos ocorrem nessa mesma faixa de temperatura, como a transição da estrutura ferrita de cobre e a degradação da estrutura de carbono do grafeno. Na Tabela 4.9 estão os valores quantitativos de cada evento térmico da amostra 200/NC12.

4.3.2 TGA DO SISTEMA 2

Para os nanocompósitos, todas as amostras apresentaram 2 eventos térmicos que estão nas faixas de temperaturas entre 26,0°C a 183,3°C, e 113,9°C a 435,0°C. Na tabela 4.10 estão os dados referentes às curvas termogravimétricas dos nanocompósitos.

Tabela 4.9 – Eventos termogravimétricos dos nanocompósito 200/NC12.

200/NC12				
N°	T_i (°C)	T_f (°C)	T_v (°C)	Δm (%)
1	38,6	159,3	87,6	6,1
2	159,3	374,3	223,5	7,6
3	374,3	636,3	527,5	5,6
4	636,3	782,1	712,9	9,4

Ti – Temperatura inicial do evento térmico;
Tf – Temperatura final do evento térmico;
T1 – Temperatura de velocidade máxima de reação;
 Δm (%) – Variação de massa referente a Tv.

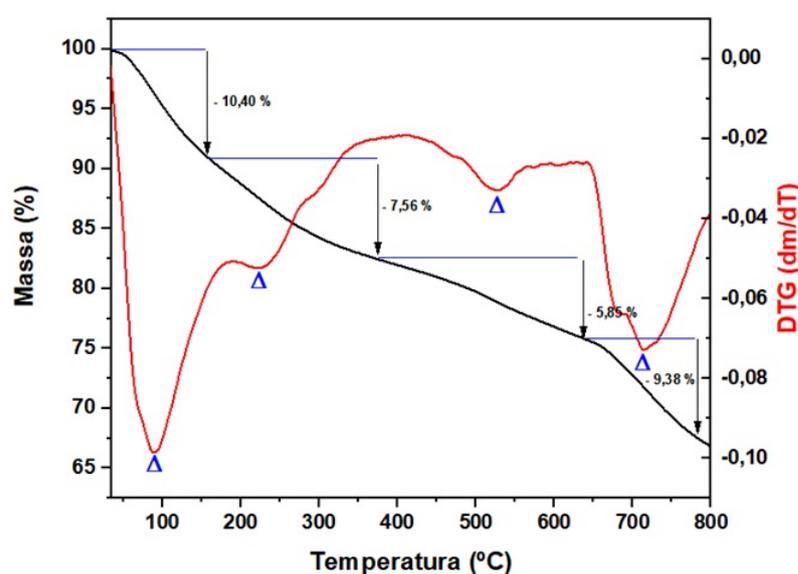


Figura 4.13 – Curvas de TGA e DTG do sistema 200/NC12.

Fonte: do Autor

Referente à degradação térmica do sistema sintetizado a 150°C, tanto para a amostra 150/NN1 (Figura 4.14.b) quanto para a 150/NN2 (Figura 4.14.a) tem como o primeiro evento a eliminação de água do sistema, subtraindo 9,6 e 17,1% em massa, respectivamente. Porém, enquanto que para o sistema sem a prata o mesmo evento se encerra a 137,5°C, para a amostra 150/NN2 o seu término se dá a 154°C. Referente ao segundo evento térmico, a mostra 150/NN1 tem seu início em 137,5°C e término a 343,8°C, correspondendo a uma perda de massa em 63,6%, enquanto que o sistema 150/NN2 tem seu segundo evento iniciado a 183,3°C e se encerramento a 424,9°C com perda de massa 71,0%. Na Figura 4.16 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG do sistema sintetizado a 150°C.

Para os sistemas produzidos a 200°C, as amostras 200/NN1 (Figura 4.15.a) e 200/NN2 (Figura 4.15.b) também tiveram como primeiro evento a eliminação de água, subtraindo 18,6 e 13,8% em massa, respectivamente. Porém, enquanto que para o sistema

Tabela 4.10 – Eventos térmicos dos nanocompósitos do Sistema 2.

150/NN1		
No. ET	Ti - Tf (°C)	Δm (%)
1	26,0 – 137,5	- 9,6
2	137,5 – 343,8	- 63,6
150/NN2		
1	26,0 – 154,5	- 17,1
2	154,5 – 424,9	- 71,0
200/NN1		
1	26,0 – 178,7	- 18,6
2	178,7 – 401,9	- 57,8
200/NN2		
1	26,0 – 183,3	- 13,8
2	183,3 – 435,0	- 60,5
250/NN1		
1	26,0 – 113,9	- 16,7
2	113,9 – 391,4	- 62,4
250/NN2		
1	26,0 – 174,1	- 16,4
2	174,1 – 431,3	- 56,7
300/NN1		
1	26,0 – 167,5	- 7,4
2	167,5 – 429,5	- 62,22
300/NN2		
1	26,6 – 177,8	- 18,1
2	177,8 – 422,3	- 55,0

No. ET – Número do evento térmico.

T_i – Temperatura inicial do evento térmico.

T_f – Temperatura final do evento térmico.

Δm (%) – Variação de massa referente ao evento.

sem a prata o mesmo evento se encerra a 178,7°C, para a amostra 200/NN2 o seu término se dá a 183,3°C. Relativo ao segundo evento térmico, a mostra 200/NN1 tem seu início em 178,7°C e término a 401,9°C, correspondendo a uma perda de massa em 57,8%, enquanto que o sistema 200/NN2 tem seu segundo evento iniciado a 183,3 °C e se encerramento a 435,0°C com perda de massa 60,5%. Na Figura 4.15 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG do sistema sintetizado a 200°C.

Para os outros dois sistemas, sintetizados a 250°C e 300°C (Figura 4.16 e 4.17), foi observado comportamento similar na forma como se degradam termicamente. O modo é definido por duas etapas; a primeira delas diz respeito à perda de água, e o valor percentual de massa eliminado do sistema sempre é inferior ao reduzido pelo segundo evento. Porém, a segunda ocorrência, para as amostras sem a prata, é definida pela possível remoção de grupos oxigenados do rGO e da superfície das fases presentes, incluindo a ferrita. Nessa faixa de temperatura, próximo de 400°C, também ocorre a combustão do esqueleto

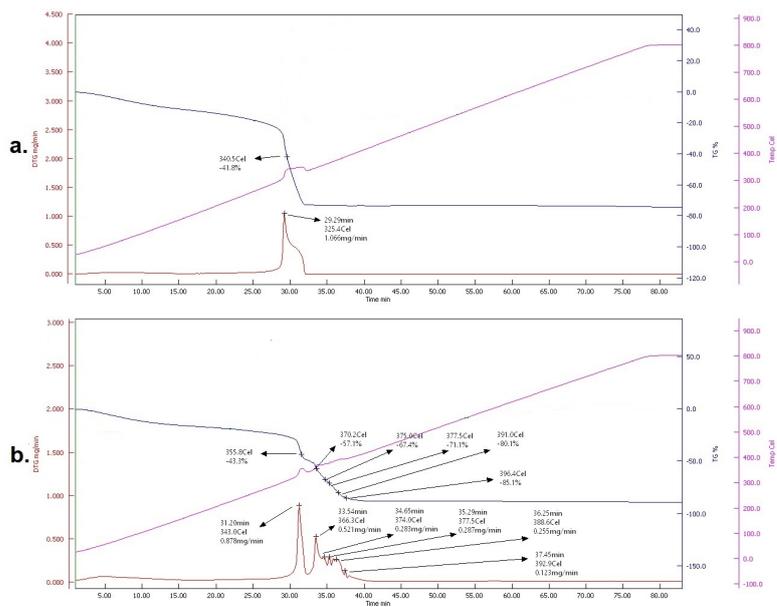


Figura 4.14 – Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 150/NN1; e (b.) 150/NN2.

Fonte: do Autor

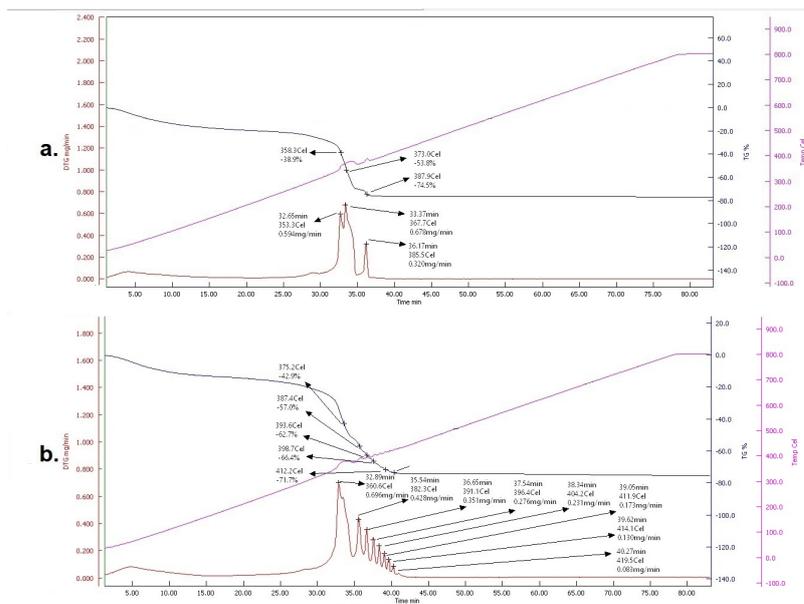


Figura 4.15 – Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 200/NN1; e (b.) 200/NN2.

Fonte: do Autor

de carbono do óxido de grafeno reduzido. No entanto, pode-se perceber o aumento na temperatura de combustão do esqueleto de carbono para as amostras 150/NN2, 200/NN2, 250/NN2 e 300/NN2, indicando crescimento na estabilidade térmica do rGO conferida pela presença do átomo de prata ((126)). Como as amostras foram lavadas em ácido acético, a perda de massa que ocorre entre 250°C e 450°C pode também estar associada a decomposição de ligações formadas entre carbono e nitrogênio ($C\equiv N$), bem como a formação de gases oriundos desse processo (CO_x , NO_x e H_2O) (140). Na Figura 4.16 e

Figura 4.17 estão apresentadas as curvas de TGA, DTG e DSC dos sistemas sintetizados a 250°C e 300°C.

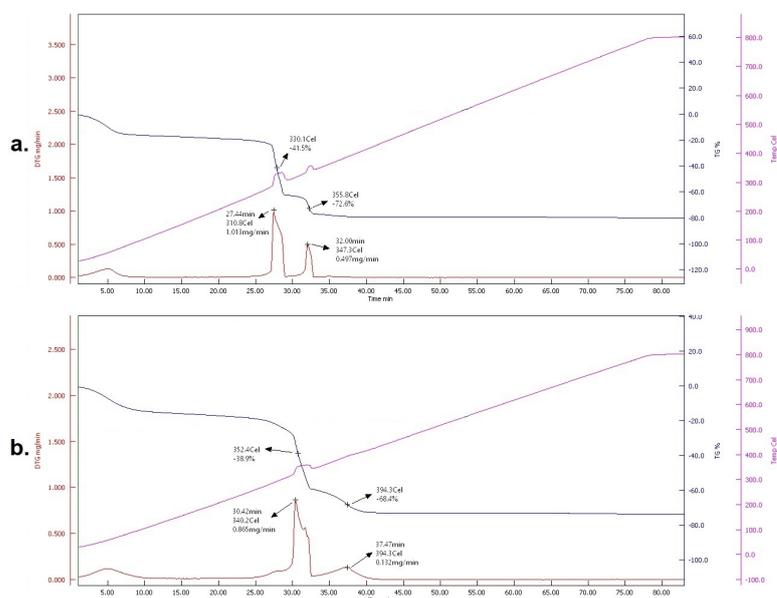


Figura 4.16 – Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 250/NN1; e (b.) 250/NN2.

Fonte: do Autor

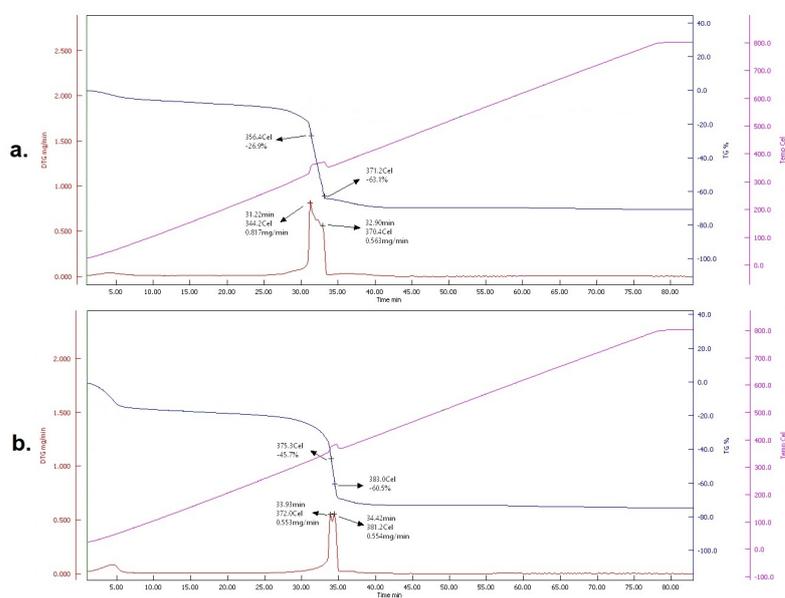


Figura 4.17 – Curvas TGA e DTG das amostras: (a.) 300/NN1; e (b.) 300/NN2.

Fonte: do Autor

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Por meio das imagens feitas na amostra 200/NC11 (Figura 4.18.a), foi observado que as nanopartículas cresceram de forma distribuída nas folhas de rGO, gerando sítios

sem a presença de outros pontos de crescimento. Por consequência, as regiões que não tiveram o crescimento de nanopartículas surgiram como resultado do percentual definido entre os sais precursores e a matriz de óxido de grafeno (10 GO: 1 ferrita). As morfologias observadas estão definidas em: geometrias pseudocúbica, indicadas por setas vermelhas na Figura 4.18.a; e semitubular, como indicadas por setas vermelhas na Figura 4.18.b. Essa variação de formas geométricas pode estar diretamente relacionada à variação de fase, como indicado no refinamento de Rietveld, bem como a interação do pH com a formação de cada partícula envolvida no sistema ((105),(97),(106),(156)).

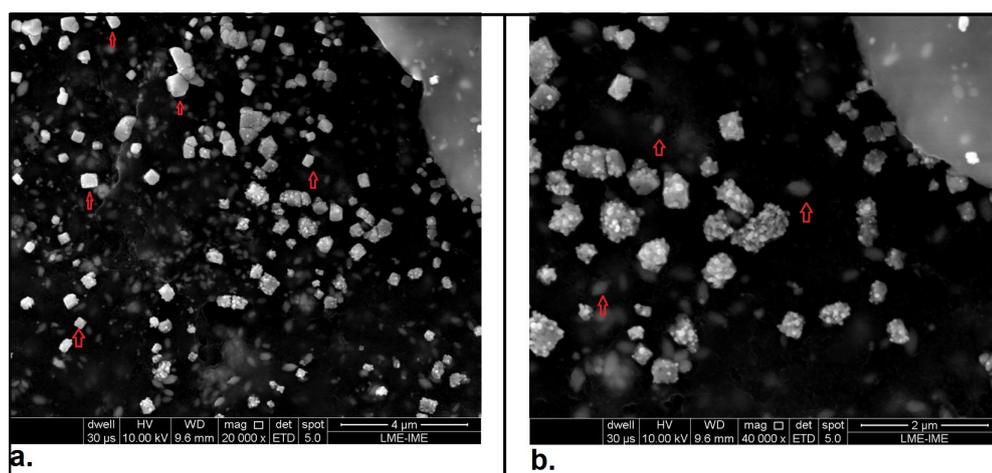


Figura 4.18 – Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 200/NC11 a uma ampliação de: (a.) 20.000×; (b.) 40.000×.

Fonte: do Autor

Na Figura 4.21, estão ilustrados os gráficos de histograma referentes às faixas de tamanho de partícula para a amostra 200/NC11 (Figura 4.19.a) e 200/NC12 (Figura 4.19.b). Por meio dos gráficos, foi observado que para a amostra 200/NC11 o tamanho de partícula teve maior frequência na faixa de dimensão entre 150 e 350 nm, enquanto que para a amostra 200/NC12 a frequência predominante cai para 50 a 100 nm. A razão para a redução do tamanho de partícula e o aumento da frequência em valores de escala nanométrica está na elevada concentração de prata, a qual em grande parte não reagiu com a ferrita do sistema. Esse material em excesso foi, possivelmente, depositado nas folhas do rGO, visto que foram indexados picos cristalográficos referentes à prata pura para essa amostra.

Na Figura 4.22 estão ilustradas as microscopias da amostra 200/NC12, a 25.000× (Figura 4.20.a) e 100.000× (Figura 4.20.b). Através das imagens foi observada a predominância de dois tipos de morfologia: geometria semitubular, como indicado por setas na Figura 4.20.a; e forma esférica, indicada por setas na Figura 4.20.a.b. As partículas de morfologia semitubular encontram-se dentro da faixa prevista pelo histograma da Figura 4.19.a, enquanto que as nanopartículas esféricas estão dentro da faixa de diâmetro entre 0 e 100 nm, como indicado no histograma da Figura 4.19.b. ((106),(157)). Outras caracterís-

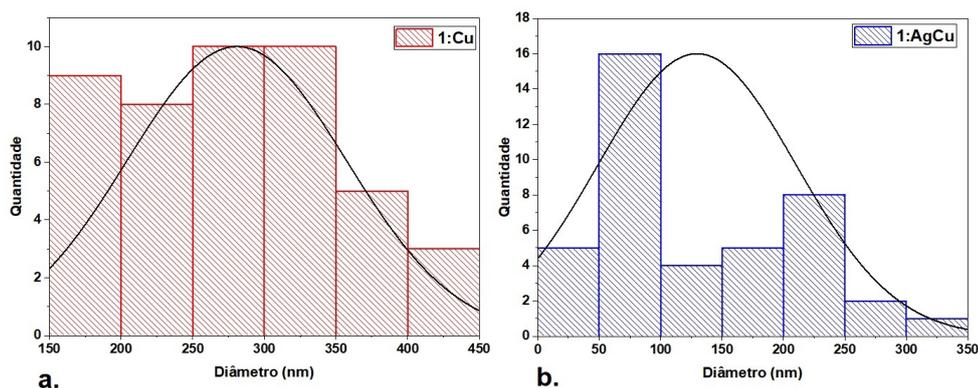


Figura 4.19 – Histograma do tamanho de partícula das amostras: (a.) 200/NC11; e (b.) 200/NC12.

Fonte: do Autor

ticas que podem ser observadas são zonas livres de nanopartículas correspondendo à razão entre os percentuais de sais precursores e matriz de óxido de grafeno.

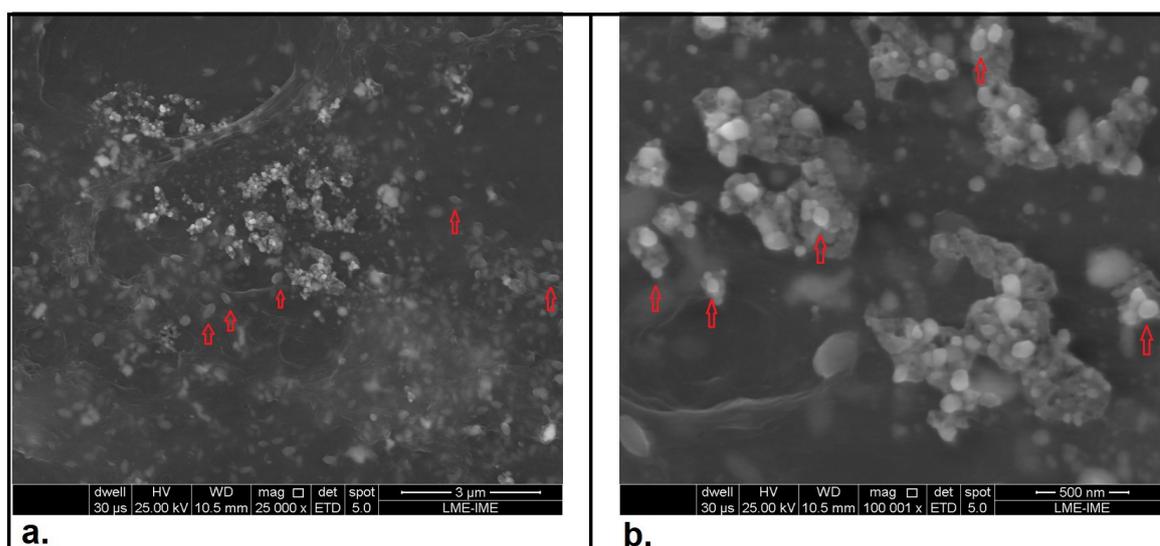


Figura 4.20 – Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 200/NC12 a uma ampliação de: (a.) 25.000 \times ; (b.) 100.000 \times .

Fonte: do Autor

As Figura 4.21.a e 4.21.b apresentam imagens do nanocompósito 150/NN1 em ampliações de 10.000 \times e 20.000 \times . Na Figura 4.21.a pode ser observado dobras que claramente caracterizam a morfologia típica de óxido de grafeno reduzido; também são observados pontos brancos bem distribuídos no rGO indicando o crescimento de nanopartículas. Quando ampliada a imagem a 20.000 \times é observada que a morfologia do sistema assumiu geometria semitubular. O histograma feito para contabilizar a frequência de tamanho de partícula (Figura 4.22.a) apontou maior periodicidade para os tamanhos entre 300 e 400 nm, indicando dimensão submicrométrica das partículas com forma semitubular ((98),(96)).

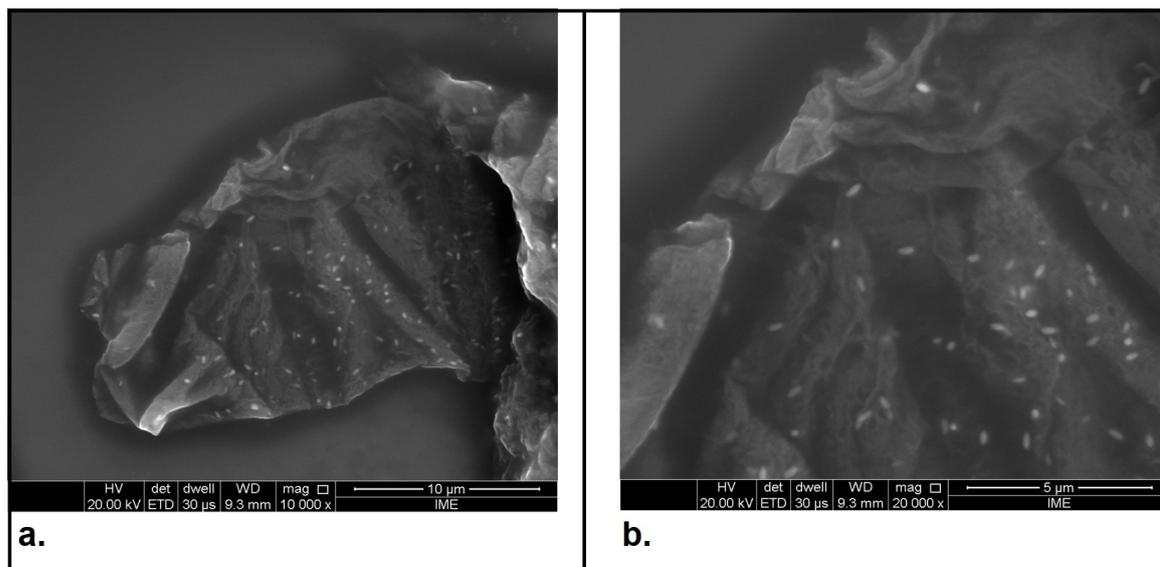


Figura 4.21 – Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 150/NN1 a uma ampliação de: (a.) 10.000 \times ; e (b.) 20.000 \times .

Fonte: do Autor

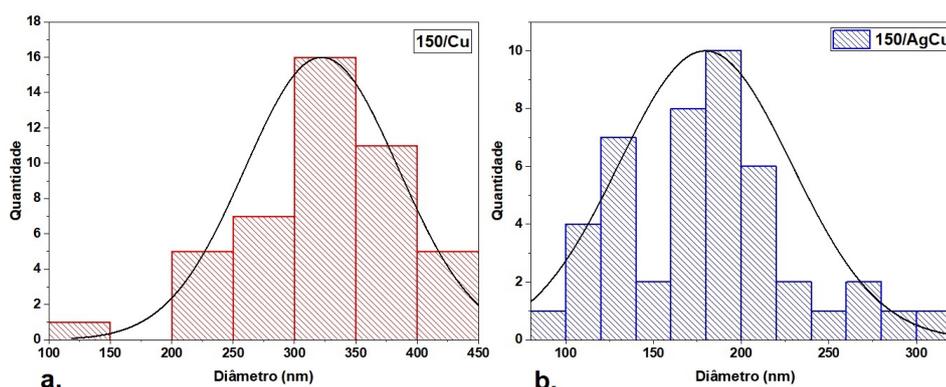


Figura 4.22 – Histograma do tamanho de partícula das amostras: (a.) 150/NN1; e (b.) 150/NN2.

Fonte: do Autor

Na Figura 4.23 estão ilustradas as microscopias da amostra 150/NN2, à 10.000 \times e 20.000 \times . Através das imagens foi observada que a matriz rGO apresentou morfologia semelhante a amostra 150/NN1, com a superfície rugosa marcada pela presença de estrias e dobras. Também foi observado a predominância de dois tipos de morfologia: geometria semitubular em maior escala de tamanho, e esférica representadas por pontos brancos na Figura 4.23.b. As nanopartículas de geometria esférica estão dentro do intervalo de diâmetro entre 0 e 100 nm e, possivelmente, representam a fase de prata pura, visto que esta faixa não aparece no sistema 150/NN1 ((106),(157)). Outras observações incomuns são regiões livres de partícula correspondendo à razão entre os percentuais de sais precursores e matriz de óxido de grafeno.

Fazendo uma observação comparativa entre as microscopias dos outros sistemas

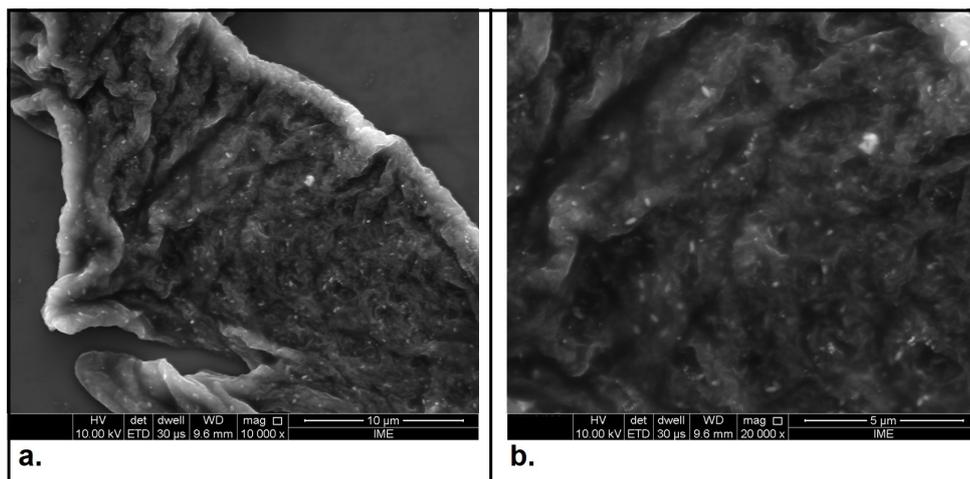


Figura 4.23 – Microscopia Eletrônica do nanocompósito híbrido 150/NN2 a uma ampliação de: (a.) 10.000×; e (b.) 20.000×.

Fonte: do Autor

(Figura 4.24 a Figura 4.24) com os previamente discutidos (Figura 4.184.20 4.19 a 4.23), podem ser observadas propriedades comuns a todas as amostras, como, por exemplo, a predominante presença de nanopartículas de morfologia semitubular restrita à escala submicrométrica, e o aparecimento de esferas em escala nanométrica somente para os nanocompósitos nos quais foi adicionada a prata. Porém, pode-se observar que com crescente aumento da temperatura de síntese a morfologia da matriz é alterada, aparentando perda progressiva da estrutura pelo crescente número de defeitos. O possível fator que implica na evolução desse fenômeno é o aumento na densidade de defeitos por unidade de área (n_D) mensurado através da espectroscopia Raman.

O fato do sistema 1 apresentar maior frequência de nanopartículas com tamanho entre 50 a 100 nm pode ser correlacionado ao maior percentual de prata na proporção estequiométrica, 50% comparado aos 2% do sistema 2. Comparando a faixa de tamanho de partículas para os sistemas sem prata (Figura 4.27 (a.), (c.) e (e.)), é possível observar o estreitamento da frequência para o sistema 2, o que pode estar relacionado a utilização de apenas seis precursores a base de nitratos, bem como a lavagem utilizando ácido acético possibilitando a remoção de impurezas do sistema.

O Sistema 1 não foi lavado com ácido acético e comparando a faixa de tamanho de partícula da amostra 200/NC11 (Figura 4.19.a) em relação à amostra 200/NN1 (Figura 4.22a e 4.22.b), verifica-se que o nanocompósito 200/NC11 apresenta maior quantidade de partículas submicrométricas até a faixa de 350 nm. Visto que todos os sistemas foram sintetizados nas mesmas condições de temperatura, tempo e pH, os fatores que podem estar intrinsicamente associados aos valores do histograma da amostra 200/NC11 são: lavagem do material após a síntese, pois a lavagem apenas com água pode conferir a permanência de compostos metálicos originados como subproduto da síntese, que por sua

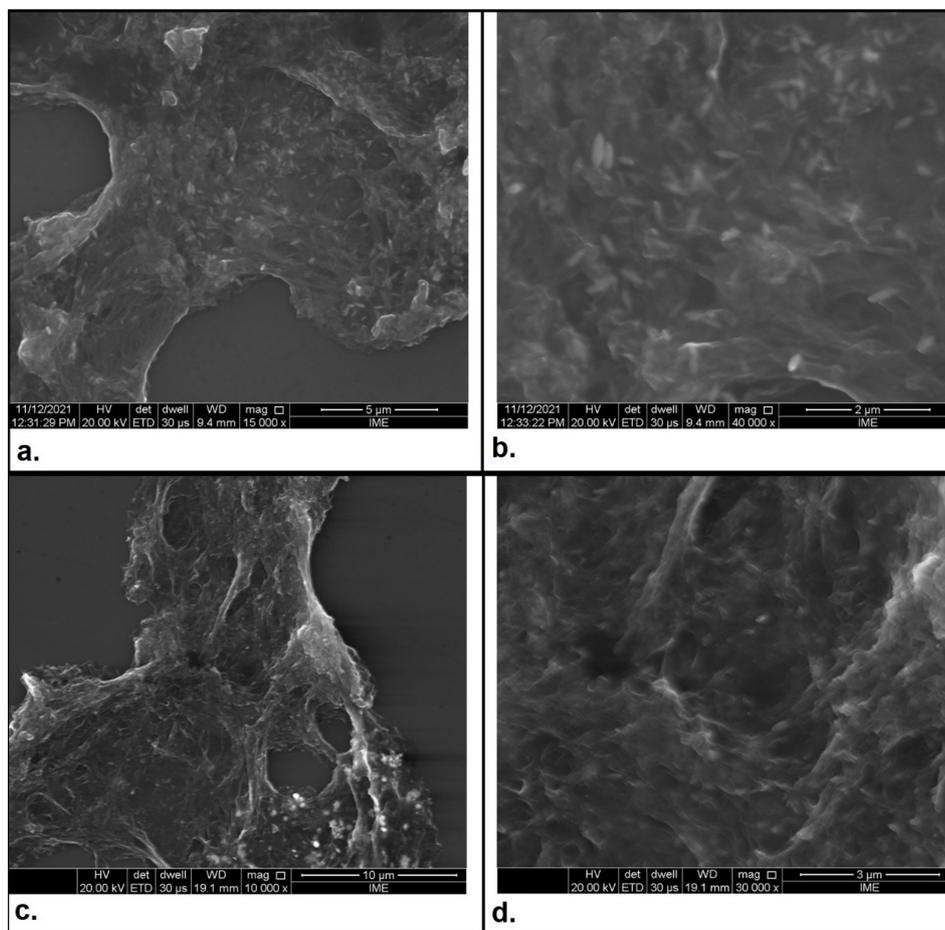


Figura 4.24 – Microscopia Eletrônica dos nanocompósitos híbridos 200/NN1 a uma ampliação de: (a.) 10.000 \times , (b.) 20.000 \times ; e 200/NN2 a uma ampliação de: (c.) 10.000 \times e (d.) 30.000 \times .

Fonte: do Autor

vez pode ser identificado como picos estranhos nas curvas de DTG no Sistema 1.

4.5 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA - EDS

Na Tabela 4.11 estão expostos os valores estimados de concentração de elementos e átomos dos nanocompósitos por análise de EDS (Figura B.1 a B.8 – Anexo B). No que diz respeito à concentração de carbono, as amostras 150/NN1, 200/NN1, 250/NN1 e 300/NN1 apresentaram percentual acima de 60%, e para as amostras 300/NN1 e 300/NN2, esse valor superou os 70%. Os elevados valores podem ser esperados, uma vez que a técnica de EDS é semiquantitativa, podendo apresentar erro nos percentuais de elementos leves, como carbono e oxigênio (158).

De acordo com trabalhos de preparo e caracterização de nanopartículas de ferrita de cobre realizados por Amini et al.(159), a distribuição dos elementos nas nanopartículas produzidas foi Cu = 15,66%, Fe = 32,17% e O = 50,98%, de modo que a proporção

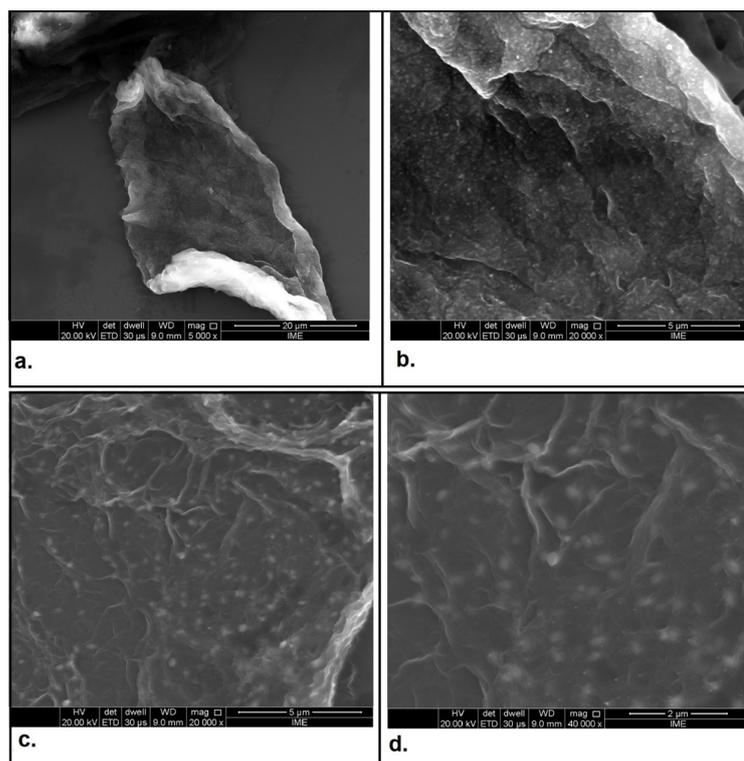


Figura 4.25 – Microscopia Eletrônica dos nanocompósitos híbridos 250/NN1 a uma ampliação de: (a.) 5.000 \times , (b.) 20.000 \times ; e 250/NN2 a uma ampliação de: (c.) 20.000 \times e (d.) 40.000 \times .

Fonte: do Autor

atômica ferro/cobre correspondente foi 2,05, estando quase de acordo com a proporção atômica na fórmula CuFe_2O_4 . No presente estudo, observam-se valores que variam de acordo com a amostra, alguns não condizendo com a literatura. Porém, deve-se levar em consideração a presença de outras fases e sua influência na análise EDS, pois em algumas regiões das folhas de rGO pode haver maior presença de Fe_2O_3 e CuO (160).

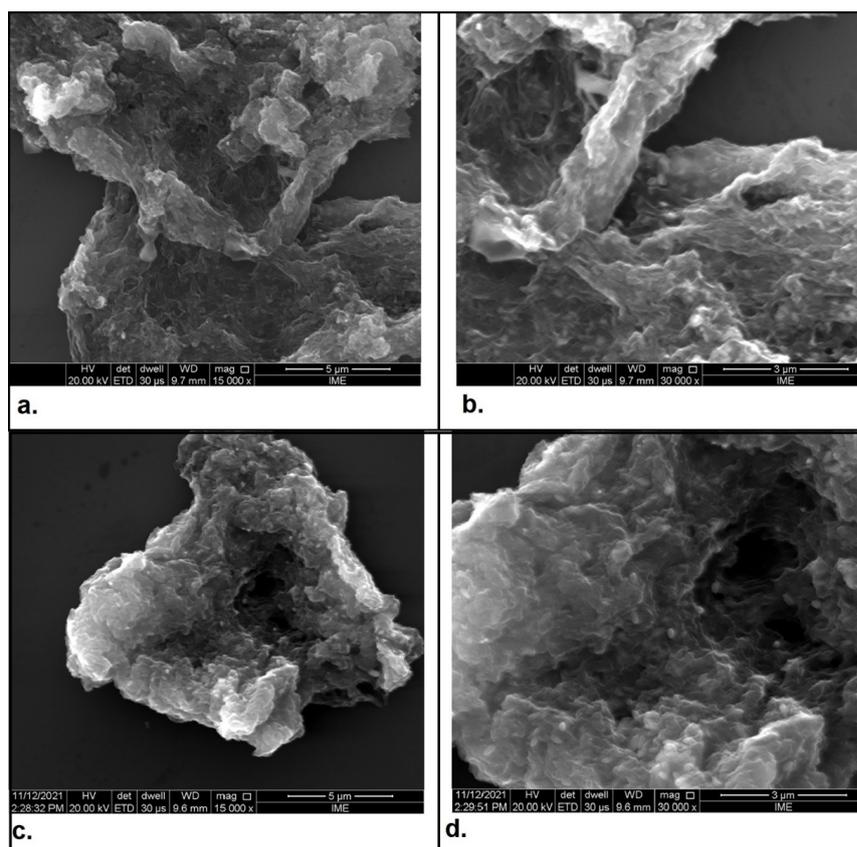


Figura 4.26 – Microscopia Eletrônica dos nanocompósitos híbridos 300/NN1 a uma ampliação de: (a.) 15.000 \times , (b.) 30.000 \times ; e 300/NN2 a uma ampliação de: (c.) 15.000 \times e (d.) 30.000 \times .

Fonte: do Autor

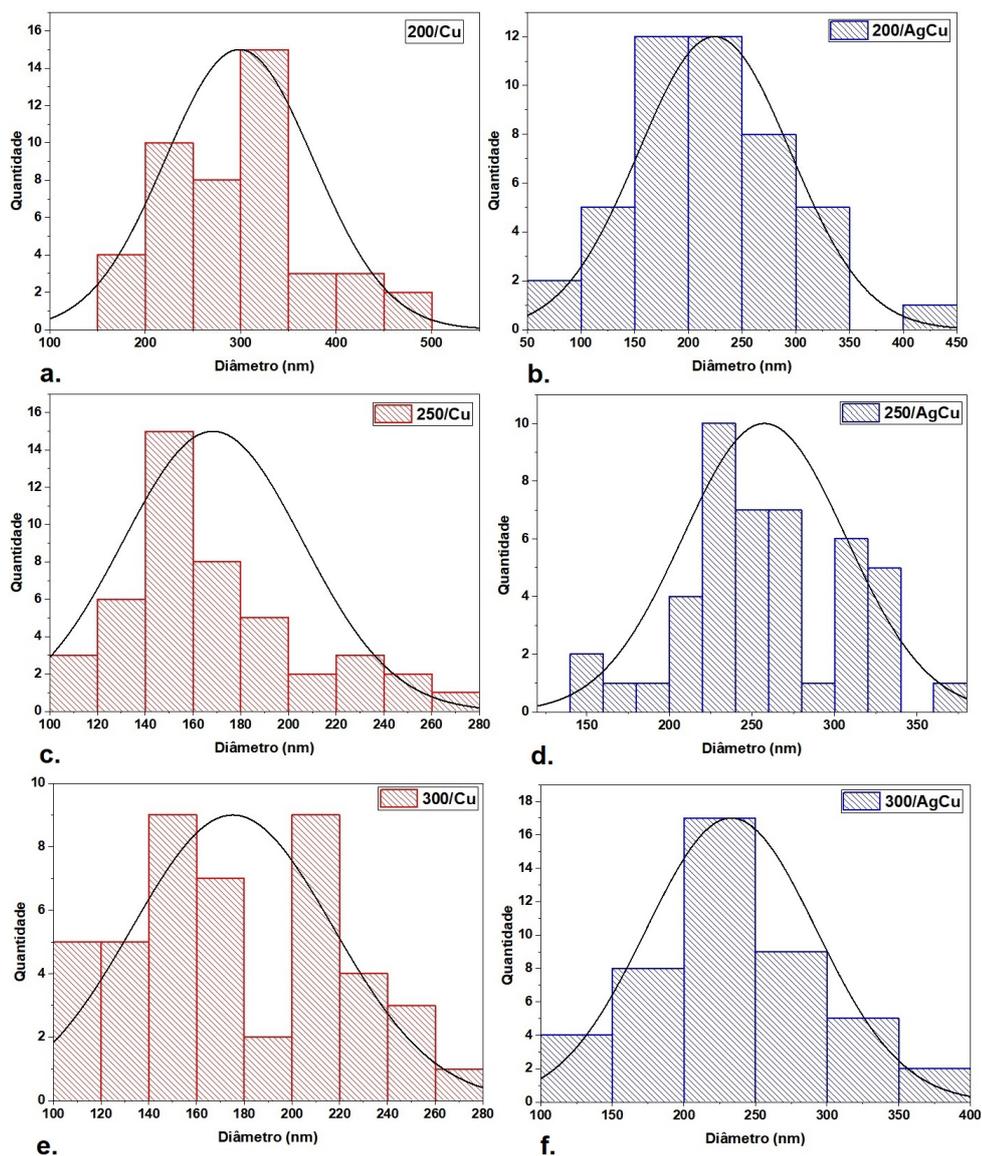


Figura 4.27 – Histograma do tamanho de partícula das amostras: (a.) 200/NN1; (b.) 200/NN2; (c.) 250/NN1; (d.) 250/NN2; (e.) 300/NN1; e (f.) 300/NN2.

Fonte: do Autor

Tabela 4.11 – Concentração de elementos e átomos dos nanocompósitos de acordo com a análise EDS.

150/NN1			150/NN2	
Elem.	At. (%)	C (%)	At. (%)	C (%)
C	60,19	43,99	70,30	53,51
O	33,45	32,57	24,89	25,23
Fe	2,46	8,35	1,49	5,27
Cu	3,90	15,09	2,38	9,59
Ag	0	0	0,93	6,39
200/NN1			200/NN2	
C	69,96	57,65	68,63	49,67
O	26,79	29,37	26,13	25,19
Fe	2,04	7,82	1,02	3,44
Cu	1,21	5,23	2,14	8,19
Ag	0	0	2,08	13,52
250/NN1			250/NN2	
C	61,42	42,43	68,93	50,53
O	32,75	32,41	25,53	24,96
Fe	3,91	13,50	1,99	6,79
Cu	2,20	8,66	2,07	8,02
Ag	0	0	1,48	9,73
300/NN1			300/NN2	
C	74,59	64,50	74,13	60,90
O	23,30	26,84	22,66	24,79
Fe	1,793	7,21	2,06	7,87
Cu	0,32	1,46	0,69	2,99
Ag	0	0	0,57	3,45

Elem. – Elemento atômico.
C (%) – Concentração em porcentagem.
At. – Percentual Atômico.

5 CONCLUSÕES

Referente à análise de DRX da matriz rGO dos nanocompósitos foi possível confirmar a redução através da diminuição da distância interplanar e do aumento do tamanho de cristalito. Para a amostra 200/NCl2, o percentual de ferrita caiu para 60% em reação a amostra 200/NCl1. Porém o volume da célula unitária aumentou cerca de 3,3%, indicando a inserção do átomo de prata na estrutura cristalina.

No que diz respeito ao Sistema 2, o aumento da temperatura de síntese implicou crescimento do tamanho de cristalito da fase rGO indicado pela redução da distância interplanar e aumento de cristalito. Relativo ao refinamento de Rietveld, o aumento da temperatura de síntese resultou nas amostras sem adição de prata o aumento do percentual de ferrita de cobre frente às outras fases (Cu₂O e Fe₂O₃), chegando a ser 74% para o nanocompósito 300/NN1. A presença da prata implicou aos Sistemas o aumento do volume da célula unitária e aumento do cristalito, como observado nas equações de Williamson-Hall.

A adição de mais prata à síntese não implica em maior absorção de íons de prata pelacélula unitária, implicando no aumento do percentual de fase de prata pura. Nota-se também que quanto maior a presença de prata dentro da célula unitária maior serão os parâmetros de rede a e b, e menor será o parâmetro c. A formação de outras fases pode estar relacionada principalmente à afinidade eletrostática dos íons metálicos aos grupos oxigenados do óxido de grafeno.

No que diz respeito a espectroscopia Raman, para o Sistema 1 foi observado que a adição da prata em 50% implicou na redução da razão I_{2D}/I_G. Porém, a razão I_D/I_G permaneceu constante para as amostras desse sistema, mesmo com a adição do BCP. Logo, o BCP não causou nenhuma alteração estrutural significativa à estrutura da matriz ou às nanopartículas presentes. A presença do BCP pode ser observada pela ampliação do espectro nas bandas 460 e 643 cm⁻¹; porém as bandas responsáveis pela excitação do C=CH₂ e C=CH foram cobertas pelos espectros característicos do rGO.

Para o Sistema 2, o aumento da temperatura implicou no decréscimo da distância entre defeitos pontuais (L_D), aumento da densidade por unidade de área (n_D) e crescimento da razão I_{2D}/I_G. Logo, há de se esperar alguma variação na matriz rGO do Sistema 2; como por exemplo, a mudança da morfologia da matriz de rGO. As análises termogravimétricas do Sistema 1 evidenciam eventos térmicos relacionados à eliminação de água, remoção de grupos oxigenados da matriz, início da degradação da estrutura de carbono e degradação térmica de impurezas no sistema. Enquanto que as curvas termogravimétricas do Sistema 2 são mais limpas e definidas indicando apenas a eliminação de água, remoção de alguns

grupos oxigenados e o início da degradação do esqueleto de carbono.

A análise por MEV confirma a presença de outras fases através da identificação de diferentes morfologias partículas: semitubular, pseudocúbicas; e, para as amostras contendo prata, a adição de uma fase com geometria esférica. Para as amostras contendo prata, é observada no histograma partículas esféricas com tamanho entre 50 nm e 100 nm, enquanto que para os nanocompósitos sem prata, as partículas identificadas permanecem dentro da escala submicrométrica, entre 150 nm e 350 nm.

Para o Sistema 2, o aumento da temperatura ocorre junto com a mudança do aspecto superficial da matriz, saído inicialmente de uma superfície com aparência suave para uma forma mais robusta indicando maior número de defeitos, traduzida por rugosidade.

Sendo assim, as amostras do Sistema 2, produzidas a partir de sais de nitrato de ferro de nitrato de cobre apresentaram melhor padrão de difração, mesmo número de eventos termogravimétricos, indicando que há uma linearidade no padrão de degradação térmica. Os espectros Raman do Sistema 2 também apresentaram um padrão sem variações significativas no que diz respeito às propriedades estruturais da matriz. As imagens de MEV para essas amostras também indicaram um padrão de repetição na morfologia das amostras. Cabe também ressaltar que a amostra 300/NN1 e 300/NN2 apresentaram maior percentual de fase em ferrita, se aproximando mais do objetivo deste trabalho, de se alcançar uma proporção 1:10, uma parte em ferrita de cobre para dez partes de óxido de grafeno reduzido.

6 TRABALHOS FUTUROS

A partir do casamento entre os frutos deste trabalho somado às dificuldades vencidas para obtenção de resultados positivos chega-se a sugestões para a projeção de trabalhos futuros baseados em algumas adaptações, mudanças nas metodologias e adições de etapas indispensáveis. O estudo da adoção de softwares avançados para controle e monitoramento da termodinâmica e cinética de reação, como o *Thermo – Calc* e *Dictra*, mostra-se como uma ferramenta indispensável para o controle no percentual de formação de fase dos sistemas.

Algumas adaptações que podem ser feitas na metodologia para evitar o aumento do tamanho de partícula é a adição de surfactantes. O óxido de grafeno é uma matriz ímpar no que diz respeito às suas propriedades físicas e mecânicas, porém é um nanomaterial de elevada área superficial e com diferentes grupos oxigenados presentes em sua superfície, o que gera captura de íons metálicos por atração eletrostática em diferentes posições de sua rede. Esse fato pode dificultar na formação da ferrita, porém a redução do percentual de massa de GO em relação às ferritas pode ser uma opção a ser estudada em trabalhos futuros.

Outro fator que pode ser avaliado é a adição da etapa de calcinação em atmosfera oxidante à metodologia, a qual objetiva a eliminação de outras fases. A adição do processo de calcinação implica no desafio de contornar a degradação térmica do grafeno devido às elevadas temperaturas impostas pela técnica.

A utilização das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão, FTIR e UV-Vis também ficam como opção de grande importância para estudos futuros dos materiais sintetizados. O MET pode oferecer um melhor detalhamento na compreensão na morfologia e tamanho das partículas, bem como posicionamento dos íons de prata na estrutura cristalina. O FTIR pode oferecer uma melhor identificação da presença do BCP na matriz do rGO. Por fim, com o objetivo de compreender os fenômenos fotocatalíticos desses nanocompósitos, o emprego da técnica de UV-Vis é uma técnica a ser aplicada em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- 1 ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 30, p. 1469–1479, 2007.
- 2 KHAMRAI, M.; BANERJEE, S. L.; PAUL, S.; GHOSH, A. K.; SARKAR, P.; KUNDU, P. P. A mussel mimetic, bioadhesive, antimicrobial patch based on dopamine-modified bacterial cellulose/rgo/ag nps: a green approach toward wound-healing applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 7, n. 14, p. 12083–12097, 2019.
- 3 BATISTA, A. d. J. S.; PEPE, V. L. E. Os desafios da nanotecnologia para a vigilância sanitária de medicamentos. *Ciência & Saúde Coletiva*, SciELO Public Health, v. 19, p. 2105–2114, 2014.
- 4 ARAÚJO, R. C. d. Revestimento superhidrofóbico de nanocompósito ptfe/cao fabricado por deposição de espuma em fibras de pla. Brasil, 2017.
- 5 SAGAYARAJ, R.; DHINESHKUMAR, T.; PRAKASH, A.; ARAVAZHI, S.; CHANDRASEKARAN, G.; JAYARAJAN, D.; SEBASTIAN, S. Fabrication, microstructure, morphological and magnetic properties of w-type ferrite by co-precipitation method: Antibacterial activity. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 759, p. 137944, 2020.
- 6 SAYĞILI, G. A.; SAYĞILI, H. Pharmaceutical analysis by a novel spinel ferrite nanocomposite derived from a biomaterial-based activated carbon. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, Elsevier, v. 179, p. 112957, 2020.
- 7 RANA, S.; RAWAT, J.; SORENSSON, M.; MISRA, R. Antimicrobial function of nd3+-doped anatase titania-coated nickel ferrite composite nanoparticles: a biomaterial system. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 421–432, 2006.
- 8 VEDRTNAM, A.; KALAUNI, K.; DUBEY, S.; KUMAR, A. A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. *AIMS Materials Science*, v. 7, n. 6, p. 800–835, 2020.
- 9 FARJADIAN, F.; ABBASPOUR, S.; SADATLU, M. A. A.; MIRKIANI, S.; GHASEMI, A.; HOSEINI-GHAHFAROKHI, M.; MOZAFFARI, N.; KARIMI, M.; HAMBLIN, M. R. Recent developments in graphene and graphene oxide: Properties, synthesis, and modifications: A review. *ChemistrySelect*, v. 5, n. 33, p. 10200–10219, 2020.
- 10 SHAKER, M.; RIAHIFAR, R.; LI, Y. A review on the superb contribution of carbon and graphene quantum dots to electrochemical capacitors' performance: Synthesis and application. *FlatChem*, Elsevier, v. 22, p. 100171, 2020.
- 11 SOUZA, G. A. de; SILVA, N. C. da; SOUZA, J. de; OLIVEIRA, K. R. de; FONSECA, A. L. da; BARATTO, L. C.; OLIVEIRA, E. C. de; VAROTTI, F. de P.; MORAES, W. P. In vitro and in vivo antimalarial potential of oleoresin obtained from *copaifera reticulata* ducke (fabaceae) in the brazilian amazon rainforest. *Phytomedicine*, Elsevier, v. 24, p. 111–118, 2017.

- 12 PURKAIT, S.; BHATTACHARYA, A.; BAG, A.; CHATTOPADHYAY, R. Evaluation of antibiofilm efficacy of essential oil components β -caryophyllene, cinnamaldehyde and eugenol alone and in combination against biofilm formation and preformed biofilms of *listeria monocytogenes* and *salmonella typhimurium*. *Letters in Applied Microbiology*, Wiley Online Library, v. 71, n. 2, p. 195–202, 2020.
- 13 URASAKI, Y.; BEAUMONT, C.; WORKMAN, M.; TALBOT, J. N.; HILL, D. K.; LE, T. T. Fast-acting and receptor-mediated regulation of neuronal signaling pathways by copaiba essential oil. *International journal of molecular sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 21, n. 7, p. 2259, 2020.
- 14 DEUS, R. J. A. d.; CARVALHO, A. S. C.; BANNA, D. A. D. d. S.; ARRUDA, M. S. P.; ALVES, C. N.; SANTOS, A. S. Efeito fungitóxico in vitro do óleo resina e do óleo essencial de copaíba (*copaifera multijuga hayne*). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, SciELO Brasil, v. 11, p. 347–353, 2009.
- 15 DONATI, M.; MONDIN, A.; CHEN, Z.; MIRANDA, F. M.; JR, B. B. do N.; SCHIRATO, G.; PASTORE, P.; FROLDI, G. Radical scavenging and antimicrobial activities of croton zehntneri, pterodon emarginatus and schinopsis brasiliensis essential oils and their major constituents: estragole, trans-anethole, β -caryophyllene and myrcene. *Natural product research*, Taylor & Francis, v. 29, n. 10, p. 939–946, 2015.
- 16 ALBOUCHI, F.; SIFAOU, I.; REYES-BATLLE, M.; LÓPEZ-ARENCEBIA, A.; PIÑERO, J. E.; LORENZO-MORALES, J.; ABDERRABBA, M. Chemical composition and anti-acanthamoeba activity of melaleuca styphelioides essential oil. *Experimental parasitology*, Elsevier, v. 183, p. 104–108, 2017.
- 17 TORRES, M. d. C. de M.; BARBOSA, A. J. C.; ARAÚJO, L. G. de; LUZ, M. A. da; ARAUJO, H. L. S. de. Composição química dos óleos essenciais de croton sonderianus muell. arg.(euphorbiaceae). *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 10, p. 81493–81503, 2020.
- 18 ZHANG, Q.; WU, Z.; LI, N.; PU, Y.; WANG, B.; ZHANG, T.; TAO, J. Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 77, p. 1363–1375, 2017.
- 19 ATHINARAYANAN, J.; PERIASAMY, V. S.; KRISHNAMOORTHY, R.; ALSHATWI, A. A. Evaluation of antibacterial and cytotoxic properties of green synthesized cu₂o/graphene nanosheets. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 93, p. 242–253, 2018.
- 20 MAKHETHA, T. A.; RAY, S. C.; MOUTLOALI, R. M. Zeolitic imidazolate framework-8-encapsulated nanoparticle of ag/cu composites supported on graphene oxide: Synthesis and antibacterial activity. *ACS omega*, ACS Publications, v. 5, n. 17, p. 9626–9640, 2020.
- 21 MAGALHÃES, S. S. A.; MACHADO, C. J. *Conceitos epidemiológicos e as pandemias recentes: novos desafios*. [S.l.]: SciELO Brasil, 2014.
- 22 NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Trimetallic nanoparticles: Greener synthesis and their applications. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 9, p. 1784, 2020.

- 23 SARCINA, L.; GARCÍA-MANRIQUE, P.; GUTIÉRREZ, G.; DITARANTO, N.; CIOFFI, N.; MATOS, M.; BLANCO-LÓPEZ, M. d. C. Cu nanoparticle-loaded nanovesicles with antibiofilm properties. part i: Synthesis of new hybrid nanostructures. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 8, p. 1542, 2020.
- 24 MANE, R. S.; JADHAV, V. V. *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*. [S.l.]: Elsevier, 2020.
- 25 CHONCO, Z. H.; LODYA, L.; CLAEYS, M.; STEEN, E. van. Copper ferrites: A model for investigating the role of copper in the dynamic iron-based fischer–tropsch catalyst. *Journal of catalysis*, Elsevier, v. 308, p. 363–373, 2013.
- 26 MEI, L.; IIZUKA, A.; SHIBATA, E. Recent progress on utilization of metal-rich wastes in ferrite processing: a review. *Waste and Biomass Valorization*, Springer, v. 9, n. 9, p. 1669–1679, 2018.
- 27 GODOI, R. H.; JR, M. J.; MARQUES, R. F.; VARANDA, L. C.; LIMA, R. C. Partículas nanométricas de ferritas de ítrio. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 22, p. 783–786, 1999.
- 28 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. d. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 32, p. 1860–1870, 2009.
- 29 LOPEZ, J. A.; GONZÁLEZ, F.; BONILLA, F. A.; ZAMBRANO, G.; GÓMEZ, M. E. Synthesis and characterization of fe₃o₄ magnetic nanofluid. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Universidad Simón Bolívar, v. 30, n. 1, p. 60–66, 2010.
- 30 ZATE, M.; RAUT, S.; SHIRSAT, S. D.; SANGALE, S.; KADAM, A. Ferrite nanostructures: synthesis methods. *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, Elsevier, p. 13, 2020.
- 31 SANTOS, T. R. T. D.; MATEUS, G. A. P.; SILVA, M. F.; BERGAMASCO, R. Aplicação da nanotecnologia no tratamento de água: Uma revisão. *REVISTA UNINGÁ REVIEW*, v. 34, n. 2, p. 51–72, 2019.
- 32 RIBEIRO, V. A. d. S.; PEREIRA, A. C.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONÇA, C. d. S. P.; SILVA, M. R. d. Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferrita de cobre dopada com chumbo sinterizada com fase líquida. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 21, p. 330–341, 2016.
- 33 MINERA, R. P. E. L. I. Síntesis de ferritas de prata, una opción para depurar aguas residuales y. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v. 22, n. 1, p. 26–37, 2002.
- 34 AQUINO, E.; PRIETO, F.; GALÁN, C. A.; GONZÁLEZ, C. A.; BARRADO, E.; MEDINA, J. Síntesis y caracterización de ferritas de cd, pb y mn vía hidroquímica. *Dyna*, v. 78, n. 167, p. 78–86, 2011.
- 35 MISHRA, S.; SAHOO, S.; DEBNATH, A.; MUTHE, K.; DAS, N.; PARHI, P. Cobalt ferrite nanoparticles prepared by microwave hydrothermal synthesis and adsorption efficiency for organic dyes: isotherms, thermodynamics and kinetic studies. *Advanced Powder Technology*, Elsevier, v. 31, n. 11, p. 4552–4562, 2020.

- 36 ELAYAPPAN, V.; MUTHUSAMY, S.; MAYAKRISHNAN, G.; BALASUBRAMANIAM, R.; LEE, Y.-S.; NOH, H. S.; KWON, D.; MUSSA, M. M.; LEE, H. Ultrasonication-dry-based synthesis of gold nanoparticle-supported cufe on rgo nanosheets for competent detection of biological molecules. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 531, p. 147415, 2020.
- 37 SELIMA, S.; KHAIRY, M.; MOUSA, M. Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of cufe₂o₄. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 5, p. 6535–6540, 2019.
- 38 BILIUTA, G.; COSERI, S. Cellulose: A ubiquitous platform for ecofriendly metal nanoparticles preparation. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 383, p. 155–173, 2019.
- 39 JUNAID, M.; KHAN, M. A.; ABUBSHAIT, S. A.; AKHTAR, M. N.; KATTAN, N. A.; LAREF, A.; JAVED, H. M. A. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of indium substituted copper spinel ferrites synthesized via sol gel technique. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 17, p. 27410–27418, 2020.
- 40 PRABAKAR, A. C.; KILLIVALAVAN, G.; SIVAKUMAR, D.; BABU, K. C.; MANIKANDAN, E.; BALARAJU, M. Exploring structural, morphological, and magnetic properties of zinc nickel ferrites systems nanocomposites. 2020.
- 41 MASUNGA, N.; MMELESI, O. K.; KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 103179, 2019.
- 42 KUMARI, S.; MANGLAM, M. K.; PRADHAN, L. K.; KUMAR, L.; BORAH, J.; KAR, M. Modification in crystal structure of copper ferrite fiber by annealing and its hyperthermia application. *Applied Physics A*, Springer, v. 127, n. 4, p. 1–13, 2021.
- 43 ASHOUR, A.; EL-BATAL, A. I.; MAKSOUD, M. A.; EL-SAYYAD, G. S.; LABIB, S.; ABDELTWAB, E.; EL-OKR, M. Antimicrobial activity of metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Particuology*, Elsevier, v. 40, p. 141–151, 2018.
- 44 FOMENKO, A.; KONDRANOVA, A.; KAZANTSEV, S.; LOZKOMOEV, A.; PERVIKOV, A. Antimicrobial activity of cufe₂o₄ nanoparticles obtained by electric explosion of fe and cu wires. In: AIP PUBLISHING LLC. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2019. v. 2167, n. 1, p. 020106.
- 45 ZHANG, X.-G.; GUAN, D.-L.; NIU, C.-G.; CAO, Z.; LIANG, C.; TANG, N.; ZHANG, L.; WEN, X.-J.; ZENG, G.-M. Constructing magnetic and high-efficiency agi/cufe₂o₄ photocatalysts for inactivation of escherichia coli and staphylococcus aureus under visible light: Inactivation performance and mechanism analysis. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 668, p. 730–742, 2019.
- 46 HOSEINZADEH, E.; MAKHDOUMI, P.; TAHA, P.; HOSSINI, H.; STELLING, J.; KAMAL, M. A. et al. A review on nano-antimicrobials: metal nanoparticles, methods and mechanisms. *Current drug metabolism*, Bentham Science Publishers, v. 18, n. 2, p. 120–128, 2017.

- 47 RIAZ, H.; HASHMI, R.; ABID, S.; SHAREEF, N.; FAQIR, A.; AMIR, A.; SHAHZAD, M. S.; SHAKEEL, M.; AKHTAR, S.; ASHIQ, M. N. et al. Intraperitoneal injections of copper ferrite nanoparticles disturb blood, plasma, and antioxidant parameters of wistar rats in a sex-specific manner. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, Springer, v. 393, p. 2019–2028, 2020.
- 48 LIU, Y.; GUO, Z.; LI, F.; XIAO, Y.; ZHANG, Y.; BU, T.; JIA, P.; ZHE, T.; WANG, L. Multifunctional magnetic copper ferrite nanoparticles as fenton-like reaction and near-infrared photothermal agents for synergetic antibacterial therapy. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 35, p. 31649–31660, 2019.
- 49 GEIM, A. Graphene prehistory. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 2012, n. T146, p. 014003, 2012.
- 50 ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- 51 TAKATA, R. Além do nobel: outras premiações que permeiam o reconhecimento de um cientista. *ComCiência*, SciELO Brasil, n. 164, p. 1–4, 2014.
- 52 MONSALVE, A.; PARRA, L.; BAEZA, D.; SOLÍS, R.; PALZA, H. Mechanical properties and morphological characteristics of arall reinforced with trgo doped epoxy resin. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 23, 2018.
- 53 SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.
- 54 ZARBIN, A. J.; ORTH, E. S. Algumas estruturas do carbono elementar e sua importância para o desenvolvimento e soberania do brasil. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 42, p. 1225–1231, 2020.
- 55 CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KANG, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 35, n. 1, p. 52–71, 2010.
- 56 CHINTALAPUDI, K.; PANNEM, R. M. R. An intense review on the performance of graphene oxide and reduced graphene oxide in an admixed cement system. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 259, p. 120598, 2020.
- 57 JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.
- 58 KORNILOV, D. Y.; GUBIN, S. Graphene oxide: Structure, properties, synthesis, and reduction (a review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Springer, v. 65, n. 13, p. 1965–1976, 2020.
- 59 TAN, R. K. L.; REEVES, S. P.; HASHEMI, N.; THOMAS, D. G.; KAVAK, E.; MONTAZAMI, R.; HASHEMI, N. N. Graphene as a flexible electrode: review of fabrication approaches. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 34, p. 17777–17803, 2017.

- 60 FANG, B.; CHANG, D.; XU, Z.; GAO, C. A review on graphene fibers: expectations, advances, and prospects. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 32, n. 5, p. 1902664, 2020.
- 61 PEIXOTO, T.; PAIVA, M. C.; MARQUES, A. T.; LOPES, M. A. Potential of graphene-polymer composites for ligament and tendon repair: A review. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 12, p. 2000492, 2020.
- 62 YAFIA, M.; FOUDEH, A. M.; TABRIZIAN, M.; NAJJARAN, H. Low-cost graphene-based digital microfluidic system. *Micromachines*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 9, p. 880, 2020.
- 63 RYU, G. H.; LEE, S.; KIM, J. H.; LEE, G.-D.; LEE, Z. Oh molecule-involved formation of point defects in monolayer graphene. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 32, n. 2, p. 025704, 2020.
- 64 BHATTACHARYYA, R.; SINGH, V. K.; BHATTACHARYYA, S.; MAITI, P.; DAS, S. Defect reconstructions in graphene for excellent broadband absorption properties with enhanced bandwidth. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 537, p. 147840, 2021.
- 65 VIEIRA, I. R. S.; COSTA, L. d. F. de O.; MIRANDA, G. dos S.; SILVA, A. A. da; NARDECCHIA, S.; BUSTAMANTE, M. S. d. S. de; FREITAS, Z. M. F. de; DELPECH, M. C.; RICCI-JÚNIOR, E. et al. Transdermal progesterone delivery study from waterborne poly (urethane-urea) s nanocomposites films based on montmorillonite clay and reduced graphene oxide. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Elsevier, v. 60, p. 101873, 2020.
- 66 WANG, J.; ZHANG, X.; CHEN, Y.; GENG, Y.; DU, Y.; LI, X. Design of a graphene-based silicon nitride multimode waveguide-integrated electro-optic modulator. *Optics Communications*, Elsevier, v. 481, p. 126531, 2021.
- 67 LAVALL, R. L.; SALES, J. A. d.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D.; MACHADO, J. C.; WINDMÖLLER, D.; SILVA, G. G.; LACERDA, R. G.; LADEIRA, L. O. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 33, p. 133–140, 2010.
- 68 MARTÍN, N. Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor Ciencia, pensamiento y cultura CXXXXVII extra*, 2011.
- 69 ROSA, M.; MEDEIROS, E.; MALMONGE, J.; WOOD, D.; MATTOSO, L.; ORTS, W.; IMAM, S. Extração e caracterização de 'whiskers' de celulose de fibra de coco. In: IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS-CBECIMAT, 18 *Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)*. [S.l.], 2008.
- 70 OLIVEIRA, R. A. d.; REIS, T. V.; SACRAMENTO, C. K. d.; DUARTE, L. P.; OLIVEIRA, F. F. d. Constituintes químicos voláteis de especiarias ricas em eugenol. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, SciELO Brasil, v. 19, n. 3, p. 771–775, 2009.
- 71 COUTINHO, H. D. M.; FREITAS, M. A. de; GONDIM, C. N. F. L.; ALBUQUERQUE, R. S. de; FERREIRA, J. V. de A.; ANDRADE, J. C. Actividad antimicrobiana de geraniol e cariofileno contra staphylococcus aureus. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, v. 20, n. 1, p. 98–105, 2015.

- 72 BANDEIRA, J.; BARBOSA, F.; BARBOSA, L.; RODRIGUES, I.; BACARIN, M.; PETERS, J.; BRAGA, E. Composição do óleo essencial de quatro espécies do gênero *Plectranthus*. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, SciELO Brasil, v. 13, n. 2, p. 157–164, 2011.
- 73 LIMA, I. d. O.; OLIVEIRA, R. d. A. G.; LIMA, E. d. O.; FARIAS, N. M. P.; SOUZA, E. L. d. Atividade antifúngica de óleos essenciais sobre espécies de *Candida*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, SciELO Brasil, v. 16, p. 197–201, 2006.
- 74 LEITE, N. F.; SOBRAL-SOUZA, C. E.; ALBUQUERQUE, R. S.; BRITO, D. I.; LAVOR, A. K.; ALENCAR, L. B.; TINTINO, S. R.; FERREIRA, J. V.; FIGUEREDO, F. G.; LIMA, L. F. et al. Actividad antiparasitaria in vitro citotóxica de cariofileno y eugenol contra *Trypanosoma cruzi* y *Leishmania brasiliensis*. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 1999, Editorial Ciencias Médicas, v. 18, n. 4, p. 522–528, 2013.
- 75 FIDYT, K.; FIEDOROWICZ, A.; STRZĄDAŁA, L.; SZUMNY, A. β -caryophyllene and β -caryophyllene oxide—natural compounds of anticancer and analgesic properties. *Cancer medicine*, Wiley Online Library, v. 5, n. 10, p. 3007–3017, 2016.
- 76 HAN, F.; LV, S.; LI, Z.; JIN, L.; FAN, B.; ZHANG, J.; ZHANG, R.; ZHANG, X.; HAN, L.; LI, J. Triple-synergistic 2d material-based dual-delivery antibiotic platform. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 1, p. 1–11, 2020.
- 77 JOKINEN, T.; KAUSIALA, O.; GARMASH, O.; PERÄKYLÄ, O.; JUNNINEN, H.; SCHOBESBERGER, S.; YAN, C.; SIPILÄ, M.; RISSANEN, M. P. et al. Production of highly oxidized organic compounds from ozonolysis of beta-caryophyllene: laboratory and field measurements. *Boreal Environment Research*, 2016.
- 78 ASSELINEAU, J.; ROUSSEL, J.; PICHINOTY, F. Chemotaxonomy of gram-positive bacteria metabolizing beta-caryophyllene. *Research in Microbiology*, v. 141, n. 5, p. 599–607, 1990.
- 79 AHMED, A. F.; SU, J.-H.; SHIUE, R.-T.; PAN, X.-J.; DAI, C.-F.; KUO, Y.-H.; SHEU, J.-H. New β -caryophyllene-derived terpenoids from the soft coral *Sinularia anolobata*. *Journal of Natural Products*, ACS Publications, v. 67, n. 4, p. 592–597, 2004.
- 80 SMITH, B. P.; HAYASAKA, Y.; TYLER, M. J.; WILLIAMS, B. D. β -caryophyllene in the skin secretion of the Australian green tree frog, *Litoria caerulea*: An investigation of dietary sources. *Australian Journal of Zoology*, CSIRO Publishing, v. 52, n. 5, p. 521–530, 2004.
- 81 LONG-FANG, G.; GAO-RAN, L.; LING, L. Caryophyllene-type sesquiterpenoids and α -furanones from the plant endophytic fungus *Pestalotiopsis theae*. *Chinese Journal of Natural Medicines*, Elsevier, v. 18, n. 4, p. 261–267, 2020.
- 82 YANG, J.; LI, Z.; GUO, L.; DU, J.; BAE, H.-J. Biosynthesis of β -caryophyllene, a novel terpene-based high-density biofuel precursor, using engineered *Escherichia coli*. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 99, p. 216–223, 2016.
- 83 ALMEIDA, M. R.; DARIN, J. D.; HERNANDES, L. C.; RAMOS, M. F. d. S.; ANTUNES, L. M. G.; FREITAS, O. d. Genotoxicity assessment of copaiba oil and its fractions in Swiss mice. *Genetics and Molecular Biology*, SciELO Brasil, v. 35, n. 3, p. 664–672, 2012.

- 84 RAMACHANDHIRAN, D.; SANKARANARAYANAN, C.; MURALI, R.; BABUKUMAR, S.; VINOTHKUMAR, V. β -caryophyllene promotes oxidative stress and apoptosis in kb cells through activation of mitochondrial-mediated pathway—an in-vitro and in-silico study. *Archives of Physiology and Biochemistry*, Taylor & Francis, p. 1–15, 2019.
- 85 DAHHAM, S. S.; TABANA, Y. M.; IQBAL, M. A.; AHAMED, M. B.; EZZAT, M. O.; MAJID, A. S.; MAJID, A. M. The anticancer, antioxidant and antimicrobial properties of the sesquiterpene β -caryophyllene from the essential oil of *aquilaria crassna*. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 7, p. 11808–11829, 2015.
- 86 WOO, H. J.; YANG, J. Y.; LEE, M. H.; KIM, H. W.; KWON, H. J.; PARK, M.; KIM, S.-k.; PARK, S.-Y.; KIM, S.-H.; KIM, J.-B. Inhibitory effects of β -caryophyllene on helicobacter pylori infection in vitro and in vivo. *International journal of molecular sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 21, n. 3, p. 1008, 2020.
- 87 SCHMITT, D.; LEVY, R.; CARROLL, B. Toxicological evaluation of β -caryophyllene oil: subchronic toxicity in rats. *International journal of toxicology*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 35, n. 5, p. 558–567, 2016.
- 88 KLAUKE, A.-L.; RACZ, I.; PRADIER, B.; MARKERT, A.; ZIMMER, A.; GERTSCH, J.; ZIMMER, A. The cannabinoid cb2 receptor-selective phytocannabinoid β -caryophyllene exerts analgesic effects in mouse models of inflammatory and neuropathic pain. *European Neuropsychopharmacology*, Elsevier, v. 24, n. 4, p. 608–620, 2014.
- 89 QUIÑONES, O. G.; HOSSY, B. H.; PADUA, T. A.; MIGUEL, N. C. d. O.; ROSAS, E. C.; RAMOS, M. F. d. S.; PIERRE, M. B. R. Copaiba oil enhances in vitro/in vivo cutaneous permeability and in vivo anti-inflammatory effect of celecoxib. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Oxford University Press, v. 70, n. 7, p. 964–975, 2018.
- 90 BRITO, L. F.; OLIVEIRA, H. B. M.; SELIS, N. das N.; SOUZA, C. L. S. e; JÚNIOR, M. N. S.; SOUZA, E. P. de; SILVA, L. S. C. d.; NASCIMENTO, F. de S.; AMORIM, A. T.; CAMPOS, G. B. et al. Anti-inflammatory activity of β -caryophyllene combined with docosahexaenoic acid in a model of sepsis induced by staphylococcus aureus in mice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Wiley Online Library, v. 99, n. 13, p. 5870–5880, 2019.
- 91 AMES-SIBIN, A. P.; BARIZÃO, C. L.; CASTRO-GHIZONI, C. V.; SILVA, F. M.; SÁ-NAKANISHI, A. B.; BRACHT, L.; BERSANI-AMADO, C. A.; MARÇAL-NATALI, M. R.; BRACHT, A.; COMAR, J. F. β -caryophyllene, the major constituent of copaiba oil, reduces systemic inflammation and oxidative stress in arthritic rats. *Journal of cellular biochemistry*, Wiley Online Library, v. 119, n. 12, p. 10262–10277, 2018.
- 92 FOTUKIAN, S. M.; BARATI, A.; SOLEYMANI, M.; ALIZADEH, A. M. Solvothermal synthesis of cufe2o4 and fe3o4 nanoparticles with high heating efficiency for magnetic hyperthermia application. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 816, p. 152548, 2020.
- 93 ZHANG, E.; WANG, L.; ZHANG, B.; XIE, Y.; WANG, G. Enhanced photocatalytic performance of polyvinylidene fluoride membrane by doped cufe2o4 nanocrystals for water treatment. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, v. 93, n. 2, p. 452–461, 2020.

- 94 MA, X.; HAO, R.; WANG, Z.; XU, P.; LUO, Y.; ZHAO, Y. Nanoscale CuFe_2O_4 monodispersedly anchored on reduced graphene oxide as excellent peroxydisulfate catalyst for removal of gaseous elemental mercury. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 401, p. 126101, 2020.
- 95 TANIGUCHI, N. Fundamentals and applications of nano technology. *Kogyo Chosakai*, 1988.
- 96 FU, Y.; CHEN, Q.; HE, M.; WAN, Y.; SUN, X.; XIA, H.; WANG, X. Copper ferrite-graphene hybrid: a multifunctional heteroarchitecture for photocatalysis and energy storage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 51, n. 36, p. 11700–11709, 2012.
- 97 SHAHNAVAZ, Z.; WOJ, P. M.; ALIAS, Y. A hydrothermally prepared reduced graphene oxide-supported copper ferrite hybrid for glucose sensing. *Ceramics International*, Elsevier, v. 41, n. 10, p. 12710–12716, 2015.
- 98 ZHANG, H.; GAO, S.; SHANG, N.; WANG, C.; WANG, Z. Copper ferrite-graphene hybrid: a highly efficient magnetic catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 59, p. 31328–31332, 2014.
- 99 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. X-ray diffraction: a practical approach: Springer science & business media. *New York*, 2013.
- 100 RAMAPRASAD, T.; KUMAR, R. J.; NARESH, U.; PRAKASH, M.; KOTHANDAN, D.; NAIDU, K. C. B. Effect of pH value on structural and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by low temperature hydrothermal technique. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 9, p. 095025, 2018.
- 101 HOU, H.; XU, G.; TAN, S.; XIANG, S. A facile hydrothermal synthesis of nanoscale CuFe_2O_4 spinels with enhanced infrared radiation performance. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 735, p. 2205–2211, 2018.
- 102 PARAMASIVAN, P.; VENKATESH, P. Controllable synthesis of CuFe_2O_4 nanostructures through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 84, p. 258–262, 2016.
- 103 KURIAN, J.; MATHEW, M. J. A facile approach to the elucidation of magnetic parameters of CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by hydrothermal route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 428, p. 204–212, 2017.
- 104 GUPTA, S.; JOSHI, P.; NARAYAN, J. Electron mobility modulation in graphene oxide by controlling carbon melt lifetime. *Carbon*, Elsevier, v. 170, p. 327–337, 2020.
- 105 STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 195, p. 145–154, 2014.
- 106 JOSE, P. P. A.; KALA, M.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S. Reduced graphene oxide produced by chemical and hydrothermal methods. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 5, n. 8, p. 16306–16312, 2018.

- 107 THIYAGARAJULU, N.; ARUMUGAM, S.; NARAYANAN, A. L.; MATHIVANAN, T.; RENUKA, R. R. Green synthesis of reduced graphene nanosheets using leaf extract of *tridax procumbens* and its potential in vitro biological activities. *Biointerface Res. Appl. Chem*, v. 11, p. 9975–9984, 2020.
- 108 KARTHIKEYAN, C.; RAMACHANDRAN, K.; SHEET, S.; YOO, D. J.; LEE, Y. S.; KUMAR, Y. S.; KIM, A. R.; KUMAR, G. G. Pigeon-excreta-mediated synthesis of reduced graphene oxide (rgo)/cufe2o4 nanocomposite and its catalytic activity toward sensitive and selective hydrogen peroxide detection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 4897–4905, 2017.
- 109 ZHAO, Y.; HE, G.; DAI, W.; CHEN, H. High catalytic activity in the phenol hydroxylation of magnetically separable cufe2o4–reduced graphene oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 53, n. 32, p. 12566–12574, 2014.
- 110 HASHEMIAN, S.; RAHIMI, M.; KERDEGARI, A. A. Cufe2o4@ graphene nanocomposite as a sorbent for removal of alizarine yellow azo dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, Taylor & Francis, v. 57, n. 31, p. 14696–14707, 2016.
- 111 RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 34, 2012.
- 112 HINRICHS, R. Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do rio grande do sul. IGeo/UFRGS, 2014.
- 113 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, APS, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.
- 114 WANG, Z.; DOWNS, R. T.; PISCHEDDA, V.; SHETTY, R.; SAXENA, S.; ZHA, C.; ZHAO, Y.; SCHIFERL, D.; WASKOWSKA, A. High-pressure x-ray diffraction and raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel cufe 2 o 4. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 9, p. 094101, 2003.
- 115 SHIM, S.-H.; DUFFY, T. S. Raman spectroscopy of fe2o3 to 62 gpa. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 87, n. 2-3, p. 318–326, 2002.
- 116 BALAJI, M.; LEKHA, P. C.; PADIYAN, D. P. Core–shell structure in copper ferrite–polyaniline nanocomposite: Confirmation by laser raman spectra. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 62, p. 92–97, 2012.
- 117 ASTARAKI, H.; MASOUDPANAH, S.; ALAMOLHODA, S. Effects of fuel contents on physicochemical properties and photocatalytic activity of cufe2o4/reduced graphene oxide (rgo) nanocomposites synthesized by solution combustion method. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 13402–13410, 2020.
- 118 NIRUMAND, L.; FARHADI, S.; ZABARDASTI, A. Magnetically separable ag/cufe2o4/reduced graphene oxide ternary nanocomposite with high performance for the removal of nitrophenols and dye pollutants from aqueous media. *Acta Chimica Slovenica*, v. 65, n. 4, p. 919–931, 2018.
- 119 WU, L.-K.; WU, H.; ZHANG, H.-B.; CAO, H.-Z.; HOU, G.-Y.; TANG, Y.-P.; ZHENG, G.-Q. Graphene oxide/cufe2o4 foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 334, p. 1808–1819, 2018.

- 120 HAFEEZ, H. Y.; LAKHERA, S. K.; KARTHIK, P.; ANPO, M.; NEPPOLIAN, B. Facile construction of ternary $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposite supported reduced graphene oxide (rGO) photocatalysts for the efficient hydrogen production. *Applied surface science*, Elsevier, v. 449, p. 772–779, 2018.
- 121 LI, J.-Q.; SUN, Y.-H.; HUANG, M.-X.; NAN, J.-M. Mesoporous $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ and reduced-graphene oxide composite anodes mediated by prussian blue analogues and different surfactants for advanced lithium storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 788, p. 690–700, 2019.
- 122 CAVALHEIRO, E.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. *Química Nova*, v. 18, n. 3, p. 305–308, 1995.
- 123 DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. Princípios e aplicações de análise térmica. *São Carlos: IQSC*, p. 40, 2012.
- 124 RAJPUT, J. K.; ARORA, P.; KAUR, G.; KAUR, M. CuFe_2O_4 magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4h-chromene-3-carbonitrile scaffolds. *Ultrasonics sonochemistry*, Elsevier, v. 26, p. 229–240, 2015.
- 125 KUMAR, A.; ROUT, L.; ACHARY, L. S. K.; MOHANTY, S. K.; DASH, P. A combustion synthesis route for magnetically separable graphene oxide– $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ nanocomposites with enhanced solar light-mediated photocatalytic activity. *New journal of chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 19, p. 10568–10583, 2017.
- 126 ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, Scientific Research Publishing, v. 6, n. 1, p. 1–18, 2017.
- 127 KOÇANALI, A.; VAROL, E. A. An experimental study on the electrical and thermal performance of reduced graphene oxide coated cotton fabric. *International Journal of Energy Research*, Wiley Online Library, v. 45, n. 9, p. 12915–12927, 2021.
- 128 CHEN, W.; YAN, L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 4, p. 559–563, 2010.
- 129 OMIDDEZYANI, S.; GHAREHKHANI, S.; YOUSEFI-ASLI, V.; KHAZAEI, I.; ASHJAEI, M.; NAYEBI, R.; SHEMIRANI, F.; HOUSHFAR, E. Experimental investigation on thermo-physical properties and heat transfer characteristics of green synthesized highly stable $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ nanofluid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 610, p. 125923, 2021.
- 130 CHANDEL, M.; MOITRA, D.; MAKKAR, P.; SINHA, H.; HORA, H. S.; GHOSH, N. N. Synthesis of multifunctional $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanocomposite: an efficient magnetically separable catalyst as well as high performance supercapacitor and first-principles calculations of its electronic structures. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 49, p. 27725–27739, 2018.

- 131 LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; NARDECCHIA, S.; CRUZ, L. R. d. O.; SOUZA, M. d. M. V. M.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 22, 2018.
- 132 HOU, L.; GE, F.; NIU, Y.; YUAN, C. Efficient fabrication of spinel copper ferrite with enhanced high infrared radiation properties. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 13, p. 21166–21171, 2020.
- 133 GOMES, G. A.; COSTA, G. L. da; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S. Synthesis of ferrite nanoparticles $\text{Cu}_1\text{-xAg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and evaluation of potential antibacterial activity. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 381–386, 2018.
- 134 RAMACHANDHIRAN, D.; SANKARANARAYANAN, C.; MURALI, R.; BABUKUMAR, S.; VINOTHKUMAR, V. β -caryophyllene promotes oxidative stress and apoptosis in kb cells through activation of mitochondrial-mediated pathway—an in-vitro and in-silico study. *Archives of Physiology and Biochemistry*, Taylor & Francis, p. 1–15, 2019.
- 135 MAKSOUUD, M. A.; EL-SAYYAD, G. S.; ASHOUR, A.; EL-BATAL, A. I.; ELSAYED, M. A.; GOBARA, M.; EL-KHAWAGA, A. M.; ABDEL-KHALEK, E.; EL-OKR, M. Antibacterial, antibiofilm, and photocatalytic activities of metals-substituted spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Microbial pathogenesis*, Elsevier, v. 127, p. 144–158, 2019.
- 136 OLIVEIRA, V. D. d.; RUBINGER, R. M.; SILVA, M. R. d.; OLIVEIRA, A. F.; RODRIGUES, G.; RIBEIRO, V. A. d. S. Magnetic and electrical properties of $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 19, p. 786–790, 2016.
- 137 ZEN, E.-a. *Validity of “vegard’s law”*. [S.l.]: Mineralogical Society of America, 1956.
- 138 JACOB, K.; RAJ, S.; RANNESH, L. Vegard’s law: a fundamental relation or an approximation? *International Journal of Materials Research*, De Gruyter, v. 98, n. 9, p. 776–779, 2007.
- 139 ROCHA, A.; MAGNAGO, L.; SANTOS, J.; LEAL, V.; MARINS, A.; PEGORETTI, V.; FERREIRA, S.; LELIS, M.; FREITAS, M. Copper ferrite synthesis from spent lithium batteries for multifunctional application as catalyst in photo fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 113, p. 231–240, 2019.
- 140 LI, Z.; MA, S.; XU, S.; FU, H.; LI, Y.; ZHAO, P.; MENG, Q. Heterogeneous catalytic degradation of organic pollutants by peroxy monosulfate activated with nitrogen doped graphene oxide loaded CuFe_2O_4 . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 577, p. 202–212, 2019.
- 141 RUMMERY, T.; MACDONALD, D. D. *The Thermodynamics of Selected Transition Metal Ferrites in High Temperature Aqueous Systems*. [S.l.]: Whiteshell Nuclear Research Establishment, 1973.
- 142 CLARAMUNT, S.; VAREA, A.; LOPEZ-DIAZ, D.; VELÁZQUEZ, M. M.; CORNET, A.; CIRERA, A. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 18, p. 10123–10129, 2015.

- 143 FERREIRA, H.; POMA, G.; ACOSTA, D.; BARZOLA-QUIQUIA, J.; QUINTANA, M.; BARRETO, L.; CHAMPI, A. Laser power influence on raman spectra of multilayer graphene, multilayer graphene oxide and reduced multilayer graphene oxide. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2018. v. 1143, n. 1, p. 012020.
- 144 FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P.; COSTA, A. P. d.; NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 22, 2018.
- 145 OLIVEIRA, A.; PEREIRA, A.; BETTIO, G.; TARLEY, C. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho. 2019.
- 146 SAINI, P.; SHARMA, R.; CHADHA, N. et al. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using x-ray diffraction and raman spectroscopy. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, v. 55, n. 9, p. 625–629, 2017.
- 147 BEAMS, R.; CANÇADO, L. G.; NOVOTNY, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 8, p. 083002, 2015.
- 148 CANCADO, L.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y.; MIZUSAKI, H.; SPEZIALI, N.; JORIO, A.; PIMENTA, M. Measuring the degree of stacking order in graphite by raman spectroscopy. *Carbon*, Elsevier, v. 46, n. 2, p. 272–275, 2008.
- 149 BOAROTO, J. A.; FERNANDES, A. B.; MOREIRA, L. M.; JR, L. S.; LIMA, C. José de. Identification and quantification of β -caryophyllene in copaiba oil using raman spectroscopy. *Instrumentation Science & Technology*, Taylor & Francis, v. 46, n. 3, p. 265–276, 2018.
- 150 WALL, M. The raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness. *Thermo Sci*, v. 5, p. 1–5, 2011.
- 151 MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.
- 152 COROS, M.; POGACEAN, F.; TURZA, A.; DAN, M.; BERGHIAN-GROSAN, C.; PANA, I.-O.; PRUNEANU, S. Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 119, p. 113971, 2020.
- 153 SHTEIN, M.; PRI-BAR, I.; VARENIK, M.; REGEV, O. Characterization of graphene-nanoplatelets structure via thermogravimetry. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 87, n. 8, p. 4076–4080, 2015.
- 154 HASEGAWA, M. Ellingham diagram. In: *Treatise on Process Metallurgy*. [S.l.]: Elsevier, 2014. p. 507–516.
- 155 LIU, F.; LIU, J.; YANG, Y.; WANG, Z.; ZHENG, C. Reaction mechanism of spinel CuFe_2O_4 with CO during chemical-looping combustion: an experimental and theoretical study. *Proceedings of the combustion institute*, Elsevier, v. 37, n. 4, p. 4399–4408, 2019.

- 156 STRANKOWSKI, M.; WŁODARCZYK, D.; PISZCZYK, Ł.; STRANKOWSKA, J. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, ftir, raman, and xrd studies. *Journal of Spectroscopy*, Hindawi, v. 2016, 2016.
- 157 VERMISOGLU, E.; GIANNAKOPOULOU, T.; ROMANOS, G.; GIANNOURI, M.; BOUKOS, N.; LEI, C.; LEKAKOU, C.; TRAPALIS, C. Effect of hydrothermal reaction time and alkaline conditions on the electrochemical properties of reduced graphene oxide. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 358, p. 100–109, 2015.
- 158 NEWBURY*, D. E.; RITCHIE, N. W. Is scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray spectrometry (sem/eds) quantitative? *Scanning*, Wiley Online Library, v. 35, n. 3, p. 141–168, 2013.
- 159 AMINI, M.; KAFSHDOUZSANI, M. H.; AKBARI, A.; GAUTAM, S.; SHIM, C.-H.; CHAE, K. H. Spinel copper ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Organometallic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 32, n. 9, p. e4470, 2018.
- 160 HEJAZY, N. K.; HAMMAD, T. M. Optical, structural and magnetic properties of copper-doped iron ferrite synthesized by a sol-gel method. *Palestinian Journal of Technology and Applied Sciences (PJTAS)*, n. 2, 2019.

ANEXO A – GRÁFICOS DE WILLIAMSON-HALL

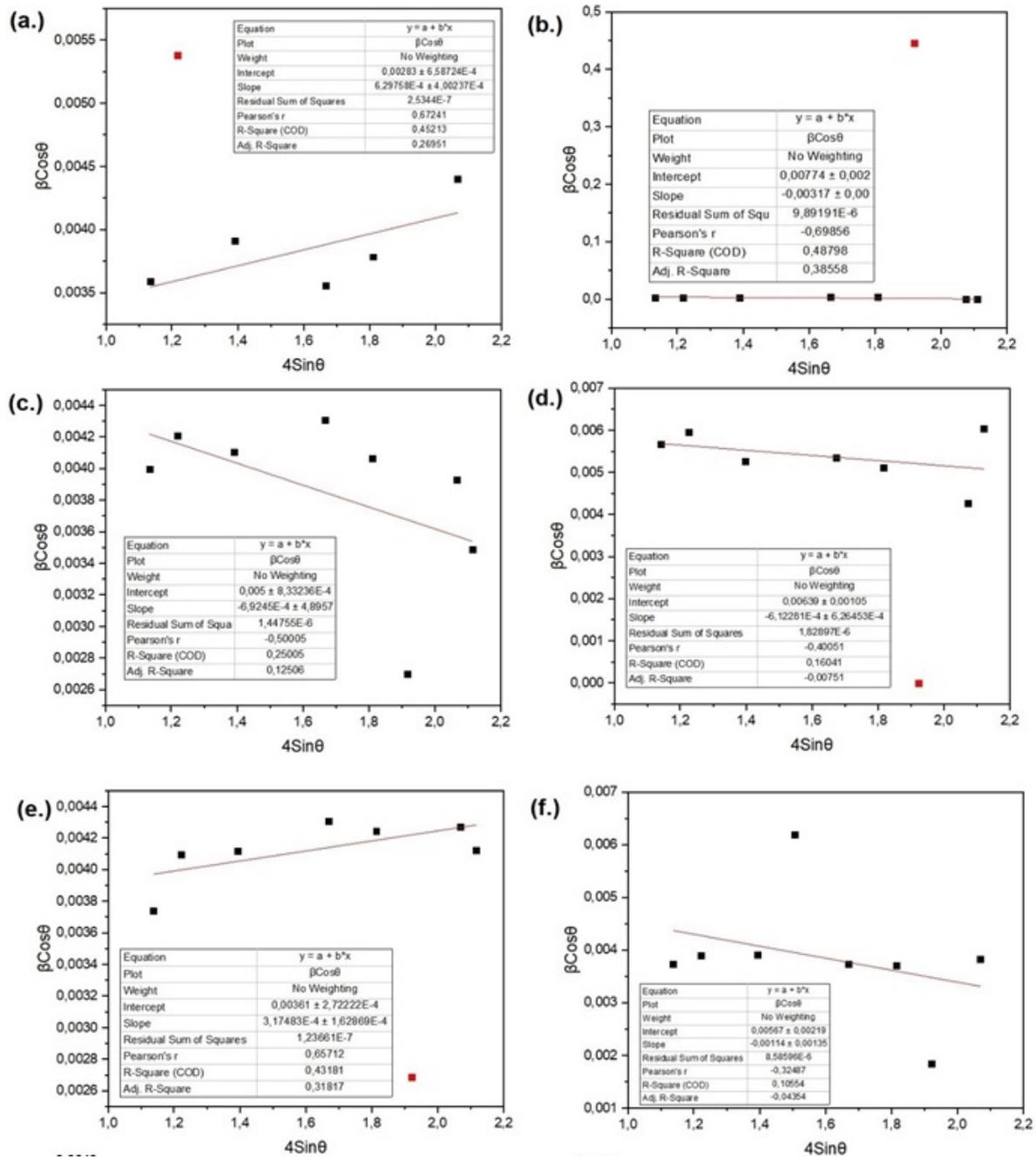


Figura A.1 – Gráficos de Williamson-Hall para as amostras: (a.) 150/NN1; (b.) 150/NN2; (c.) 200/NN1; (d.) 200/NN2; (e.) 250/NN1; e (f.) 250/NN2.

Fonte: do Autor

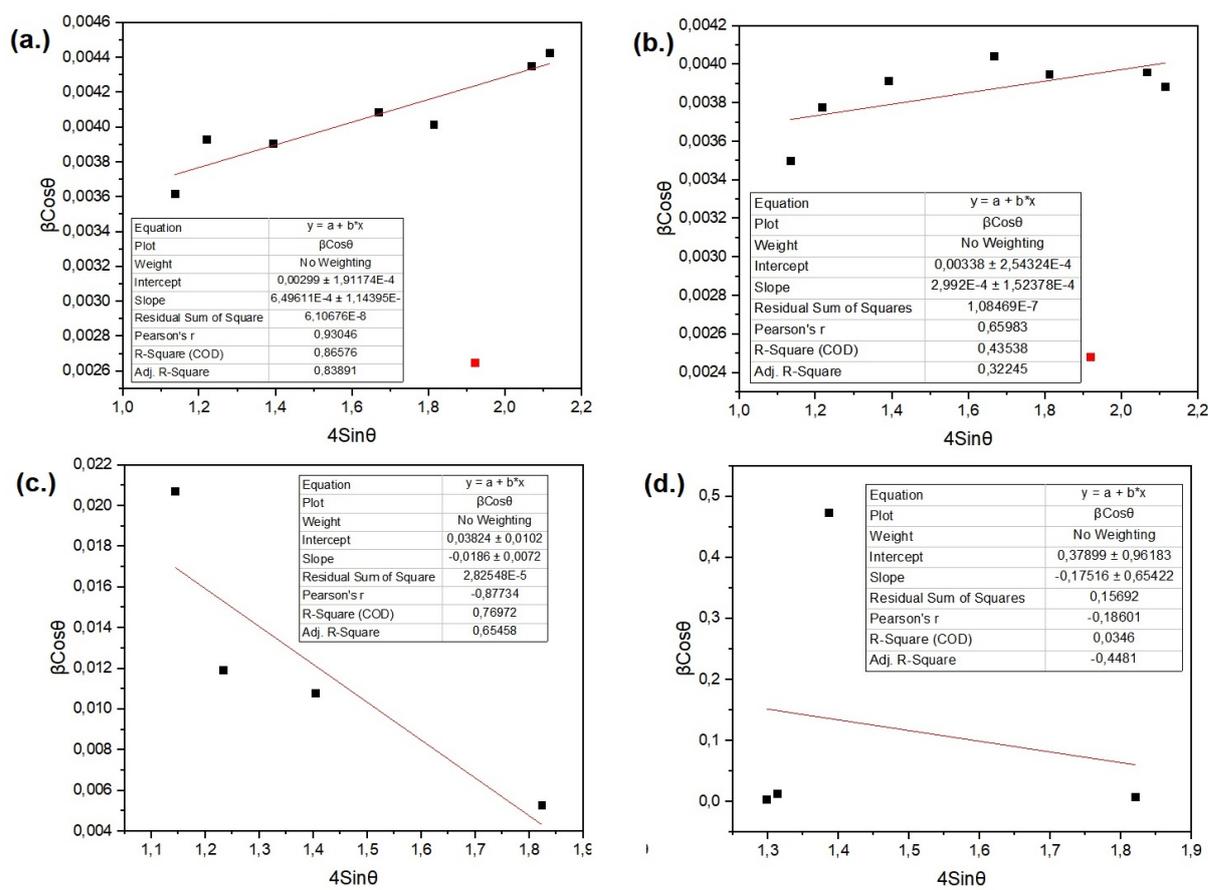


Figura A.2 – Gráficos de Williamson-Hall para as amostras: (a.) 300/NN1; (b.) 300/NN2; (e.) 200/NC11; e (f.) 200/NC12.

Fonte: do Autor

ANEXO B – ANÁLISE DE EDS

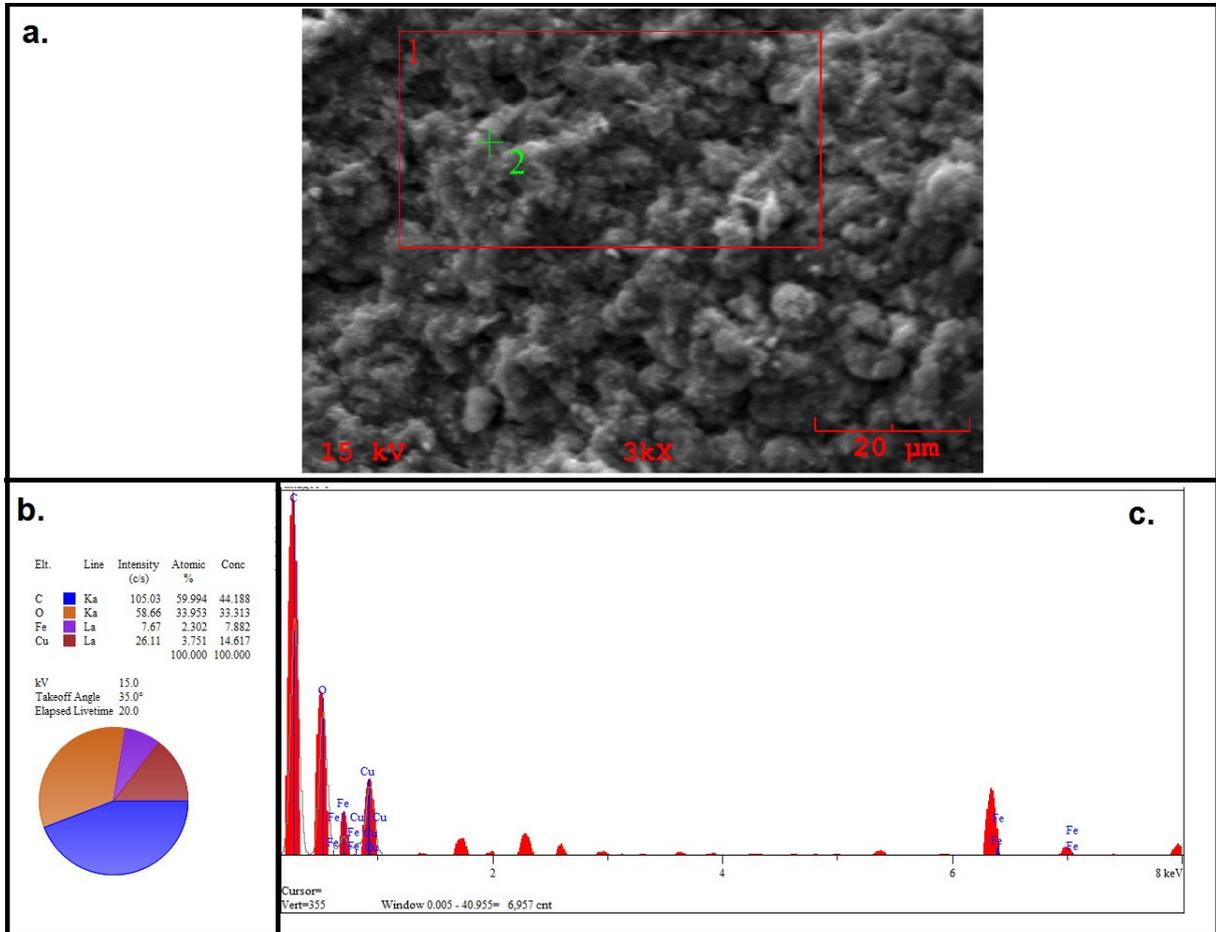


Figura B.1 – Análise de EDS da amostras 150/NN1.

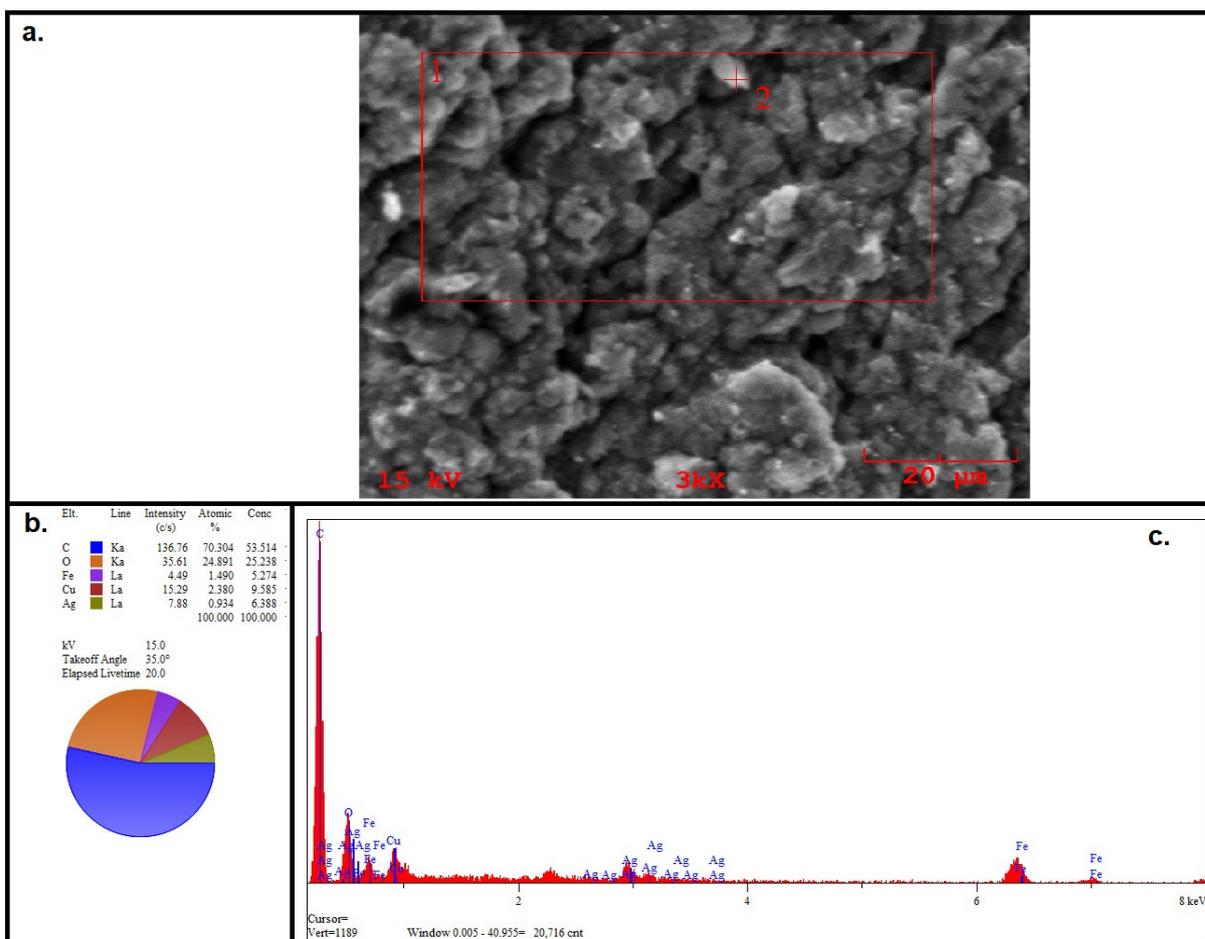


Figura B.2 – Análise de EDS da amostra 150/NN2.

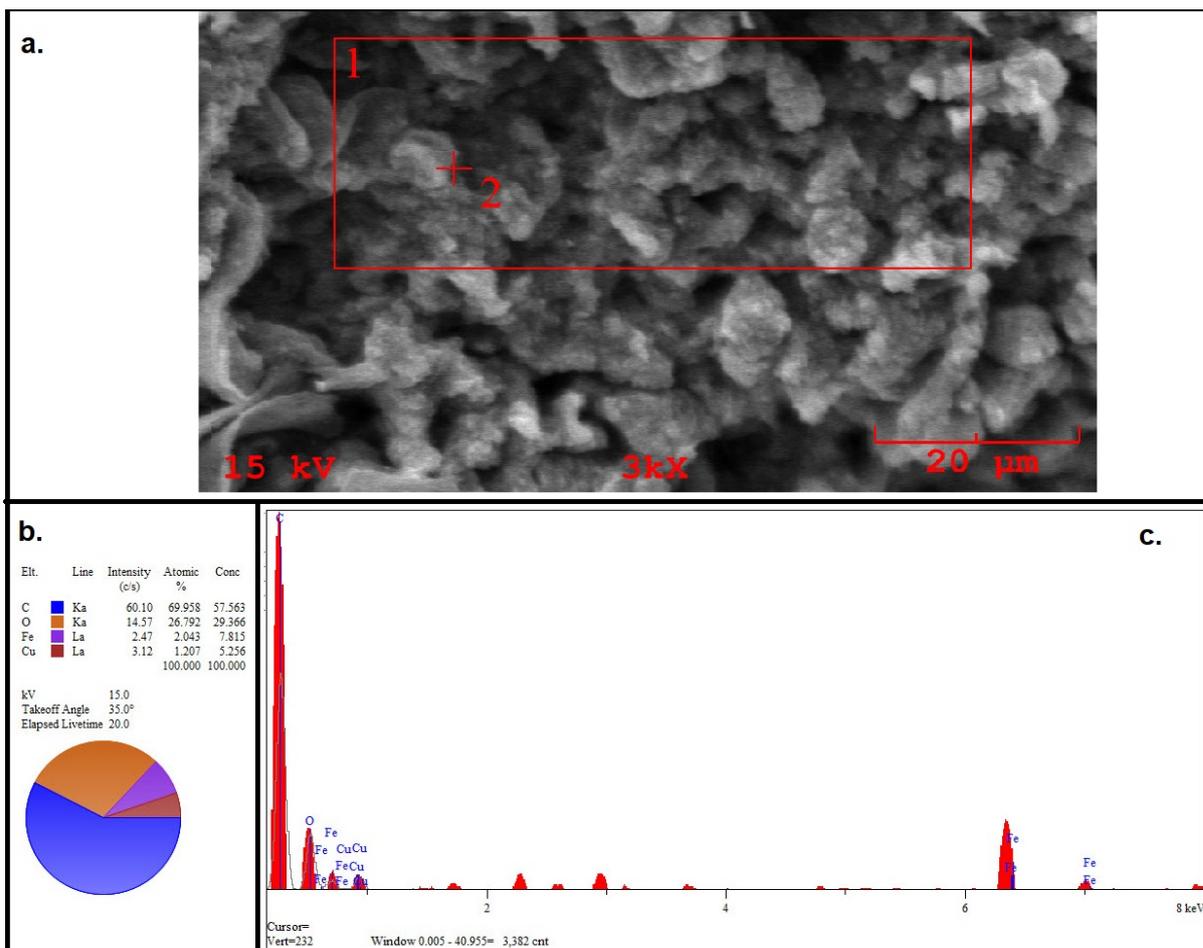


Figura B.3 – Análise de EDS da amostra 200/NN1.

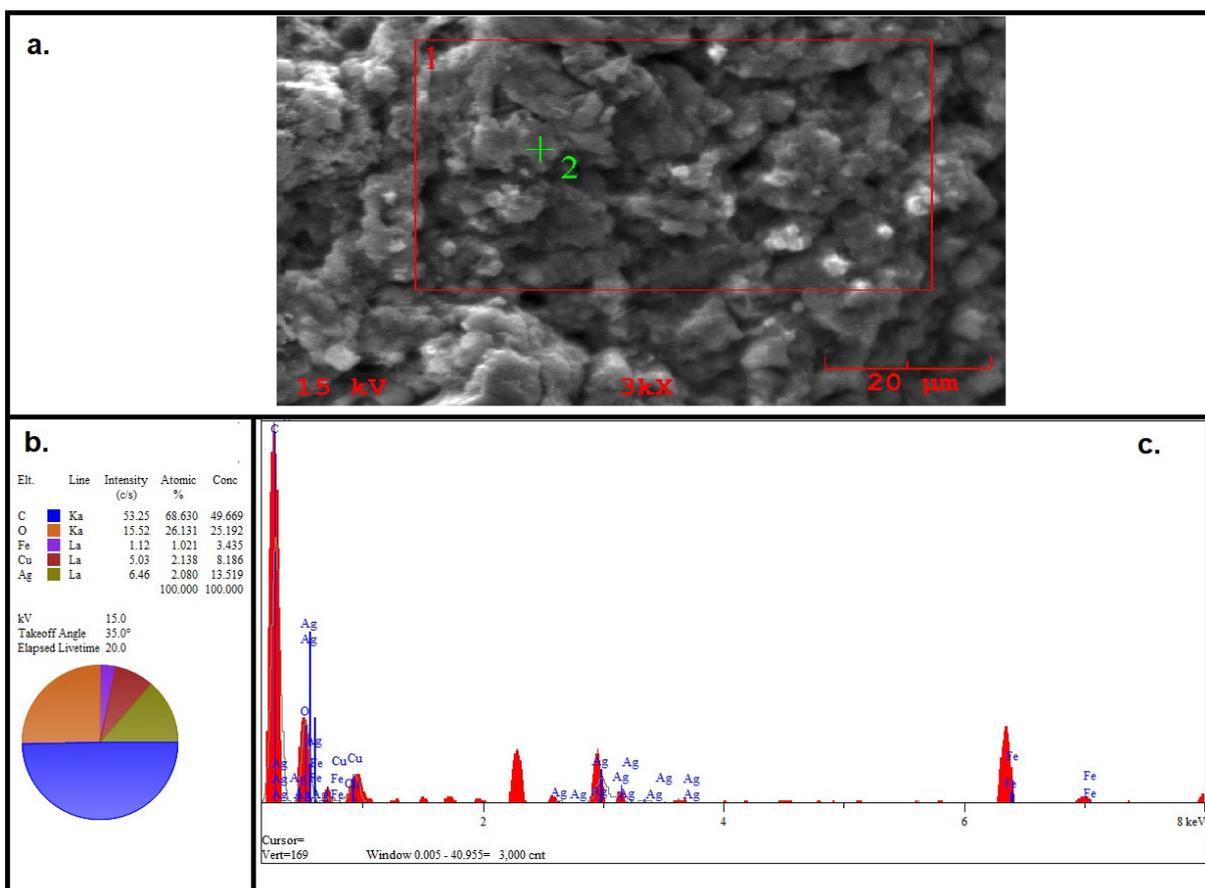


Figura B.4 – Análise de EDS da amostra 200/NN2.

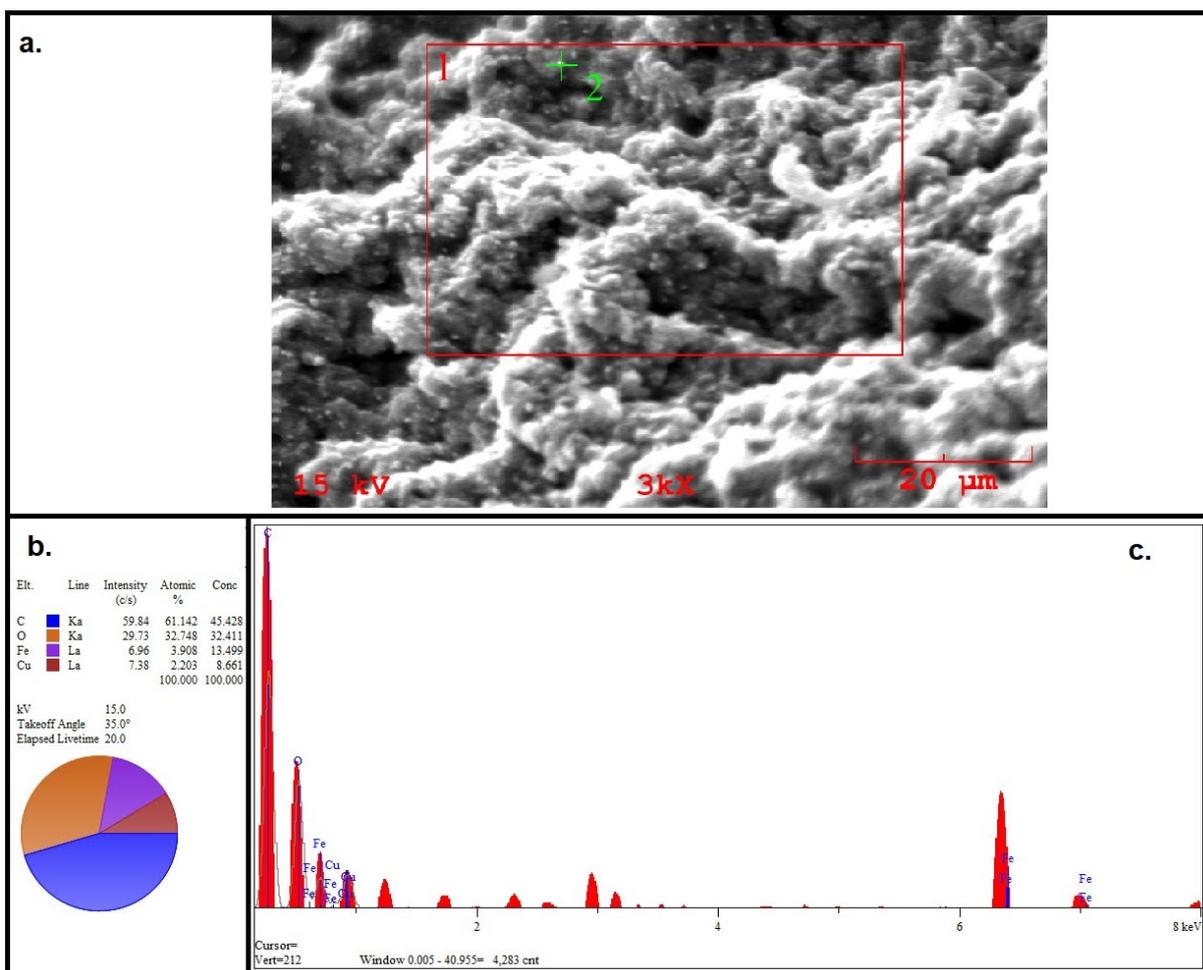


Figura B.5 – Análise de EDS das amostras 250/NN1

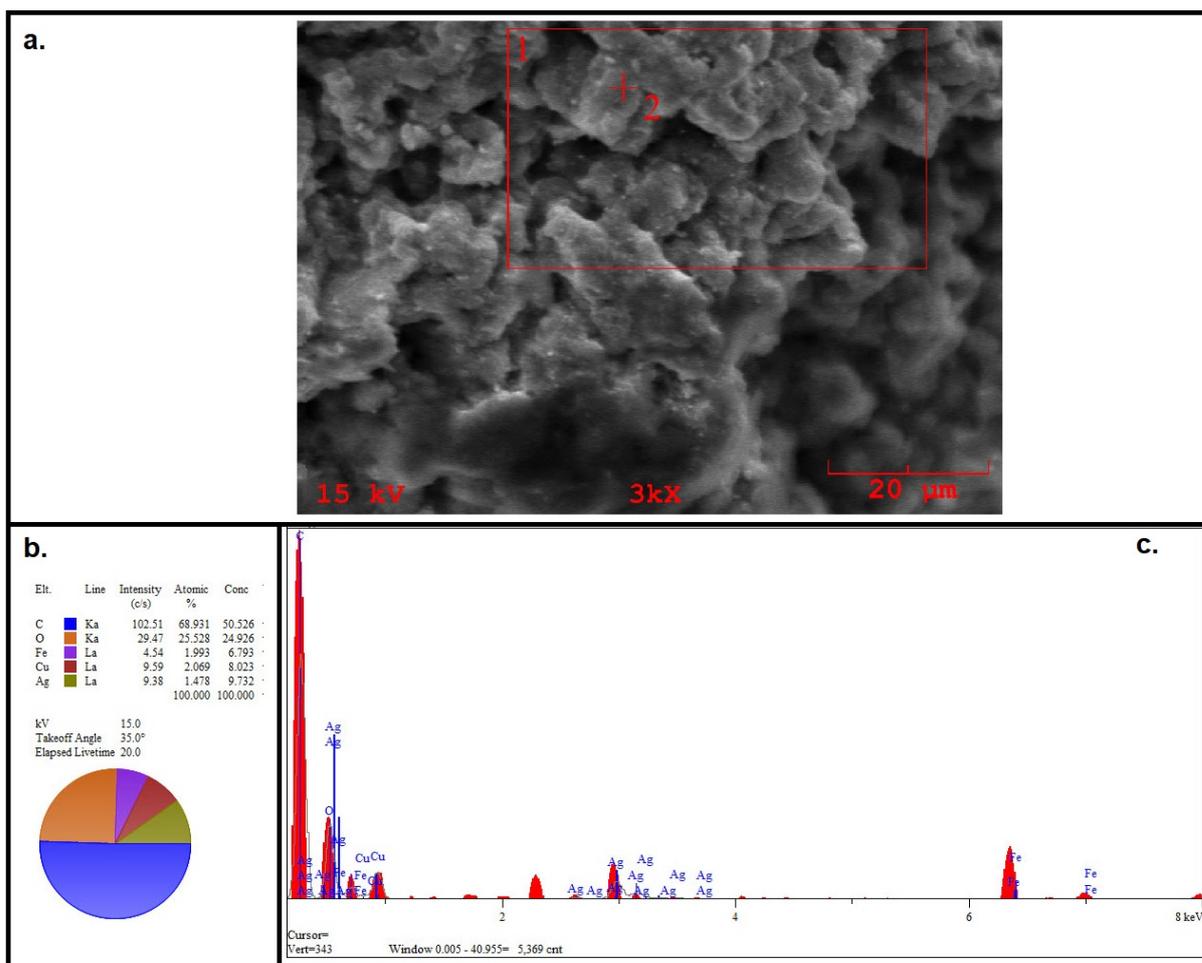


Figura B.6 – Análise de EDS da amostra 250/NN2.

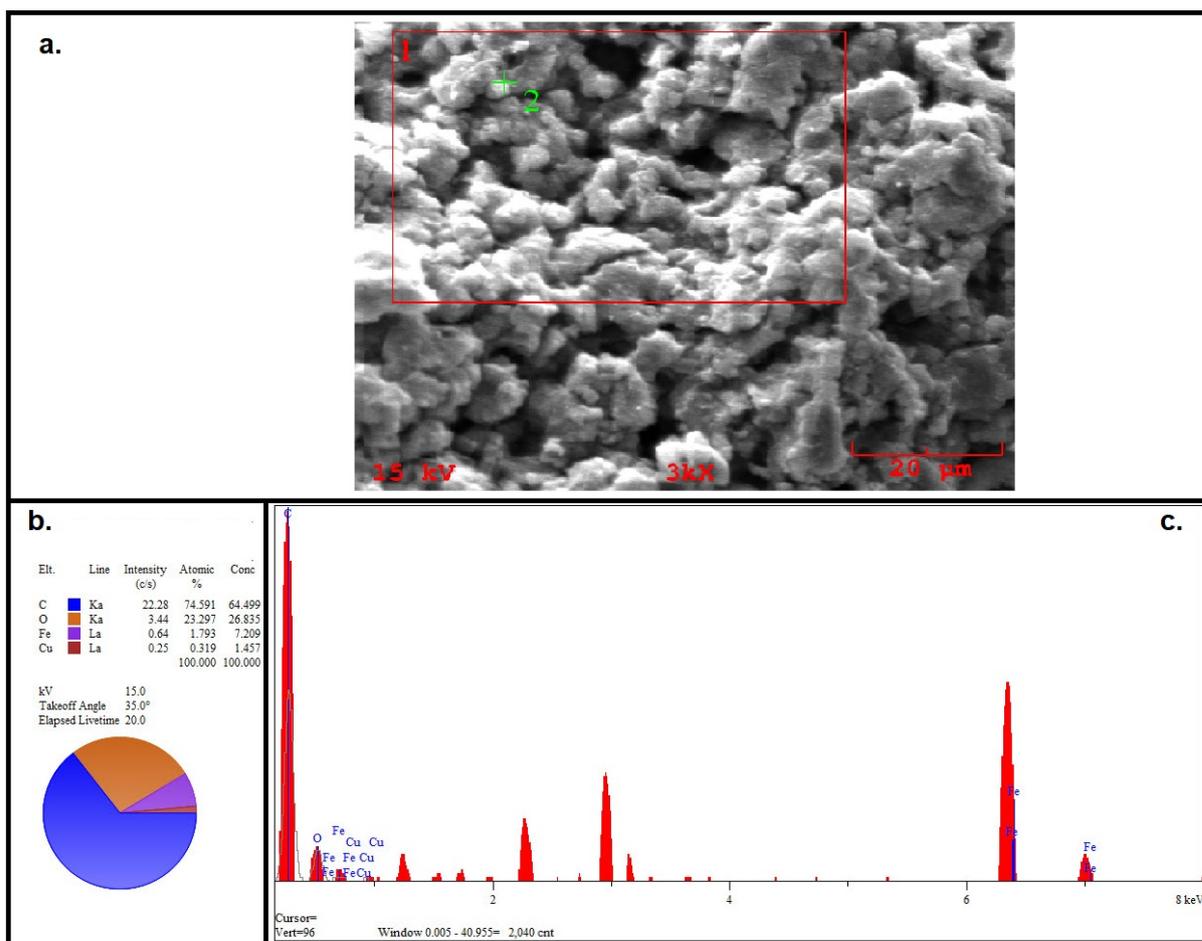


Figura B.7 – Análise de EDS da amostra 300/NN1.

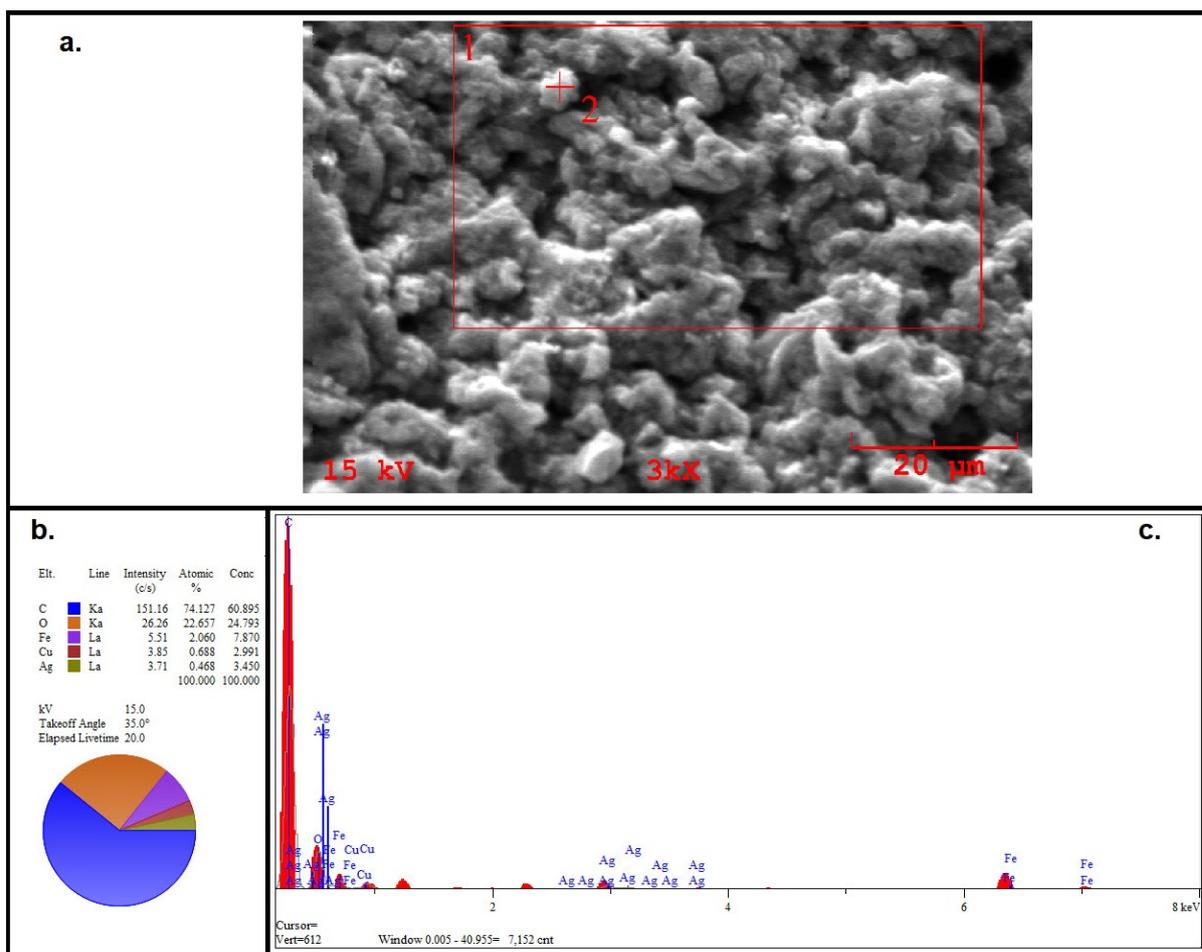


Figura B.8 – Análise de EDS da amostra 300/NN2.

ANEXO C – ESTIMATIVA DO PERCENTUAL ATÔMICO DE PRATA

Exemplo: Amostra 150/NN2:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	Percentual em Peso (W%)		Diferença	Volume	Densidade	Var. de Densidade	Var. de Volume	Massa da prata	Massa da Ferrita	Massa cruzada	Diferença de massa (g/mol)	M (g) (C1)	At. (%) do ion Ag	At. (%) Cu	
2	150/NN1	48,73	12,04	299,01	5,31			1587,7431	1589,6475	1569,8025	17,9405999999999	1,1299435	0,668794249737557	99,3312057503	
3	150/NN2	60,77		302,79	5,25	0,06	3,780000000000003	39,6522	1589,6475	1569,8025	17,9405999999999	1,1299435	0,668794249737557	99,3312057503	
4	200/NN1	62,03	-10,51	301,55	5,27			1589,1685	1589,1685	1522,8275	66,3409999999999	4,17457306	2,50230659296308	97,497693407	
5	200/NN2	51,52		314,77	5,05	0,22	13,22	138,6778	1589,5885	1522,8275	66,3409999999999	4,17457306	2,50230659296308	97,497693407	
6	200/NC1	50,75	-29,96	284,3	5,59			1589,237	1589,237	1538,063	51,174	3,22003578	1,92247028103628	98,077529719	
7	200/NC2	20,79		293,68	5,41	0,18	9,38	98,3962	1588,8088	1538,063	51,174	3,22003578	1,92247028103628	98,077529719	
8	250/NN1	67,49	-25,34	302,69	5,25			1589,1225	1589,1225	1561,8804	27,2420999999999	1,71428571	1,01710974382065	98,9828902562	
9	250/NN2	42,15		307,9	5,16	0,09	5,209999999999998	54,6529	1588,764	1561,8804	27,2420999999999	1,71428571	1,01710974382065	98,9828902562	
10	300/NN1	73,96	-15,36	296,96	5,35			1588,736	1588,736	1556,0704	32,6655999999998	2,05607477	1,22162566649418	98,7783743335	
11	300/NN2	58,6		303,01	5,24	0,109999999999999	6,050000000000001	63,4645	1587,7724	1556,0704	32,6655999999998	2,05607477	1,22162566649418	98,7783743335	
12															
13		Massa	Densidade									Media	Desvio Padrão		
14	Prata	107,87	10,49									2,45898256	1,22532706299385		
15												A1 - prata	A2 - cobre	C2 - Cobre	
16												107,87	63,55	98,8700564972	150/NN2
17														95,825426945	200/NN2
18														96,7799642218	200/NC2
19														98,2857142857	250/NN2
20														97,9439252336	300/NN2

Figura C.1 – Planilha de cálculos para estimativa do percentual de prata na ferrita de cobre.