



**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

MATTHEUS TORQUATO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FERRITA
DE MANGANÊS E ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADOS POR
SÍNTESE DIRETA**

Rio de Janeiro
2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MATTHEUS TORQUATO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FERRITA
DE MANGANÊS E ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADOS POR
SÍNTESE DIRETA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de
Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar
de Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi
Coorientador: Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior

Rio de Janeiro
2020

c2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear 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).

XXX.X Torquato, Mattheus

XXX.X Produção e caracterização de compósitos de ferrita de manganês óxido de grafeno preparados por síntese direta – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2020.

077p:il.

Orientador: Ronaldo Sergio de Biasi.

Coorientador: Emilson Ribeiro Viana Junior.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, abril de 2020.

1. Ferrita de manganês. 2. Óxido de grafeno. 3. Materiais absorvedores de micro-ondas. I. de Biasi, Ronaldo Sergio; Viana Junior, Emilson Ribeiro. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MATTHEUS TORQUATO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FERRITA
DE MANGANÊS E ÓXIDO DE GRAFENO PREPARADOS POR
SÍNTESE DIRETA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos
Materiais do Instituto Militar de Engenharia.

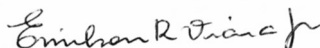
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi – IME

Coorientador: Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior – UTFPR-CT

Aprovada em 29 de abril de 2020 pela seguinte Banca Examinadora:



(Orientador) Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi – IME



(Coorientador) Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior – UTFPR-CT



Prof. Dr. José Brant de Campos – UERJ



Prof. Dr. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – IME



Prof. Dr. T.C. Wagner Anacleto Pinheiro – IME

Rio de Janeiro

Abril de 2020

*Dedico este trabalho aos meus pais e meu irmão,
que em meio a tudo que passamos nunca
deixaram de me amar e trabalhar em meu favor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que por meio do seu governo de amor e justiça, em minha vida, me proporciona ser feliz acima dos infortúnios e vencer os desafios apesar das dificuldades.

Agradeço aos meus orientadores, professor de Biasi e professor Emilson, por toda sua dedicação à nossa pesquisa e à minha formação. Como pesquisador, sou mais capaz hoje do que eu era quando começamos em 2018, e como pessoa, cresço a cada dia que compartilho tempo com vocês. Tenho uma profunda admiração pelos senhores e um enorme orgulho de ser vosso aluno.

Agradeço à minha família, meu pai Clovis, minha mãe Eunice, meu irmão Neto, minha cunhada Pâmela, minha inigualável sobrinha Helena e meu primo Emerson, por serem meu alicerce e meu lar, onde encontro paz e alegria. Amo vocês e o mestrado não é uma conquista minha, mas nossa.

Agradeço minha amada namorada, Laís, por nosso amor e parceria, que me dão o melhor dia a dia que eu jamais poderia sonhar. A conclusão desta etapa só foi possível porque você esteve comigo, e é difícil dizer em poucas palavras como você me faz crescer e ser feliz, amo tudo em nós, minha pequena.

Agradeço aos dois colegas mais próximos da minha pesquisa, a quem tenho o privilégio de chamar de amigos, Isadora e Wesley. Sem o cuidado de vocês em me formar e me ensinar, não estaria onde estou. Agradeço os ensinamentos nos laboratórios e as intensas discussões sobre nossos temas e resultados, além do sentimento de irmãos que criamos em nosso dia a dia. Vocês são incríveis!

Agradeço ao pesquisador Horácio, por me transmitir tanto conhecimento em assuntos pertinentes à essa dissertação, tornando-a melhor. Obrigado por todo o apoio, dedicação e cuidado, meu amigo.

Agradeço aos professores que tive neste mestrado, Leila Cruz, André Rossi, Coronel Wagner e Major Simone pela transmissão de conhecimento e pelas boas discussões. Agradeço também aos professores e pesquisadores que ao longo destes vinte meses me fizeram aprender e entender melhor o mundo em que vivemos.

Agradeço aos meus amigos e colegas de IME por me presentarem com um ambiente tão incrível. A lista é extensa e para não deixar ninguém de fora dela segue um grande abraço a todos!

Agradeço aos meus amigos mais próximos, aos meus primos e familiares, aos companheiros de república (e de quarentena) e aos amigos da vila e da Lauro Muller, por cada momento, desligado das obrigações, que pude partilhar com vocês. Foram de extremo valor!

Agradeço ao CBPF, em especial à professora Elisa Maria Baggio-Saitovitch e seu pós-doc Alex, pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

Agradeço ao CPRM, em especial ao servidor Vinícius, pelos ensaios de DRX, e pela disponibilidade incrível, obrigado, meu amigo.

Agradeço à UTFPR, e mais especificamente: ao colega Gustavo Wegher pelas discussões e contribuições a este trabalho; à professora Paula, do DAQBI, por disponibilizar o laboratório e pessoal; ao professor Jeferson, do DAFIS, por também ceder o laboratório e pessoal.

Agradeço ao Centro Microscopia da UFMG, ao LCPNano, ao Centro de Microscopia da UFPR e ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) UTFPR-CT, pelo auxílio na caracterização por espectroscopia Raman e MET.

Agradeço às agências de fomento: CNPq, CAPES, FAPEMIG e Fundação Araucária, pelo apoio financeiro a esta pesquisa e às instituições onde trabalhei.

“É um grande mal não fazer o bem”

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 JUSTIFICATIVA.....	20
1.2 OBJETIVOS.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 AS FERRITAS	22
2.1.1 A ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$).....	23
2.1.2 A ferrita de manganês como material absorvedor de micro-ondas	23
2.1.3 Modos vibracionais das ferritas analisados por espectroscopia Raman.....	25
2.2 O GRAFENO E SEUS DERIVADOS	26
2.2.1 Métodos de síntese do grafeno e seus derivados.....	28
2.2.2 Grafeno e seus derivados como materiais absorvedores de micro-ondas ..	29
2.2.3 Bandas características do óxido de grafeno na espectroscopia Raman	30
2.3 MECANISMOS DE ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS	31
2.3.1 Perdas elétricas.....	31
2.3.2 Perdas magnéticas.....	32
2.3.3 Interação das perdas elétricas e perdas magnéticas	32
2.3.4 Efeitos da morfologia	33
2.4 MÉTODOS DE MEDIDA.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 PRODUÇÃO DAS FERRITAS	36
3.1.1 Síntese por combustão.....	36
3.1.2 Síntese por sol-gel/combustão	37
3.2 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	39
3.2.1 Método de Hummers Modificado	39
3.3 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO	41
3.3.1 Síntese direta	41
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	43
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
3.6 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER.....	44
3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 ESTUDO DAS FERRITAS	45
4.1.1 Difração de raios X	45
4.1.2 Caracterização por MET	50
4.1.3 Espectroscopia Raman.....	54
4.1.4 Espectroscopia Mössbauer.....	58
4.2 ESCOLHA DA FERRITA A SER UTILIZADA NA SÍNTESE DIRETA ..	60
4.3 ESTUDO DO ÓXIDO DE GRAFENO	60
4.3.1 Caracterização por MET	61
4.3.2 Espectroscopia Raman	62
4.4 ESTUDO DO COMPÓSITO.....	63
4.4.1 Caracterização por MET.....	63
4.4.2 Espectroscopia Raman	66
5.CONCLUSÕES	67
6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7.REFERÊNCIAS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - A estrutura de espinélio: (a) sítio tetraédrico; (b) sítio octaédrico; (c) célula unitária; (d) posição relativa dos sítios na célula unitária (adaptado de CULLITY e GRAHAM, 2008).....	22
Figura 2.2 - Curva de histerese de nanopartículas de $MnFe_2O_4$ à temperatura ambiente e, no detalhe, a mesma curva para pequenos valores de campo magnético (Adaptado de ZHANG et al., 2014).....	24
Figura 2.3 - Modos de vibração associados ao sítio tetraédrico de um espinélio (adaptado de VERBLE, 1974).	26
Figura 2.4 - Algumas formas alotrópicas do carbono sp^2 : (a) grafeno de quatro camadas, (b) grafeno de uma camada, (c) nanotubo de carbono de parede simples e (d) fullereno (VAJTAI, 2013).	26
Figura 2.5 – Conversão do grafeno em GO e RGO (adaptado de PRIYARDASINI et al., 2018).....	27
Figura 2.6 - Esquema de síntese do grafeno pelos processos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> (EDWARDS e COLEMAN, 2013).	28
Figura 2.7 - Modelo esquemático dos mecanismos de absorção de micro-ondas para um compósito $CoFe_2O_4/RGO$ (adaptado de ZONG et al., 2015).....	34
Figura 3.1 - Soluções precursoras da fabricação pelo método de sol-gel combustão.	38
Figura 3.2 - Formação da fase sol-gel.	38
Figura 3.3 - Pó resultante da combustão, depois de macerado.	39
Figura 4.1 - Difractogramas das amostras GN1 (em preto) e GN2 (em vermelho), fabricadas por combustão.	45
Figura 4.2 - Difractogramas das amostras ACN1 (em preto) e ACN2 (em vermelho), fabricadas por sol/gel combustão.	47
Figura 4.3 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de combustão com razão G/N = 1,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).	50

Figura 4.4 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de combustão com razão G/N = 2,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).	51
Figura 4.5 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de sol/gel combustão com razão AC/N = 1,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).	52
Figura 4.6 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de sol/gel combustão com razão AC/N = 2,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).	53
Figura 4.7 - Espectro Raman da amostra GN1.	54
Figura 4.8 - Espectro Raman da amostra GN2.	55
Figura 4.9 - Espectro Raman da amostra ACN1.	56
Figura 4.10 - Espectro Raman da amostra ACN2.	57
Figura 4.11 - Espectros Mössbauer a 300 K das amostras GN1, GN2, ACN1 e ACN2.	58
Figura 4.12 – Espectros Mössbauer da amostra ACN1 a 200 K, 100 K, 30 K e 3 K.	59
Figura 4.13 - Imagens de MET de folhas de óxido de grafeno sintetizado pelo método de Hummers modificado para várias ampliações (a), (b), (c) e a SAED correspondente (d).	61
Figura 4.14 - Espectro Raman da amostra GO.	62
Figura 4.15 - Imagens de MET do compósito, sendo (a), (b), (c) das extremidades das folhas e (d), (e), (f) das regiões internas das folhas.	63
Figura 4.16 - Imagens de MET do compósito GN1/GO com grande ampliação.	64
Figura 4.17 - (a) SAED de uma região de uma folha do compósito muito decorada por nanopartículas de ferrita e (b) SAED de uma região de uma folha do compósito pouco decorada.	65
Figura 4.18 - Espectro Raman do compósito GN1/GO.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Métodos clássicos de produção de grafeno.	29
Tabela 3.1 - Quantidade dos reagentes utilizados para a formação de 3 g das ferritas de manganês sintetizadas pelo método de combustão.	37
Tabela 3.2 - Quantidade dos reagentes utilizados para a formação de 3 g das ferritas de manganês sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão.	38
Tabela 3.3 - Materiais usados para a síntese de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.	40
Tabela 3.4 - Materiais usados para a síntese direta do composto ferrita de manganês-óxido de grafeno.	42
Tabela 4.1 - Lista de picos e planos para as amostras GN1 e GN2.	46
Tabela 4.2 – Lista de picos e planos para amostra ACN1 e ACN2.	47
Tabela 4.3 – Parâmetros dos espectros Mössbauer das amostras GN1, GN2, ACN1 e ACN2 a 300 K.	59
Tabela 4.4 – Parâmetros do espectro Mössbauer da amostra ACN1 a diferentes temperaturas.	60

LISTA DE SIGLAS

IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_r	Permissividade relativa
ϵ'	Parte real da permissividade
ϵ''	Parte imaginária da permissividade
ϵ_0	Constante de permissividade
ϵ	Permissividade medida
μ_r	Permeabilidade relativa
μ'	Parte real da permeabilidade
μ''	Parte imaginária da permeabilidade
μ_0	Constante de permeabilidade
μ	Permeabilidade medida
a	Parâmetro de rede cristalina
d	Tamanho de cristalito

LISTA DE ABREVIATURAS

GO	<i>Graphene Oxide</i> (Óxido de Grafeno)
RGO	<i>Reduced Graphene Oxide</i> (Óxido de Grafeno Reduzido)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> (Difração de Área Seleccionada)
DRX	Difração de Raios X
P.A.	Padrão analítico
DI	Deionizada
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química em Fase Vapor)
MAM	Material Absorvedor de Micro-ondas
G/N	Razão glicina/nitratos
AC/N	Razão ácido cítrico/nitratos
GN1	Amostra de ferrita de manganês com G/N = 1,0
GN2	Amostra de ferrita de manganês com G/N = 2,0
ACN1	Amostra de ferrita de manganês com AC/N = 1,0
ACN2	Amostra de ferrita de manganês com AC/N = 2,0
GN1/GO	Amostra do compósito de ferrita de manganês e óxido de grafeno

RESUMO

Nos últimos anos os estudos de materiais absorvedores de micro-ondas têm tido um crescimento significativo em virtude de suas aplicações militares e biomédicas. As ferritas do tipo espinélio, em particular, são considerados materiais promissores para absorção de micro-ondas, graças a sua alta permeabilidade magnética. Estudos recentes mostram que a combinação das ferritas com grafeno, para formar compósitos, aumenta a absorção de micro-ondas, graças à alta permissividade elétrica do grafeno. Este estudo propõe uma nova rota de síntese, inédita na literatura, do compósito ferrita de manganês-óxido de grafeno ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$), que pode posteriormente ser reduzido para formar o compósito ferrita de manganês-óxido de grafeno reduzido ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$), absorvedor de micro-ondas. O método se baseia na adição conjunta de uma ferrita, previamente preparada, com o grafite durante a síntese do GO pelo método de Hummers modificado. Ferritas de manganês produzidas pelos métodos de combustão e sol-gel combustão foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia Mõssbauer e microscopia eletrônica de transmissão (MET), enquanto GO e o compósito $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ foram caracterizados por MET e espectroscopia Raman. Os resultados de MET apontam para uma decoração das folhas de GO com nanopartículas de ferrita e as medidas de espectroscopia Raman mostram espectros bem definidos de ferrita de manganês e óxido de grafeno.

Palavras-chave: Ferrita de manganês; Óxido de grafeno; Materiais absorvedores de micro-ondas.

ABSTRACT

In the last few years, the study of microwave absorbing materials has received considerable attention due to military and biomedical applications. Spinel ferrites, in particular, are seen as promising materials for microwave absorption due to their high magnetic permeability. Recent studies show that the combination of ferrites with graphene to form composites increases microwave absorption due to the high electric permittivity of graphene. This study proposes a new synthesis route of a manganese ferrite/graphene oxide compound ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$) that can subsequently be reduced to the microwave-absorbing compound manganese ferrite/reduced graphene oxide ($\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$). The method is based on the addition of a previously prepared to graphite during the synthesis of GO by the Hummers' method. Manganese ferrites produced by combustion and sol-gel combustion were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and electron transmission microscopy (TEM), while GO and the $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ composite were characterized by TEM and Raman spectroscopy. The TEM results show that the GO sheets are decorated with ferrite nanoparticles and the Raman measurements show well defined manganese ferrite and graphene oxide spectra.

Keywords: Manganese ferrite; Graphene oxide; Microwave absorbing materials.

1. INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia são alvo de discussões científicas desde o começo do seu entendimento, que usualmente é tido como a palestra de Richard Feynman no fim de dezembro do ano de 1959, para a American Physical Society, intitulada *There's plenty of room at the bottom* (“Há muito espaço lá embaixo”). Nela, o ilustre físico esboça a possibilidade de controlar e manipular a matéria em escalas muito pequenas, até mesmo a escala atômica. Nos dias de hoje, elas constituem um importante ramo da pesquisa científica e do desenvolvimento tecnológico (NERLICH e LEMANCZYK, 2015).

Um aspecto relevante do estudo dos nanomateriais se dá pela capacidade que os materiais têm, quando em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), de apresentar propriedades diferentes das que os mesmos materiais apresentam em escala macroscópica. Tornando-se interessante o estudo de métodos de síntese, técnicas de caracterização e produção de compostos nanoestruturados (VAJTAI, 2013).

Uma importante classe de compostos nanoestruturados, com destaque em dispositivos eletrônicos, são as ferritas, materiais cerâmicos formados pela combinação de átomos de ferro com metais e oxigênio. Essa importância se dá pelos métodos de síntese controlarem aspectos como tamanho e forma, além de fornecerem controle sobre as propriedades químicas, elétricas e magnéticas do composto. Justificando-se o amplo estudo das ferritas em diversas aplicações, dentre elas, como materiais absorvedores de micro-ondas (MAM) que, por meio de fenômenos magnéticos, impedem a reflexão e transmissão dessas ondas. (KEFENI et al., 2017).

Outra área bastante explorada nos últimos anos para a aplicação de ferritas nanométricas é a área biomédica, na qual podem ser usadas para diagnóstico, tratamento de câncer por hipertermia, separação biomagnética, condução de fármacos e aplicação de contraste, entre outras (AMIRI et al., 2019; KEFENI et al., 2020).

Em paralelo a este avanço nos estudos das ferritas, os estudos de grafeno caminharam de igual modo, ou até com maior intensidade. A alta condutividade térmica, elétrica e uma grande área superficial específica podem ser citadas como grandes vantagens que fazem do grafeno e seus derivados excelentes materiais para

aplicações tanto na área biomédica, em especial na condução de fármacos, como nos dispositivos eletrônicos, em especial como MAM. (ZHANG et al., 2017; MENG et al., 2018).

Nas últimas duas décadas se intensificaram os estudos de absorção de micro-ondas por compósitos, combinações de materiais com diferentes propriedades que apresentam um desempenho melhor que o dos materiais quando considerados isoladamente. Uma classe de materiais que vem sendo estudada para absorção de micro-ondas é a dos compósitos de ferritas e grafeno (PANWAR et al., 2015).

1.1 JUSTIFICATIVA

A ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) possui algumas propriedades que são favoráveis para uso em tintas absorvedoras de micro-ondas, como a facilidade de fabricação em escala nanométrica e a alta susceptibilidade magnética. Entretanto, ela também possui propriedades desfavoráveis, como alta massa específica e baixas perdas dielétricas. Por outro lado, o óxido de grafeno reduzido (RGO) apresenta, como propriedades favoráveis, baixa massa específica e altas perdas dielétricas, mas não é magnético.

O uso de um compósito $MnFe_2O_4$ /RGO, no qual nanopartículas de ferrita de manganês estão intercaladas entre as folhas de óxido de grafeno reduzido, tem por objetivo aproveitar as propriedades favoráveis dos dois materiais e, ao mesmo tempo, atenuar ou eliminar a maior parte das propriedades desfavoráveis à aplicação.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi investigar uma nova rota de fabricação de um compósito ferrita de manganês-óxido de grafeno ($MnFe_2O_4$ /GO) acrescentando nanopartículas de ferrita juntamente com o grafite na síntese do GO pelo método de Hummers modificado. Objetivando-se produzir uma matéria-prima que, por redução, conduza ao compósito absorvedor de micro-ondas $MnFe_2O_4$ /RGO.

Para atender ao objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterizar as ferritas de manganês por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Área Seleccionada (SAED), espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer;
2. Caracterizar o óxido de grafeno (GO) por MET, SAED e espectroscopia Raman;
3. Selecionar dentre as ferritas de manganês a que apresentou resultados mais promissores para a adição na síntese do GO;
4. Adicionar em uma razão de massa de 1:1 a ferrita de manganês durante a síntese do GO pelo método de Hummers modificado, com ausência do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no final da síntese.
5. Caracterizar o compósito por MET, SAED e espectroscopia Raman para confirmar a decoração das folhas de GO com nanopartículas de ferrita de manganês.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AS FERRITAS

As ferritas são materiais cerâmicos formados pela ligação de um metal a óxidos de ferro (magnetita Fe_3O_4 e hematita Fe_2O_3). Elas podem ser de dois tipos que se diferenciam pela estrutura cristalina, as ferritas hexagonais e as ferritas cúbicas.

O arranjo cristalino das ferritas cúbicas, cuja fórmula estequiométrica é MFe_2O_4 , em que **M** é um metal divalente, é denominado estrutura de espinélio por ser a estrutura do mineral espinélio (MgAl_2O_4), na qual os íons de oxigênio se arranjam em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com os íons metálicos ocupando os sítios intersticiais. Existem dois tipos de sítios intersticiais, o sítio tetraédrico, também chamado de sítio A, no qual um íon metálico está no centro de um tetraedro formado por quatro átomos de oxigênio, e um sítio octaédrico, também chamado de sítio B, no qual o íon metálico está no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio. Na Figura 2.1, a seguir, são mostrados, de forma esquemática, os dois tipos de sítio e sua posição relativa na célula unitária do espinélio.

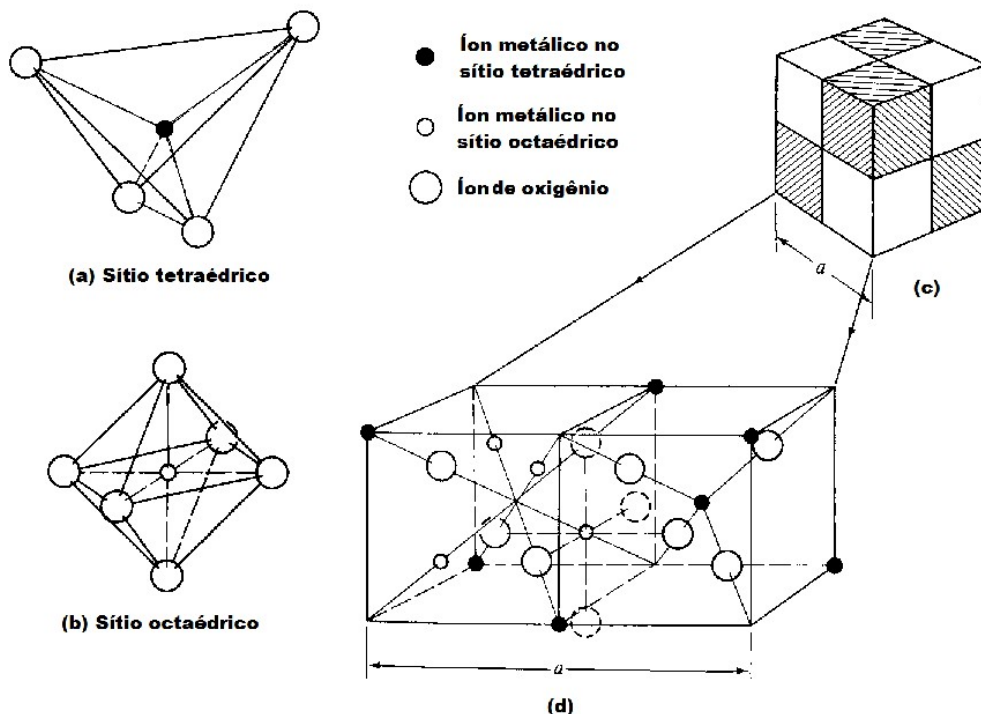


Figura 2.1 - A estrutura de espinélio: (a) sítio tetraédrico; (b) sítio octaédrico; (c) célula unitária; (d) posição relativa dos sítios na célula unitária (adaptado de CULLITY e GRAHAM, 2008).

A célula unitária de uma ferrita cúbica contém 32 ânions e 24 cátions, 8 em sítios tetraédricos e 16 em sítios octaédricos. As ferritas cúbicas podem ser de três tipos: normal, invertida ou parcialmente invertida, dependendo da forma como os cátions divalentes do metal e os cátions trivalentes de ferro ocupam os sítios. Em uma ferrita normal, os cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos e os cátions trivalentes de ferro ocupam os sítios octaédricos. Em uma ferrita invertida, os cátions divalentes ocupam sítios octaédricos e os cátions trivalentes de ferro se distribuem igualmente entre sítios tetraédricos e octaédricos. Nas ferritas parcialmente invertidas, os cátions divalentes e os cátions trivalentes de ferro ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos em proporções indicadas por um parâmetro denominado grau de inversão (CULLITY e GRAHAM, 2008).

2.1.1 A ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$)

A ferrita de manganês, cuja fórmula estequiométrica é $MnFe_2O_4$, é uma ferrita cúbica parcialmente invertida. Seu grau de inversão é de 0,2 para o material na forma macroscópica, o que significa que 80% dos cátions Mn^{2+} ocupam sítios tetraédricos e 20% ocupam sítios octaédricos (SAWATZKY et al., 1967; KEFENI et al., 2020). No caso de partículas nanométricas, o grau de inversão é maior e inversamente proporcional ao tamanho das partículas (MORRISH et al., 1997; GAJBHIYE et al., 2002). Isso significa que as propriedades magnéticas de nanopartículas de manganês dependem do tamanho das partículas (LI et al., 2010).

2.1.2 A ferrita de manganês como material absorvedor de micro-ondas

Os estudos envolvendo materiais absorvedores de micro-ondas (MAM) têm recebido uma atenção crescente nos últimos anos. Destacam-se os estudos sobre proteção de interferência eletromagnética em dispositivos elétricos e eletrônicos e a camuflagem de veículos militares por meio de tintas à base de nanopartículas (PANWAR et al., 2015; ZHANG et al., 2018).

Dentro deste contexto, a ferrita de manganês é considerada um material promissor para absorção de micro-ondas (ZHANG et al., 2018) devido às seguintes propriedades:

- Moderada magnetização de saturação (M_s), de acordo com XIAO et al. (2006), com valores de M_s da ordem de 49 emu/g com ausência de histerese (magnetização remanente e coercividade nulas), indicando superparamagnetismo. Valores ligeiramente superiores foram reportados por ZHANG et al. (2014), de $M_s = 65,1$ emu/g, com pequena magnetização remanente de 4,37 emu/g e baixa coercividade de 35,5 Oe. O comportamento descrito por ZHANG et al. (2014) é mostrado na Figura 2.2.

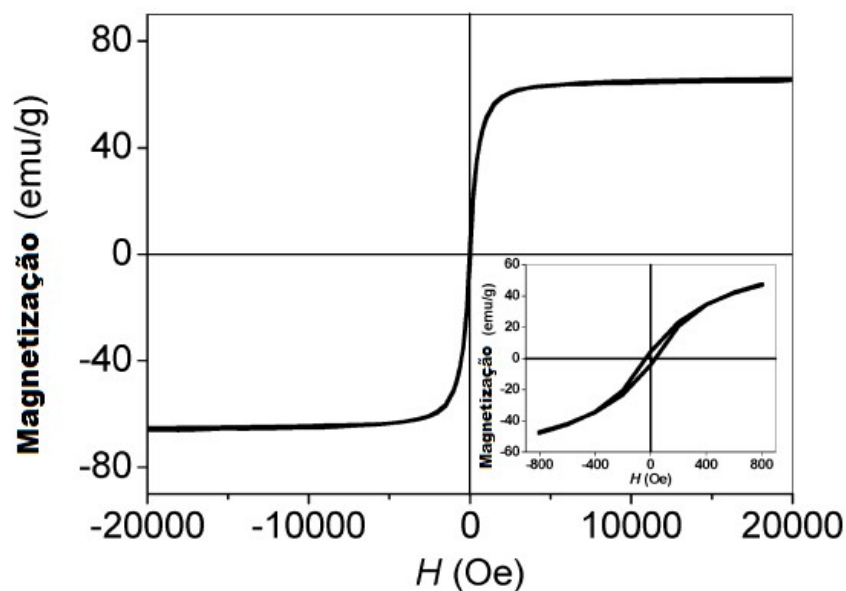


Figura 2.2 - Curva de histerese de nanopartículas de $MnFe_2O_4$ à temperatura ambiente e, no detalhe, a mesma curva para pequenos valores de campo magnético (Adaptado de ZHANG et al., 2014).

- Boas características associadas às perdas magnéticas na faixa de 2 a 18 GHz, reportadas por XIAO et al. (2006) e ZHANG et al. (2014).

Entretanto, conforme reportado por ZHANG et al. (2018), algumas propriedades da ferrita de manganês desfavorecem a aplicação como MAM, como a alta massa específica e a baixa capacidade de dissipação de energia por perdas dielétricas, por possuir alta resistividade.

2.1.3 Modos vibracionais das ferritas analisados por espectroscopia Raman

Como, neste estudo, as ferritas de manganês foram caracterizadas por espectroscopia Raman, convém apresentar um breve resumo dos seus modos vibracionais.

Os modos vibracionais foram investigados inicialmente para os óxidos de ferro por WALDRON (1955), ainda no espectro de infravermelho. Mais tarde, eles foram interpretados para a espectroscopia Raman por WHITE e DEANGELIS (1966) e, por fim, atribuídos ao grupo espacial $Fd3m$ por GRAVES et al. (1988).

Uma lista dos modos vibracionais associados ao grupo $Fd3m$ foi proposta por GÓMEZ et al. (2020). Os autores mostraram que são previstos pela teoria de grupos cinco modos vibracionais para a estrutura do espinélio: um modo A_{1g} , um modo E_g e três modos T_{2g} . Esses modos estão associados a vibrações do átomo do sítio A e da sub-rede tetraédrica como um todo. Uma descrição resumida dos modos é apresentada a seguir.

- I. As bandas localizadas entre 213 e 243 cm^{-1} estão associadas a movimentos de translação do tetraedro MO_4 , em que M é o íon divalente e O são os íons de oxigênio que formam a estrutura tetraédrica. Este é o modo ativo $T_{2g}(1)$.
- II. As bandas localizadas entre 334 e 352 cm^{-1} estão associadas a vibrações de dobramento simétrico dos íons O em relação ao íon M do sítio tetraédrico. Este é o modo ativo E_g .
- III. As bandas entre 478 e 488 cm^{-1} estão associadas a vibrações de estiramento assimétrico da ligação $M-O$ do sítio tetraédrico. Este é o modo ativo $T_{2g}(2)$.
- IV. As bandas entre 540 e 571 cm^{-1} estão associadas a vibrações de dobramento assimétrico dos íons O em relação ao íon M do sítio tetraédrico. Este é o modo ativo $T_{2g}(3)$.
- V. Finalmente, as bandas entre 600 e 710 cm^{-1} estão associadas a vibrações de estiramento simétrico da ligação $M-O$ do sítio tetraédrico. Este é o modo ativo A_{1g} .

Outros pesquisadores observaram os mesmos modos ativos, mas em intervalos um pouco diferentes. De acordo com TESTA-ANTA et al. (2019), para ferrita de manganês, o modo vibracional A_{1g} é observado no intervalo de 588 a 608 cm^{-1} , enquanto VARSHNEY et al. (2011) observam para o mesmo A_{1g} um deslocamento Raman de 624,84 cm^{-1} , além de observar o modo $T_{2g}(1)$ em 214,81 cm^{-1} , o modo E_g em 271 cm^{-1} e o modo $T_{2g}(2)$ em 390,86 cm^{-1} . Uma extensa lista de autores adota os valores previstos por GRAVES et al. (1988), que discute apenas três modos para a ferrita de manganês, A_{1g} em 625 cm^{-1} , E_g em 331 cm^{-1} e $T_{2g}(2)$ em 496 cm^{-1} . Os modos vibracionais descritos por GÓMEZ et al. (2020) estão ilustrados na Figura 2.3.

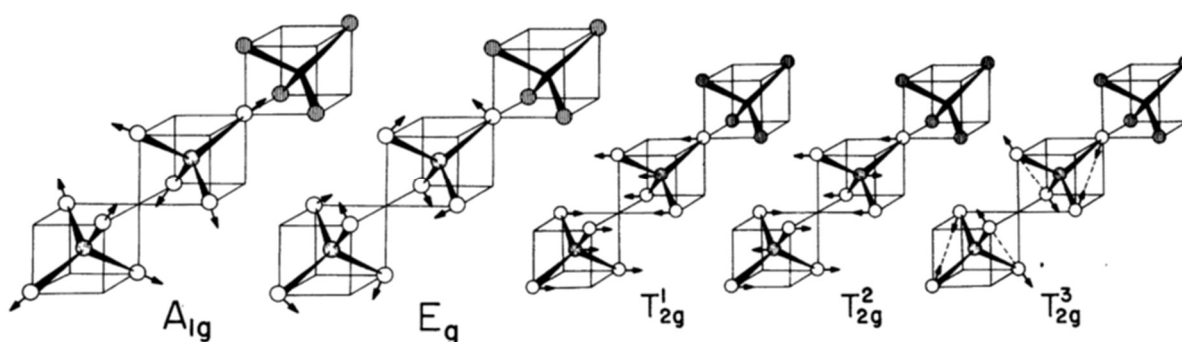


Figura 2.3 - Modos de vibração associados ao sítio tetraédrico de um espinélio (adaptado de VERBLE, 1974).

2.2 O GRAFENO E SEUS DERIVADOS

O grafeno pode ser definido como um número reduzido de camadas planares de um alótropo do carbono no qual os átomos se organizam em anéis hexagonais de hibridização sp^2 . Sua qualidade depende do número de camadas, uma vez que o aumento do número de camadas resulta em uma mudança gradual das propriedades do grafeno, fazendo com que se aproximem das propriedades do grafite (GEIM e NOVOSELOV, 2007). Quatro alótropos do carbono são mostrados na Figura 2.4.

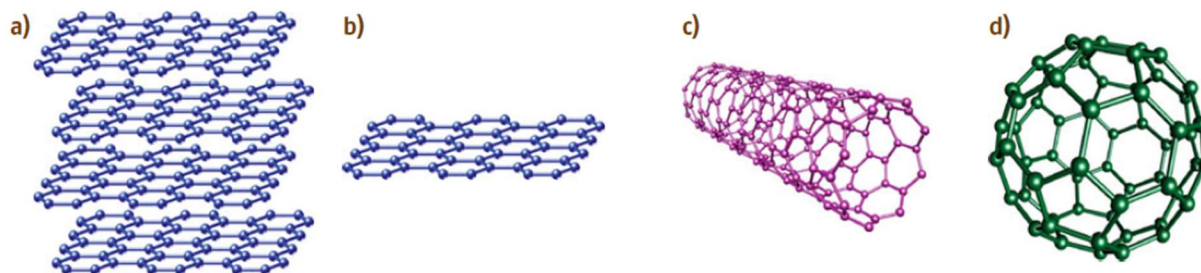


Figura 2.4 - Algumas formas alotrópicas do carbono sp^2 : (a) grafeno de quatro camadas, (b) grafeno de uma camada, (c) nanotubo de carbono de parede simples e (d) fullereno (VAJTAI, 2013).

A obtenção do grafeno é um desafio desde sua descoberta, em 2004, e existem atualmente vários métodos de síntese. A escolha do método depende das propriedades e características que o grafeno deve possuir na aplicação desejada (VAJTAI, 2013). Vários aspectos são considerados ao se avaliar uma rota de síntese, sendo os mais relevantes a escalabilidade da produção, os produtos químicos utilizados (rotas limpas) e os custos envolvidos. Ao se analisar conjuntamente todos os fatores, encontra-se uma variedade de métodos de síntese para a obtenção do grafeno puro em um volume/massa consideráveis (VAJTAI, 2013).

Uma alternativa indireta, que vem se mostrando promissora, para obter um grafeno de qualidade e em alto volume, é o processo de esfoliação em fase líquida do óxido de grafite para se obter óxido de grafeno (GO) (SINGH et al., 2016), na qual a etapa final de redução para óxido de grafeno reduzido (RGO), mesmo não havendo uma redução total, pode ser entendida como uma “síntese de retorno ao grafeno”.

Este processo é chamado de indireto pelo fato de o GO possuir características estruturais distintas do grafeno puro. As folhas de GO estão decoradas por grupos oxigenados (COH, COO, COOH, C=O, C-O) e podem apresentar outros defeitos, como vacâncias, configurando uma hibridização sp^3 aos átomos de carbono ligados a esses defeitos. Esse arranjo pode conferir diferentes propriedades, como por exemplo uma alta resistividade (material com características isolantes) (MORIMOTO et al., 2016). Portanto, ao trabalhar com uma aplicação que exija propriedades semelhantes ao do grafeno puro, o GO deve ser reduzido, para que haja retirada dos grupos oxigenados e possível restauração da rede de átomos de carbono com hibridizações sp^2 , fazendo assim o óxido de grafeno reduzido (RGO) ter propriedades semelhantes às do grafeno puro (PEI e CHENG, 2011; MORIMOTO et al., 2016). A Figura 2.5, a seguir, esquematiza as estruturas do grafeno puro, do GO e do RGO.

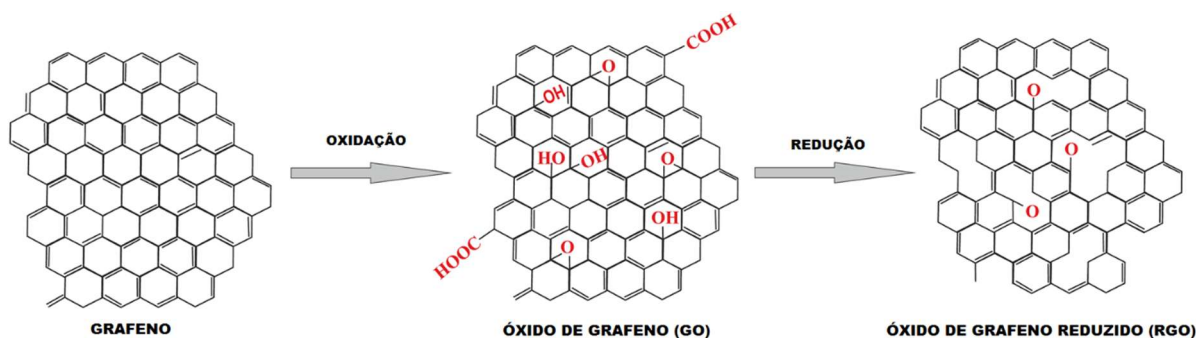


Figura 2.5 – Conversão do grafeno em GO e RGO (adaptado de PRIYARDASINI et al., 2018).

Este processo de redução é eficiente em aproximar as propriedades do RGO às do grafeno puro, mas não em igualá-las, uma vez que a redução também insere defeitos nas folhas de RGO e tem limitações (ROBINSON et al., 2008; MORIMOTO et al., 2016). Entretanto, diferentes métodos de redução são possíveis, bem como diferentes graus de redução podem ser utilizados, permitindo assim um controle das características do RGO e, conseqüentemente, das propriedades que ele vai possuir (PEI e CHENG, 2011; ALAZMI et al., 2016).

Alguns aspectos são fundamentais para que a esfoliação em fase líquida esteja entre as rotas químicas mais promissoras para materiais eletrônicos e absorvedores de micro-ondas. São eles: processo produtivo de larga escala; baixo custo; alto rendimento quanto ao volume/massa final obtido; procedimento prático e direto (CHEN et al., 2010).

2.2.1 Métodos de síntese do grafeno e seus derivados

Nos últimos anos os pesquisadores envolvidos com a produção de grafeno e seus derivados têm dado especial atenção à busca de um método de produção capaz de gerar grafeno de alta qualidade e ser escalável. Atualmente, a maioria dos métodos de síntese pode ser dividida em duas categorias: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima) (ZHANG et al., 2017).

O entendimento dessas duas categorias se dá pelo modo de obtenção do grafeno. As sínteses *top-down* partem do grafite e por meios mecânicos, químicos ou físicos quebram sua estrutura para obter o grafeno, enquanto as sínteses *bottom-up* partem de átomos isolados de carbono para a obtenção do grafeno (EDWARDS e COLEMAN, 2013), conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.6.

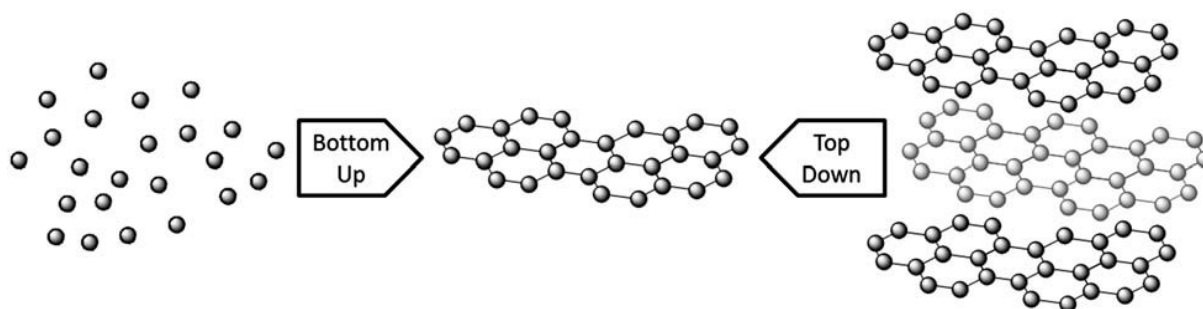


Figura 2.6 - Esquema de síntese do grafeno pelos processos *top-down* e *bottom-up* (EDWARDS e COLEMAN, 2013).

A tabela 2.1 mostra os métodos propostos por ZHANG et al. (2017), tendo por base as informações descritas neste estudo.

Tabela 2.1 - Métodos clássicos de produção de grafeno.

Categoria	Método de Produção	Matéria-prima	Resultado	Princípio de obtenção
<i>Top-down</i>	Esfoliação mecânica	Grafite	Grafeno	Sucessivas colagens e descolagens de fita adesiva.
	Método redox	Grafite / Óxido de grafite	Óxido de grafeno / Óxido de grafeno reduzido	Reação oxidação do grafite, com posterior esfoliação da estrutura planar. O GO pode ser reduzido para obtenção de RGO.
	Deposição catódica	Eletrodos de grafite	Grafeno	Corrente elétrica é aplicada a dois eletrodos de grafite até a descarga do arco e o consumo do ânodo, depositando o grafeno nos cátodos.
<i>Bottom-up</i>	Sintético orgânico	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	Grafeno	Reações químicas diversas para isolar a cadeia de carbono sp^2 , formando nanografenos.
	CVD	Cânfora + Argônio	Grafeno	Degrada-se o material precursor em uma câmara até o desprendimento dos átomos de carbono e posterior deposição em um substrato.
	Crescimento epitaxial em substrato de silício	Carbeto de silício	Grafeno	Alto vácuo e altas temperaturas são usadas para remover o Si do SiC e reconstruir os átomos de carbono na forma de grafeno.

2.2.2 Grafeno e seus derivados como materiais absorvedores de micro-ondas

O uso do grafeno como MAM de alto desempenho se mostra promissor pela sua baixa massa específica e alta condutividade elétrica (NAIR et al., 2008; SHAHZAD et al., 2015; YI et al., 2015., ZANG et al., 2015). A estrutura planar, característica do grafeno, é o fator preponderante na obtenção de tão boas propriedades absorvedoras. A baixa massa específica e a alta condutividade fazem o grafeno e o RGO possuírem altas perdas elétricas, por meio da polarização da radiação eletromagnética incidente e o grande espalhamento gerado pela alta mobilidade das cargas (BOLOTIN et al., 2008; RANI et al., 2010; HONG et al., 2012). O RGO também é eficiente em dissipar

as ondas de alta frequência por meio dos defeitos residuais do GO precursor, formando centros espalhadores das micro-ondas e aumentando a dissipação por efeito Joule (WANG et al., 2011). Quanto ao GO, as características intrínsecas à estrutura planar defeituosa e decorada por diferentes grupos oxigenados fazem a alta resistividade desfavorecer a aplicação deste derivado como MAM. Entretanto, o fato de o GO ser precursor do RGO mantém sua importância no desenvolvimento de rotas e técnicas de obtenção.

No estudo de WANG et al. (2011), além da discussão em torno dos efeitos dos defeitos residuais na absorção, são reportadas perdas por reflexão de micro-ondas de até $-6,9$ dB, obtidas a 7 GHz. De acordo com ZHANG et al. (2011), espumas microcelulares formadas de grafeno-polimetacrilato de metila apresentam perdas por reflexão de -13 a -19 dB para frequências de 8 GHz a 12 GHz, pelo espalhamento das micro-ondas. Segundo YU et al. (2012), folhas de grafeno incorporadas em uma matriz de parafina mostram perdas por reflexão de micro-ondas da ordem de -20 dB na faixa de frequências de $7,0$ a $17,6$ GHz.

2.2.3 Bandas características do óxido de grafeno na espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se mostrou desde 2004, ano da descoberta do grafeno, uma poderosa técnica de caracterização de materiais à base de carbono, como mostrado por FERRARI et al. (2006). Por meio dessa ferramenta pode-se investigar a estrutura de defeitos do GO, por meio da hibridização sp^3 que o carbono assume na presença de defeitos, sejam grupos oxigenados ou vacâncias. Pode-se também comparar a contribuição dos defeitos com a contribuição da estrutura planar de hibridização sp^2 , gerando assim uma estimativa da densidade de defeitos no óxido. Além disso, por meio da deconvolução das bandas que ocorrem na faixa de deslocamentos Raman de 2400 a 3200 cm^{-1} , é possível estimar o número de camadas do GO.

A partir de 2006, diversos estudos, encabeçados pelos pesquisadores A.C. Ferrari, G. Dresselhaus, M.S Dresselhaus e também pelo grupo de Microscopia Raman do departamento de Física da UFMG, na figura dos professores Ado Jório e Marcos Pimenta, mapearam as bandas de interesse do grafeno e seus derivados,

permitindo, assim, situar a espectroscopia Raman como uma ferramenta que possibilita analisar os efeitos de variações nos parâmetros das sínteses de grafeno, GO e RGO.

As discussões propostas neste estudo estão associadas às bandas principais (D, G, 2D e D+G). Segue uma breve descrição do que elas representam, tendo como referência os estudos de MALARD et al. (2009), FERRARI (2007), FERRARI et al. (2006), FERREIRA et al. (2010) e CANÇADO et al. (2011):

- Banda D, associada à vibração da rede do carbono de hibridização sp^3 , que está associada à presença de defeitos na estrutura planar e pode ser usada para determinar a eficiência da oxidação do grafeno.
- Banda G, associada à vibração da rede do carbono de hibridização sp^2 , que está intimamente ligada à estrutura planar padrão do grafeno e ao empilhamento desses planos.
- Banda 2D, associada ao número de camadas do material. Sua existência denota, para sínteses pelo método de Hummers, uma boa esfoliação do grafite precursor.
- Banda D+G, associada à densidade de defeitos e à interação dos modos vibracionais D e G.

2.3 MECANISMOS DE ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS

Entendendo a absorção de micro-ondas como a dissipação da energia de uma onda eletromagnética no interior do material, os principais mecanismos de absorção dos materiais são abordados nessa seção.

2.3.1 Perdas elétricas

Nas perdas elétricas, a energia das micro-ondas é dissipada por efeito Joule. Essas perdas são proporcionais à parte imaginária de uma grandeza conhecida como permissividade elétrica.

A equação a seguir descreve a permissividade relativa, ϵ_r , de um material:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (\epsilon' - i \cdot \epsilon'') \quad (2.1)$$

em que ϵ'' é a parte imaginária da permissividade, responsável pelas perdas dissipativas, e ϵ' é a parte real da permissividade. (GREEN e CHEN, 2019).

2.3.2 Perdas magnéticas

As perdas magnéticas de um material se devem a vários mecanismos de dissipação, entre eles as correntes parasitas e a ressonância ferromagnética. As correntes parasitas podem ser entendidas como correntes elétricas induzidas na superfície do material pelo campo magnético, gerando um potencial elétrico que se dissipa na forma de calor pelo efeito da resistividade do material. A ressonância ferromagnética está diretamente ligada à propensão que os spins eletrônicos têm de se orientar na presença de um campo magnético externo e, portanto, induzir um fluxo de campo magnético no interior do material (GREEN e CHEN, 2019). Essas perdas são proporcionais à parte imaginária de uma grandeza conhecida como permeabilidade magnética. No caso das ferritas, que são materiais de baixa condutividade, as perdas magnéticas se devem quase exclusivamente à ressonância magnética. A equação a seguir descreve a permeabilidade relativa μ_r de um material:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = (\mu' - i \cdot \mu'') \quad (2.2)$$

em que μ'' é a parte imaginária da permeabilidade magnética, responsável pelas perdas dissipativas, enquanto μ' é a parte real da permeabilidade magnética (GREEN e CHEN, 2019).

2.3.3 Interação das perdas elétricas e perdas magnéticas

Conforme as quatro equações de Maxwell, o campo elétrico e o campo magnético têm efeitos diretos um sobre o outro, pelos fenômenos de indução de Faraday e Maxwell. Em um MAM pode-se estimar as perdas elétricas e magnéticas pela profundidade de penetração das ondas eletromagnéticas nesse material. Os

mecanismos de absorção abordados anteriormente podem ser usados para quantificar a capacidade de absorção de um nanomaterial (GREEN e CHEN, 2019).

2.3.4 Efeitos da morfologia

Uma vez que grande parte dos MAM que estão sendo desenvolvidos são de escala nanométrica, as perdas elétricas e magnéticas acabam favorecidas pela redução do tamanho de partícula. Isso se deve a um grande aumento da área superficial específica do material, que possibilita a onda eletromagnética ter uma maior área de interação e, portanto, uma maior dissipação de energia. As correntes parasitas acabam também sendo favorecidas pela maior propagação do campo magnético no interior do material, tornando maior a dissipação de energia por meio da resistividade. Os efeitos de ressonância e o emparelhamento dos spins também tendem aumentar quando o tamanho de partícula diminui (GREEN e CHEN, 2019).

Além disso, a redução do tamanho de partícula e o consequente aumento da área superficial específica levam ao aumento da polarização interfacial, favorecendo a interação da onda eletromagnética com o arranjo nanoestruturado e permitindo uma maior propagação do campo elétrico devido ao aumento da condutividade. Outro fenômeno decorrente do aumento da área superficial específica e que se dá em materiais de estrutura planar, como o grafeno e seus derivados, é o cancelamento das ondas eletromagnéticas por meio de múltiplas reflexões. Elas acontecem no interior do material, fazendo com que uma onda que tenha sido refletida de uma superfície volte a interagir com outra, até que a energia se dissipe pelos mecanismos atuantes (ZONG et al., 2015).

Por fim, a anisotropia de forma dos nanomateriais também afeta a absorção de micro-ondas, podendo haver uma melhoria nas propriedades de absorção e no espalhamento da onda eletromagnética por meio da manipulação da forma (GREEN e CHEN, 2019).

É mostrado a seguir, esquematicamente, os mecanismos de absorção e os fenômenos que os favorecem para um compósito de ferrita de cobalto revestida com RGO, na Figura 2.7.

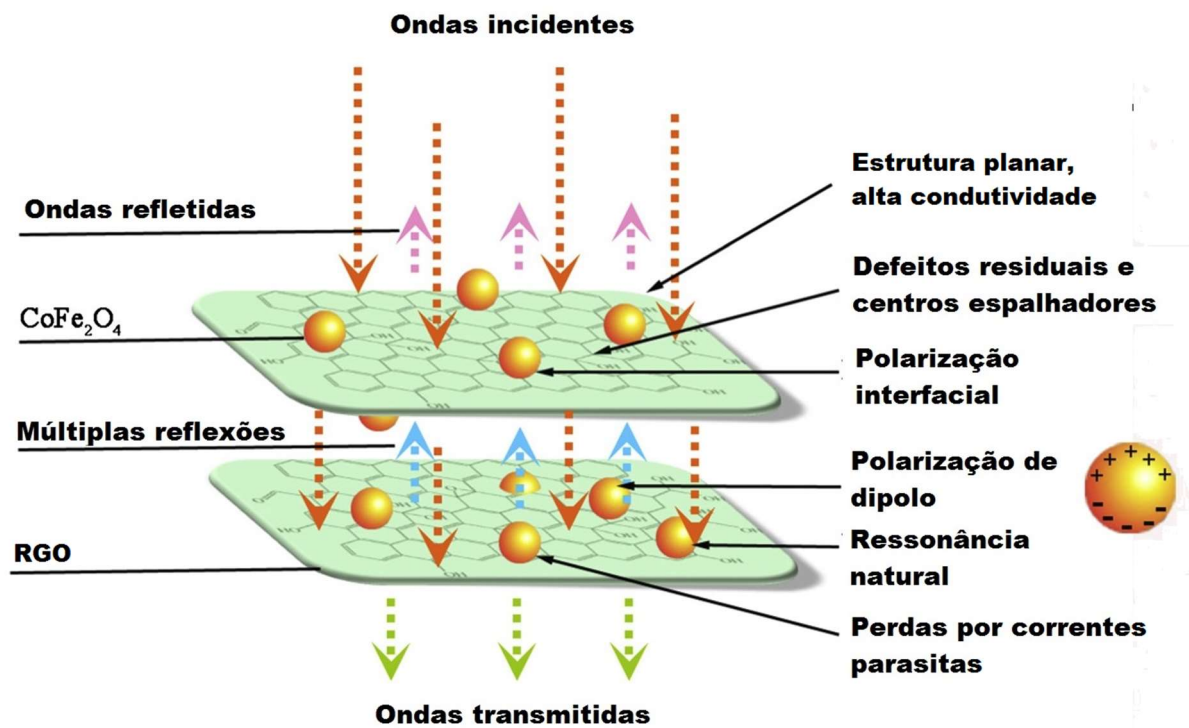


Figura 2.7 - Modelo esquemático dos mecanismos de absorção de micro-ondas para um compósito CoFe₂O₄/RGO (adaptado de ZONG et al., 2015).

2.4 MÉTODOS DE MEDIDA

As técnicas de caracterização para nanopartículas e compósitos são diversas e fornecem um mapeamento adequado dos materiais e suas condições físicas, químicas, morfológicas, estruturais e térmicas, entre outras.

Uma técnica explorada neste trabalho é a de difração de raios X, que permite definir se o material é cristalino, além de também analisar a coexistência de fases ou a confirmação de um material de única fase. Diferentes métodos aplicados aos difratogramas, como a equação de Debye-Scherrer e o método de Rietveld, por exemplo, permitem também dimensionar o tamanho de cristalito das fases presentes no material.

Outra análise estrutural abordada é a espectroscopia Raman, que é usualmente conhecida por fornecer a “identidade digital” do material. Ela tem por base o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética devido aos modos vibracionais

presentes no material. Cada configuração e arranjo químico ou estrutural fornece diferentes intensidades aos modos vibracionais, de modo que a posição na qual a banda ocorre no espectro e sua intensidade relativa constituem características intrínsecas de cada fase presente no material.

Para as análises magnéticas, o método de medida utilizado foi a espectroscopia Mössbauer. Ela permite associar aos espectros obtidos o comportamento magnético das ferritas em diferentes temperaturas, se são ferromagnéticas ou se estão na condição de superparamagnetismo.

Por fim, a técnica de caracterização morfológica utilizada foi a microscopia eletrônica de transmissão (MET). No modo imagem, ela permite visualizar o arranjo das nanopartículas e estimar visualmente o seu tamanho. No modo difração, conhecido como SAED (*selected area electron diffraction*), permite determinar se o material é cristalino, por meio da observação de pontos de difração em lugar dos anéis contínuos que caracterizam a ordem de curto alcance.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e técnicas utilizados neste trabalho.

3.1 PRODUÇÃO DAS FERRITAS

Para a produção das ferritas de manganês foram utilizadas duas técnicas de síntese, combustão e sol-gel/combustão. As duas técnicas partiram dos mesmos precursores: nitrato de manganês tetrahidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich® e nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Alphatec®, ambos P.A.

3.1.1 Síntese por combustão

O método de síntese por combustão consiste em misturar soluções dos nitratos, em água destilada ou deionizada, com um combustível e aquecer a solução resultante até a evaporação da água e posterior combustão, espontânea e autossustentada. (KIKUKAWA et al., 2004).

As amostras se diferenciam neste estudo pela quantidade do agente combustível, a glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), cuja concentração foi definida pela razão G/N (massa de glicina/número de mols dos nitratos). Foram usadas duas razões, G/N = 1,0 e G/N = 2,0.

As amostras foram sintetizadas seguindo o roteiro abaixo:

1. Diluição do nitrato de manganês, nitrato de ferro e glicina em água deionizada;
2. Solubilização dos precursores por meio de agitação magnética por 1 h à temperatura ambiente;
3. Aquecimento da solução a 270 °C em placa quente até a evaporação completa da água e consequente combustão;
4. Resfriamento até a temperatura ambiente;
5. Maceração do pó resultante.

As quantidades utilizadas para a formação de 3 g de cada uma das duas amostras são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Quantidade dos reagentes utilizados para a formação de 3 g das ferritas de manganês sintetizadas pelo método de combustão.

G/N	Nitrato de manganês tetra hidratado (g)	Nitrato de ferro nona hidratado (g)	Glicina (g)	Volume de água deionizada (mL)
1,0	3,2652	10,5106	2,9292	78
2,0	3,2652	10,5106	5,8584	117

3.1.2 Síntese por sol-gel/combustão

O método de síntese por sol-gel/combustão é similar ao método de síntese por combustão; a diferença é que, no processo de sol-gel/combustão, ocorre a formação de uma suspensão coloidal, denominada gel, pela evaporação lenta do solvente. Após a evaporação total do solvente, o gel é aquecido até ocorrer a combustão espontânea e autossustentada (HUANG et al., 2006).

As amostras se diferenciam neste estudo pela quantidade do agente redutor combustível, que neste caso foi o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), cuja concentração foi definida pela razão AC/N (massa de ácido cítrico/número de mols dos nitratos). Foram usadas duas razões, AC/N = 1,0 e AC/N = 2,0.

As amostras foram sintetizadas seguindo o roteiro abaixo:

1. Diluição do nitrato de manganês, nitrato de ferro e ácido cítrico em água deionizada;
2. Solubilização dos precursores por meio de agitação magnética por 1 h a uma temperatura de 80 °C;
3. Elevação da temperatura para 150 °C e a agitação por 1 h para a formação da fase gel;
4. Elevação da temperatura para 300 °C para iniciar a combustão;
5. Resfriamento até a temperatura ambiente;
6. Maceração do pó resultante.

As quantidades utilizadas para a formação de 3 g de cada uma das duas amostras são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Quantidade dos reagentes utilizados para a formação de 3 g das ferritas de manganês sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão.

AC/N	Nitrato de manganês tetrahidratado (g)	Nitrato de ferro nonahidratado (g)	Ácido cítrico (g)	Volume de água deionizada (mL)
1,0	3,2652	10,5106	7,4974	78
2,0	3,2652	10,5106	14,9948	117

As Figuras 3.1 a 3.3 mostram algumas etapas da fabricação de amostras pelo método de sol-gel combustão.



Figura 3.1 - Soluções precursoras da fabricação pelo método de sol-gel combustão.



Figura 3.2 - Formação da fase sol-gel.



Figura 3.3 - Pó resultante da combustão, depois de macerado.

3.2 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno utilizado neste estudo foi sintetizado por um processo conhecido como método de Hummers modificado, seguindo, em particular, a rota sugerida no material complementar do artigo de ROURKE et al. (2011).

3.2.1 Método de Hummers Modificado

A produção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado envolve uma série de etapas:

1. Intercalação de agentes oxidantes no grafite;
2. Oxidação do grafite;
3. Esfoliação em fase líquida do óxido de grafite;
4. Neutralização da reação de oxidação;
5. Lavagem para retirada de impurezas;
6. Filtragem e medição da concentração final.

A Tabela 3.3 mostra os materiais utilizados nas diferentes fases do processo.

Tabela 3.3 - Materiais usados para a síntese de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.

MATERIAL	QUANTIDADE	AJUSTE
1 - Etapa de intercalação		
Grafite	10 g	-
NaNO₃ (nitrato de sódio)	7,6 g	-
H₂SO₄ (ácido sulfúrico 98%)	338 mL	para 95%, usar 348,7 mL
2 - Etapa de oxidação (7 dias)		
KMnO₄ (permanganato de potássio)	49,5 g	12 x 4,125 g a cada 10 min
3 - Etapa de esfoliação		
H₂SO₄ a 5% (ácido sulfúrico 98%)	61,7 mL H ₂ SO ₄ + 1148,3 mL de água DI	63,7 mL H ₂ SO ₄ + 1146,3 mL de água DI (utilizado H ₂ SO ₄ 95%)
4 - Etapa de término da oxidação		
H₂O₂ 30 volumes (peróxido de hidrogênio)	33 g	30 volumes correspondem a 9% - foi utilizado H ₂ O ₂ a 30% diluído
5 - Continuação da Etapa de Esfoliação/Início da Etapa de Lavagem		
H₂SO₄ a 3% (98%) e H₂O₂ a 0,5% (30%)	30,6 mL de H ₂ SO ₄ + 16,6 mL de H ₂ O ₂ + 952,8 mL de água DI	31,6 mL de H ₂ SO ₄ a 95% + 16,6 mL de H ₂ O ₂ a 30% + 951,8 mL de água DI (utilizado 13 vezes)

A etapa de intercalação se deu com a mistura do grafite, NaNO₃ e do H₂SO₄, nas quantidades descritas, em um balão volumétrico com agitação magnética.

A segunda etapa, de oxidação, foi iniciada com a adição da primeira parte do agente oxidante KMnO₄. As adições aconteceram a cada dez minutos devido ao caráter exotérmico da reação para evitar um aquecimento extremo capaz de quebrar a vidraria e proteger o operador. Utilizou-se gelo em volta do balão volumétrico para impedir que a temperatura da solução atingisse valores elevados. O grafite foi oxidado por sete dias, como recomendado pelo estudo de FARIA et al. (2017) para a oxidação completa do grafite. Após a última adição do agente oxidante deixou-se agitando a solução até que a viscosidade impediu o agitador magnético de se mover.

Após sete dias de oxidação foi adicionado lentamente ácido sulfúrico por meio de um funil de separação, permitindo a retomada da agitação magnética para que houvesse a esfoliação do óxido de grafite. Após ser vertida toda a quantidade de H_2SO_4 , a solução foi agitada magneticamente por duas horas.

A etapa de término da oxidação se deu pela adição de peróxido de hidrogênio, na quantidade indicada na Tabela 3.3, com manutenção da agitação magnética por três horas. Após esse processo a solução foi retirada do balão volumétrico e vertida em garrafas, para dar início à etapa de lavagem.

A lavagem foi realizada em uma centrífuga Hettich ROTINA 420 do Instituto Nacional de Tecnologia. Foram executadas treze lavagens com uma solução de água DI, H_2SO_4 a 3% (98%) e H_2O_2 a 0,5% (30%) e cinco lavagens somente com água deionizada. Após a lavagem, foi observado que o sobrenadante da solução apresentava pH em torno de três e quatro.

A filtração foi realizada a vácuo utilizando funil de Büchner, Kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica de silkscreen 100 mesh, com intuito de eliminar as partículas de grafite não oxidadas. Por fim, a amostra de GO foi homogeneizada por agitação mecânica durante duas horas.

3.3 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO

Para a produção do compósito $MnFe_2O_4/GO$ foi usada uma rota inovadora que recebeu o nome de síntese direta, apresentada pela primeira vez neste estudo.

3.3.1 Síntese direta

A síntese direta para a formação do compósito $MnFe_2O_4/GO$ consiste em uma adaptação de um método utilizado por WEGHER et al. (2016), em orientação do prof. Emilson R. Viana (coorientador deste trabalho). A ferrita de manganês previamente sintetizada por combustão, com razão de G/N = 1,0, foi adicionada juntamente com o grafite nos processos iniciais da síntese de GO pelo método de Hummers modificado.

A síntese seguiu os passos do item 3.2.1 com duas modificações, a adição da ferrita no passo 1 e a supressão do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nos passos 4 e 5. A segunda modificação foi introduzida após um estudo de viabilidade no qual foi

observado que mantendo o peróxido de hidrogênio durante a síntese direta não havia decoloração das folhas de grafeno, indicando que as nanopartículas de ferrita tinham sido consumidas.

A Tabela 3.4 mostra os materiais utilizados nas diferentes fases do processo.

Tabela 3.4 - Materiais usados para a síntese direta do composto ferrita de manganês-óxido de grafeno.

MATERIAL	QUANTIDADE	AJUSTE
1 - Etapa de intercalação		
Grafite	1 g	-
Ferrita de Manganês (G/N – 1,0)	1g	-
NaNO₃ (nitrato de sódio)	0,76 g	-
H₂SO₄ (ácido sulfúrico 98%)	33,8 mL	para 95%, usar 34,8 mL
2 - Etapa de oxidação (7dias)		
KMnO₄ (permanganato de potássio)	4,95 g	12 x 0,4125 g a cada 10 min
3 - Etapa de esfoliação		
H₂SO₄ a 5% (ácido sulfúrico 98%)	6,17 mL H ₂ SO ₄ + 114,83 mL de água DI	6,37 mL H ₂ SO ₄ + 114,63 mL de água DI (utilizado H ₂ SO ₄ 95%)
4 - Continuação da Etapa de Esfoliação/ Início da Etapa de Lavagem		
H₂SO₄ a 3% (98%) e água deionizada	3,06 mL de H ₂ SO ₄ + 95,28 mL de água DI	3,16 mL de H ₂ SO ₄ a 95% + 95,18 mL de água DI (utilizado 13 vezes)

As etapas iniciais da síntese do composto foram executadas no Laboratório de Pesquisa e Caracterização de Nanomateriais e Nanodispositivos (LPCA-NN), coordenado pelo Prof. Emilson R. Viana do departamento de Física (DAFIS) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), do campus Curitiba. O processo de lavagem contou com a parceria da UTFPR com o Instituto Carlos Chagas (ICC-PR) da Fiocruz-PR na utilização da centrífuga RC 5B PLUS Sorvall, do laboratório de fungos patogênicos.

O procedimento descrito logo após a Tabela 3.3 da seção 3.2.1 foi seguido, mas com mudanças nas quantidades de material usado em cada etapa, além de três

modificações: a adição de 1 h de agitação magnética na etapa de esfoliação, a omissão da etapa de término da oxidação e a supressão da adição de H₂O₂ na continuação da etapa de esfoliação/início da etapa de lavagem.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro X Pert Pro PANalytical[®] com alvo de cobre ($\lambda = 0,154$ nm). Os parâmetros de operação foram os seguintes: tensão da fonte 40 kV, corrente da fonte 40 mA, ângulo de varredura de 10° a 90°, incremento angular de 0,05° e tempo de contagem de 150 segundos.

As análises qualitativas de identificação de fases foram feitas utilizando o software HighScore Plus[®] (versão 3.0.5) da PANalytical B.V.[®]

O tamanho médio de cristalito foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer (CULLITY, 1978):

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação, B é a largura de linha à meia altura do pico mais intenso e θ é o ângulo de difração.

Durante todo o estudo, os valores obtidos para o tamanho de cristalito serão tratados como uma estimativa. Isso se deve ao fato de que não foi feita uma análise de uma amostra padrão e, portanto, os resultados obtidos possuem uma parcela de erro instrumental.

O valor do parâmetro de rede foi calculado usando a Lei de Bragg (CULLITY, 1978):

$$a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

em que os índices hkl se referem ao plano indexado aos picos de maior intensidade, no caso deste estudo, os cinco picos mais intensos. O valor apresentado para a é a média dos cinco valores.

3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em ambos os casos utilizando um Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300, com luz verde (532 nm). O tempo de aquisição foi 10 s e foram utilizadas 10 acumulações.

A deconvolução das bandas de interesse e o cálculo das intensidades relativas dos picos foram executados com o auxílio do software Origin®.

3.6 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Os espectros Mössbauer foram obtidos no CBPF em um espectrômetro Mössbauer que utiliza uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando o software NORMOS® com um ajuste tipo SITE, que não inclui os efeitos magnéticos de relaxação.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens e padrões de difração de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidos no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e no Centro de Microscopia (CM-UFMG) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II (120kV) e o Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI (200kV), respectivamente.

A indexação dos anéis de difração a família de planos das imagens de SAED foi feita com o auxílio do software livre ImageJ®.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as ferritas, os critérios usados para escolher a ferrita a ser utilizada no compósito e, finalmente, os resultados obtidos para o compósito $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$.

4.1 ESTUDO DAS FERRITAS

Com objetivo de caracterizar as quatro ferritas sintetizadas, duas pelo método de combustão (GN1, GN2) e duas pelo método de sol/gel combustão (ACN1 e ACN2), foram feitas análises de difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer

4.1.1 Difração de raios X

Nesta seção são apresentados os resultados e as discussões de DRX. Os difratogramas das amostras sintetizadas por combustão são mostrados na Figura 4.1.

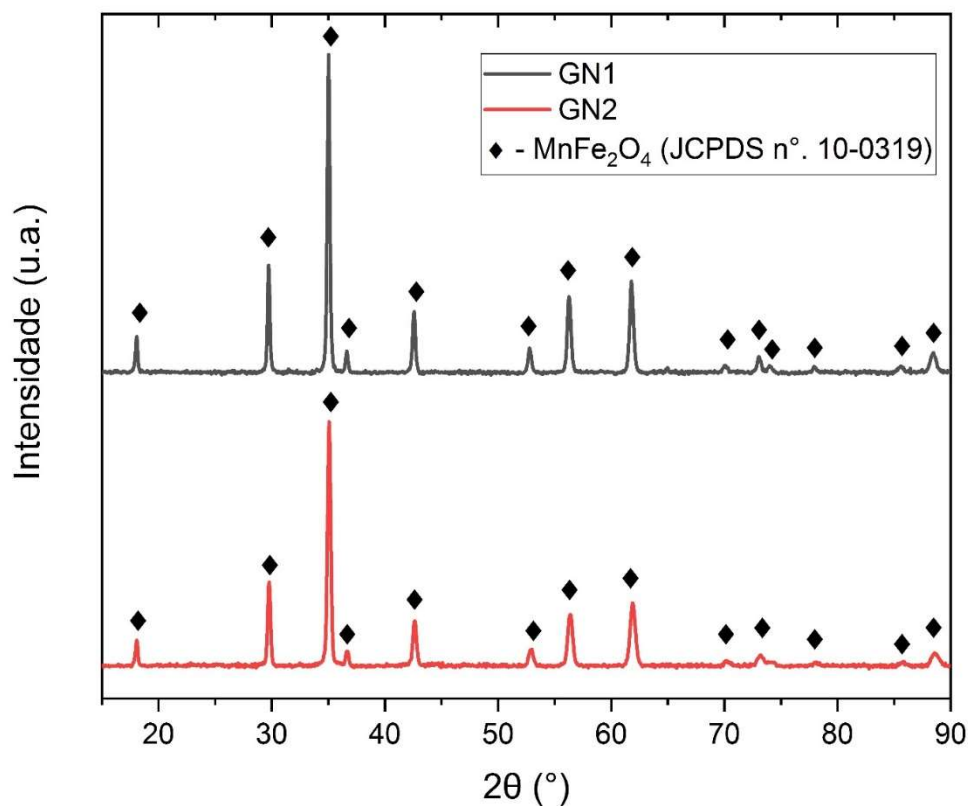


Figura 4.1 - Difratogramas das amostras GN1 (em preto) e GN2 (em vermelho), fabricadas por combustão.

As amostras tiveram seus picos indexados aos planos da ficha cristalográfica JCPDS 10-0319 para a ferrita de manganês, como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Lista de picos e planos para as amostras GN1 e GN2.

Picos GN1	Ângulos 2θ	Plano			Ângulos 2θ	Picos GN2
		h	k	l		
1	18,04	1	1	1	18,05	1
2	29,71	2	2	0	29,75	2
3	35,00	3	1	1	35,04	3
4	36,60	2	2	2	36,64	4
5	42,54	4	0	0	42,60	5
6	52,76	4	2	2	52,87	6
7	56,24	5	1	1	56,33	7
8	61,75	4	4	0	61,85	8
9	70,03	6	2	0	70,15	9
10	73,01	5	3	3	73,18	10
11	73,98	6	2	2	–	–
12	77,91	4	4	4	77,98	11
13	85,50	6	4	2	85,70	12
14	88,37	7	3	1	88,52	13

As estimativas de tamanho de cristalito e parâmetro de rede para o pico 3, o mais intenso, foram, respectivamente, 36 nm e 0,850 nm para a ferrita GN1 e 28 nm e 0,849 nm para a ferrita GN2.

Todos os picos dos difratogramas puderam ser indexados, o que sugere a ausência de outras fases. Os parâmetros de rede estão próximos dos obtidos por AHMED et al. (2008) e por DE BIASI et al. (2019) para tamanhos de cristalito da mesma ordem. Para um parâmetro de rede de 0,848 nm e um tamanho de cristalito de 18,2 nm, DOAGA et al (2013) calculam que o parâmetro de inversão é 0,22, ou seja, 22% dos átomos de Mn^{2+} estão localizados no sítio B.

Os difratogramas das amostras sintetizadas por sol/gel combustão são mostrados, a seguir, na Figura 4.2.

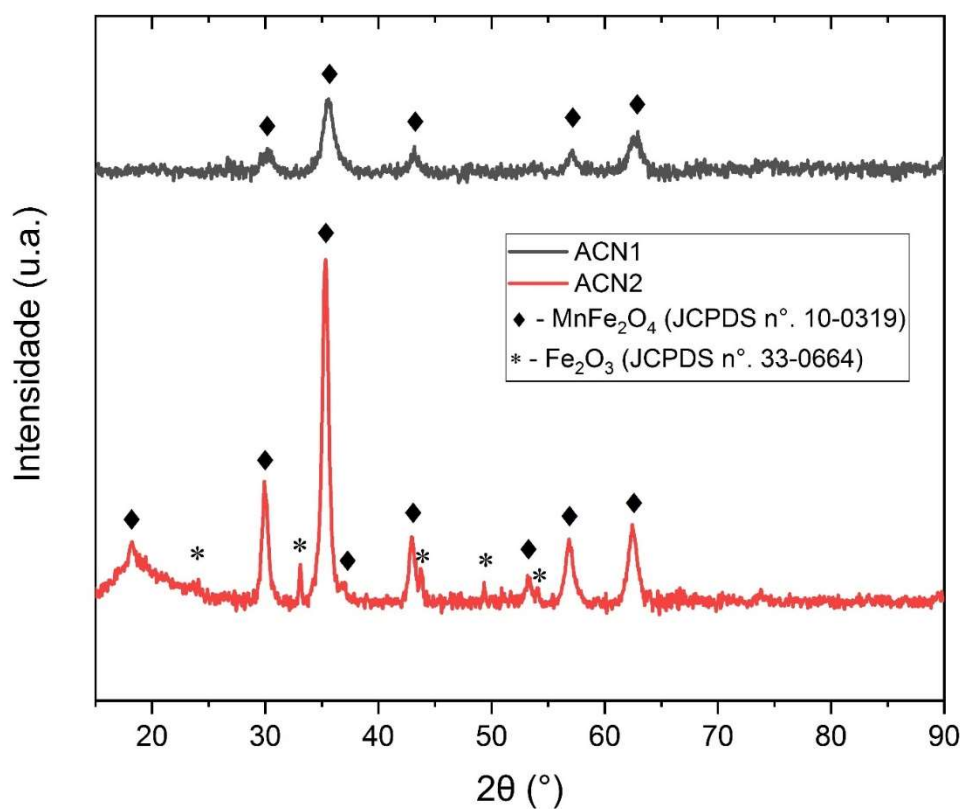


Figura 4.2 - Difratogramas das amostras ACN1 (em preto) e ACN2 (em vermelho), fabricadas por sol/gel combustão.

As amostras tiveram seus picos indexados aos planos da ficha cristalográfica JCPDS 10-0319 para a ferrita de manganês, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Lista de picos e planos para amostra ACN1 e ACN2.

Picos ACN1	Ângulos 2θ	Plano			Ângulos 2θ	Picos ACN2
		<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>		
1	--	1	1	1	18,39	1
2	30,29	2	2	0	29,96	2
3	35,55	3	1	1	35,29	3
4	--	2	2	2	36,96	4
5	43,12	4	0	0	42,97	5
6	--	4	2	2	53,35	6
7	57,05	5	1	1	56,82	7
8	62,65	4	4	0	62,42	8

As estimativas de tamanho de cristalito e parâmetro de rede para o pico 3, o mais intenso, foram, respectivamente, 6,2 nm e 0,838 nm para a ferrita ACN1 e 12,8 nm e 0,842 nm para a ferrita ACN2.

Para a amostra ACN1 todos os picos encontrados foram indexados aos planos da ferrita de manganês, enquanto para a amostra ACN2 picos adicionais foram encontrados e indexados à fase hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ficha cristalográfica JCPDS n°. 33-0664).

As estimativas de tamanho de cristalito para as amostras ACN1 e ACN2 são menores que para as amostras para GN1 e GN2. Os resultados sugerem que as amostras ACN1 e ACN2 são cristalinas e os valores de parâmetro de rede calculados estão próximos do reportado pela literatura para tamanhos de cristalito similares. A ocorrência da hematita na amostra ACN2, pode estar associada a uma maior quantidade de combustível, que segundo BAIG et al. (2019), pode levar a uma oxidação do ferro.

O aparato instrumental que esteve disponível para este estudo, de resolução convencional, não permite fazer afirmações precisas quanto à redução do parâmetro de rede e ao deslocamento para a direita dos picos das amostras ACN1 e ACN2 em relação às amostras GN1 e GN2. Porém, em caráter especulativo, a redução do parâmetro de rede pode estar associada ao fato de a redução do tamanho de partícula, sugerida, mas não assegurada, por uma redução do tamanho de cristalito, levar a uma mudança do parâmetro de inversão da ferrita.

De acordo com SHOKROLLAHI e AVAZPOUR (2016), no caso das ferritas cúbicas, uma redução do tamanho de partícula pode aumentar o grau de inversão, fazendo o cátion divalente migrar do sítio A para o sítio B e o ferro trivalente migrar do sítio B para o sítio A. Isso influencia no parâmetro de rede nas ferritas em que o cátion divalente tem um raio iônico muito diferente do raio iônico do ferro trivalente, uma vez que os sítios A estão localizados nos vértices da célula unitária, enquanto os sítios B estão no interior da célula unitária.

Mais especificamente para a ferrita de manganês, os estudos de ANDERSEN et al. (2018) mostram que a inversão catiônica é maior para tamanhos de partícula menores, embora os autores também afirmem que o parâmetro de rede tem uma relação não sistemática com o tamanho de partícula. Já os estudos de YADAV et al.

(2020) e RALAND et al. (2017) estão de acordo com a tendência relatada por ANDERSEN et al. (2018) e SHOKROLLAHI e AVAZPOUR (2016), ao sugerir que a redução do tamanho de partícula conduz a uma redução do parâmetro de rede por causa do aumento da inversão catiônica. O estudo de YADAV et al. (2015) para uma ferrita de níquel (NiFe_2O_4) revela a mesma tendência.

Os valores de raio iônico para o Mn^{2+} , tendo por referência o autores LIDE (2004) e SHANNON (1976), são 0,066 nm para o sítio A (número de coordenação 4) e 0,083 nm para o sítio B (número de coordenação 6), enquanto para o Fe^{3+} os valores são 0,049 nm para o sítio A e 0,061 nm para o sítio B. Portanto, é justificada a sugestão dos autores dos estudos citados de que uma maior ocupação dos cátions Fe^{3+} nos sítios tetraédricos conduz a uma redução no parâmetro de rede.

Neste estudo foram usadas duas rotas diferentes de síntese das ferritas, o que, segundo o estudo de CARTA et al. (2010), também pode conduzir a diferentes distribuições catiônicas para mesmo tamanho de partícula. Portanto, mesmo que as rotas sejam similares, e mesmo que os valores de estimativa de cristalito sejam distintos, qualquer afirmação conclusiva quanto à natureza da redução do parâmetro de rede exigiria um aparato experimental de maior resolução e estudos paralelos de distribuição catiônica.

4.1.2 Caracterização por MET

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos por MET para as ferritas fabricadas por combustão e por sol/gel combustão, começando pela Figura 4.3, correspondente a amostra GN1, fabricada por combustão.

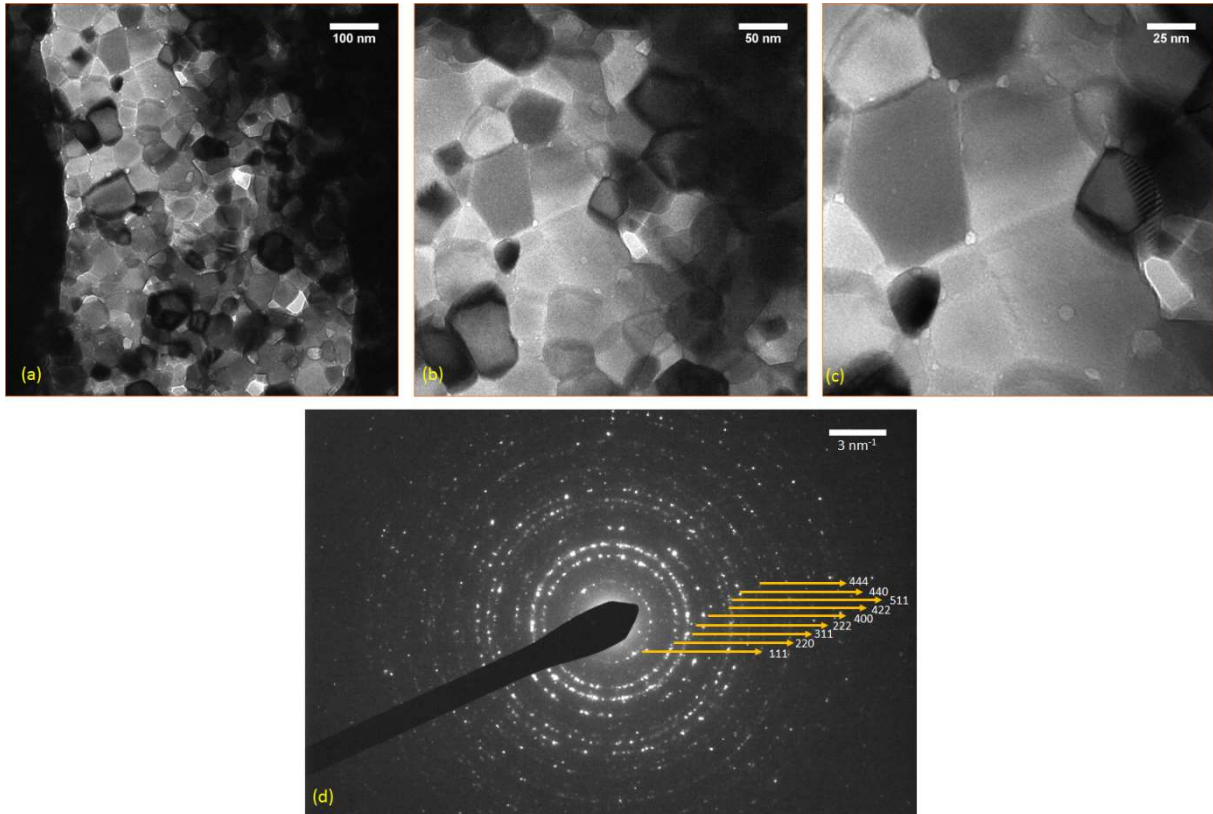


Figura 4.3 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de combustão com razão G/N = 1,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).

As Figuras 4.3 (a), (b) e (c) sugerem uma distribuição não uniforme do tamanho de partícula, mostrando partículas com diâmetros na faixa de 25 nm a 80 nm. O SAED mostrado na Figura 4.3 (d) corrobora o resultado de difração de raios X ao mostrar pontos nos anéis de difração que são característicos de um material cristalino. Esses pontos foram indexados pela ficha cristalográfica JCPDS 10-0319 da ferrita de manganês, a mesma usada para indexar os picos de DRX, na Figura 4.1.

A Figura 4.4, a seguir, mostra os resultados de MET para a amostra GN2, fabricada por combustão.

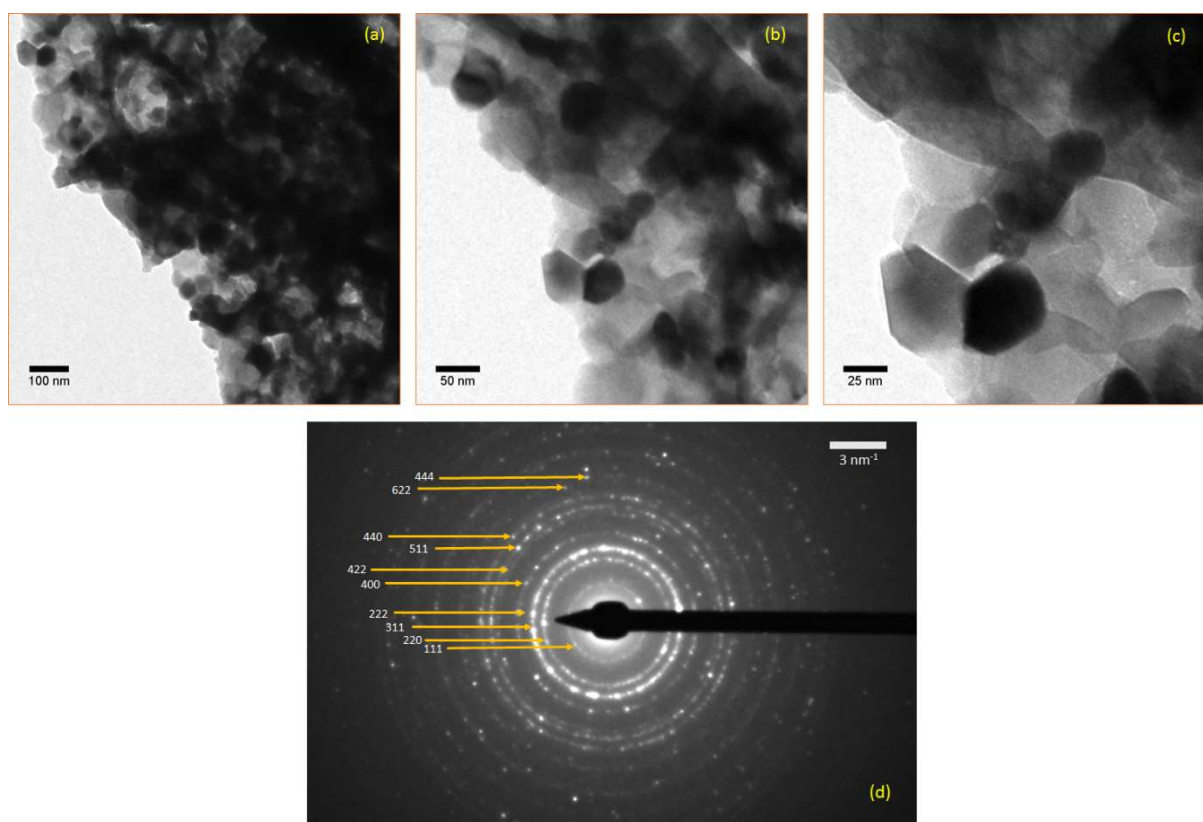


Figura 4.4 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de combustão com razão G/N = 2,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).

As Figuras 4.4 (a), (b) e (c) mostram que a morfologia da amostra GN2 é similar à da amostra GN1, com uma distribuição não uniforme de tamanhos de partícula ligeiramente menor, na faixa de 20 nm a 60 nm. O SAED mostrado na Figura 4.4 (d) corrobora o resultado de difração de raios X ao mostrar pontos nos anéis de difração que são característicos de um material cristalino. Esses pontos foram indexados pela ficha cristalográfica JCPDS 10-0319 da ferrita de manganês, a mesma usada para indexar os picos de DRX, na Figura 4.1.

A Figura 4.5, a seguir, mostra os resultados de MET para a amostra ACN1, fabricada por sol/gel combustão.

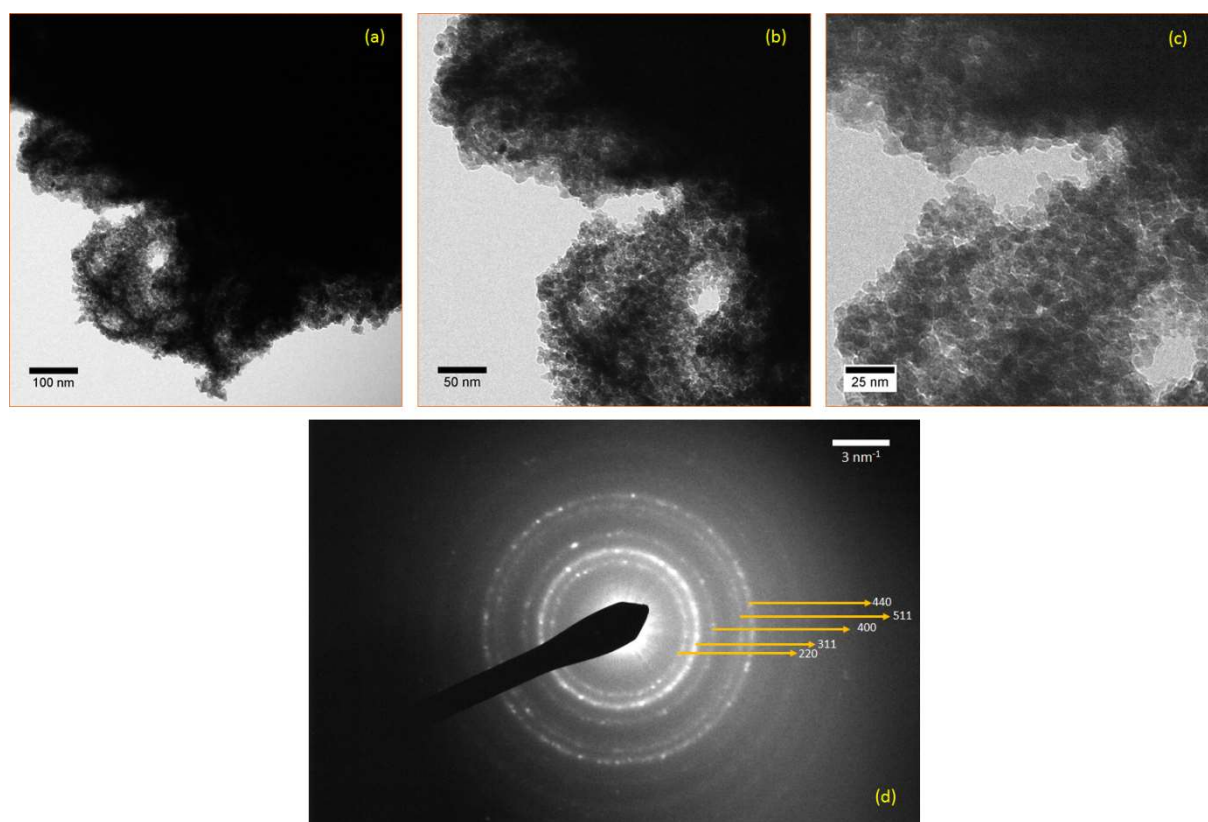


Figura 4.5 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de sol/gel combustão com razão AC/N = 1,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).

Como se pode ver nas Figuras 4.5 (a), (b) e (c), na amostra ACN1 as partículas são muito pequenas, com um diâmetro menor que 25 nm, o que está de acordo com os resultados de DRX, segundo os quais o tamanho de cristalito é da ordem de 6 nm, muito menor, portanto, que nas amostras GN1 e GN2. O SAED mostrado na Figura 4.5 (d) corrobora o resultado de difração de raios X ao mostrar pontos nos anéis de difração que são característicos de um material cristalino. Esses pontos foram indexados pela ficha cristalográfica JCPDS 10-0319 da ferrita de manganês, a mesma usada para indexar os picos de DRX, na Figura 4.2.

A Figura 4.6, a seguir, mostra os resultados de MET para a amostra ACN2, fabricada por sol/gel combustão.

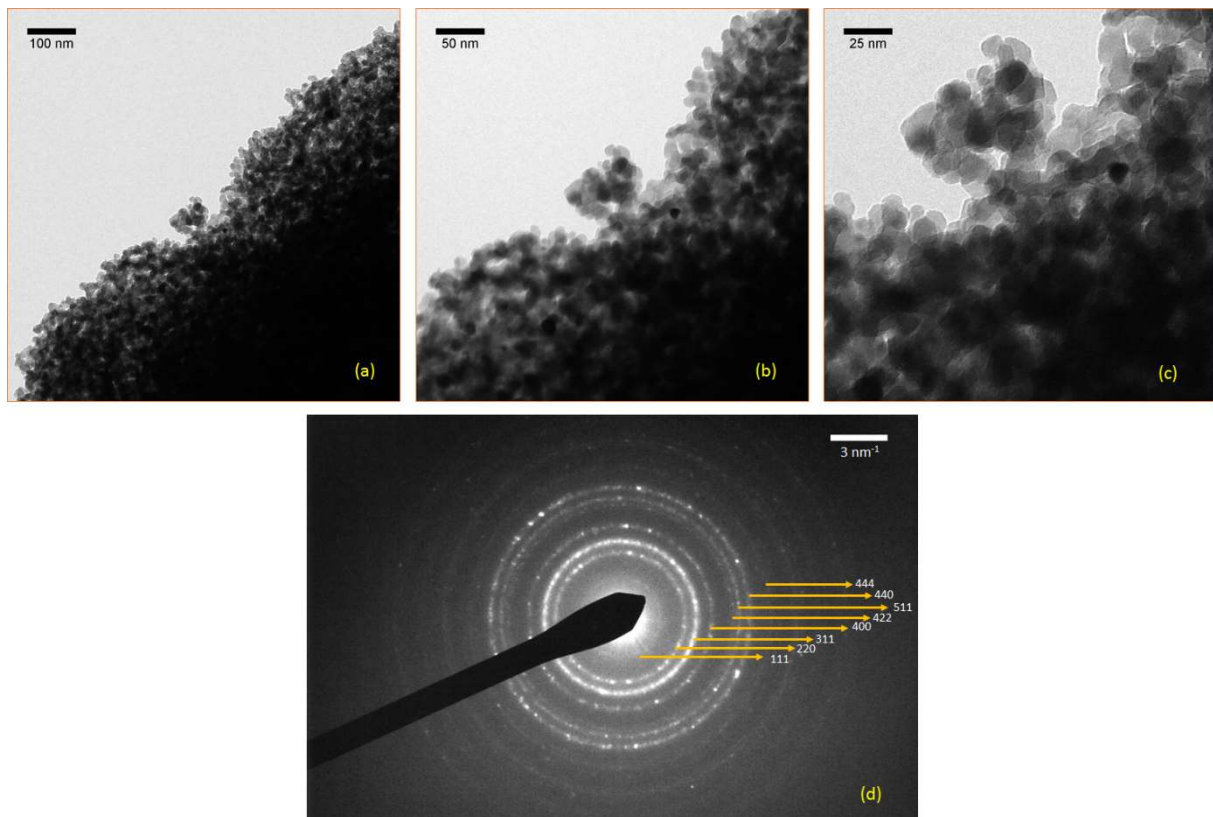


Figura 4.6 - Imagens de MET da ferrita de manganês sintetizada pelo método de sol/gel combustão com razão AC/N = 2,0 para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com o respectivo SAED (d).

Como se pode ver nas Figuras 4.6 (a), (b) e (c), na amostra ACN2 as partículas são muito pequenas mas ligeiramente maiores que na amostra ACN1. O SAED mostrado na Figura 4.6 (d) corrobora o resultado de difração de raios X ao mostrar pontos nos anéis de difração que são característicos de um material cristalino. Esses pontos foram indexados pela ficha cristalográfica JCPDS 10-0319 da ferrita de manganês, a mesma usada para indexar os picos de DRX, na Figura 4.2. Ao contrário do que foi observado no difratograma da Figura 4.2, não foram observados os pontos correspondentes à hematita. Como, de acordo os resultados de DRX, a fração volumétrica de hematita é muito pequena, e a natureza da medição do SAED é pontual, pode-se sugerir que a distribuição da hematita não é uniforme em toda amostra.

4.1.3 Espectroscopia Raman

A seguir são apresentados os resultados da Espectroscopia Raman com a respectiva deconvolução das bandas de interesse. A Figura 4.7, a seguir, mostra o espectro Raman da amostra GN1.

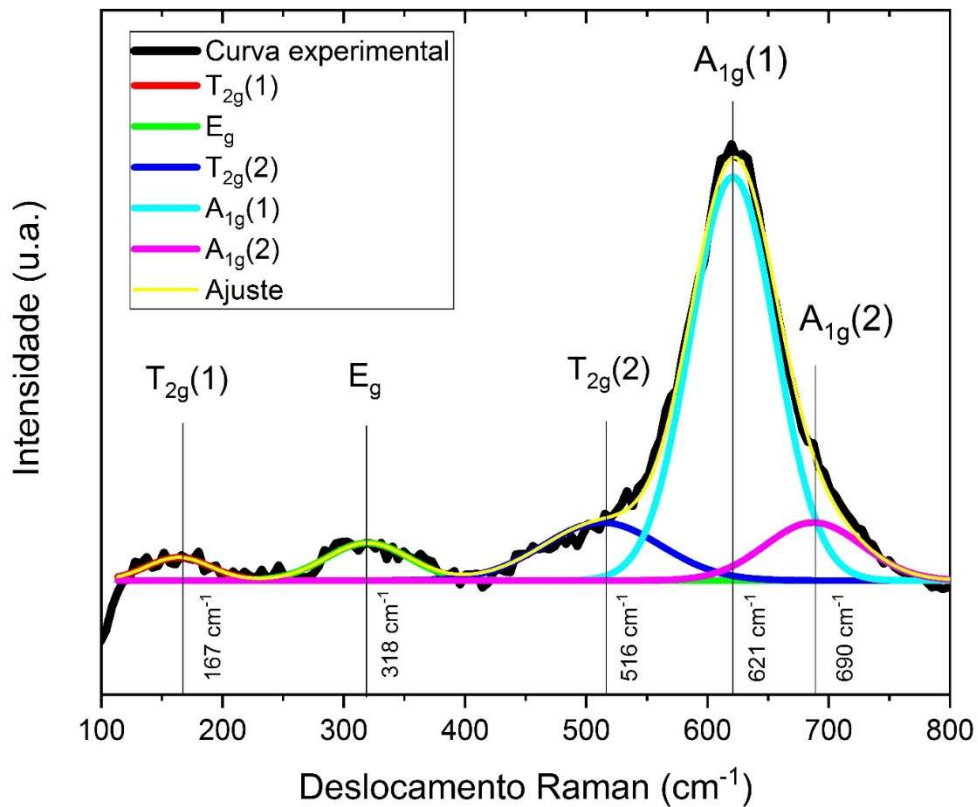


Figura 4.7 - Espectro Raman da amostra GN1.

Como foi discutido na Seção 2.1.3, são esperados cinco modos vibracionais ativos. Desses modos, quatro, os modos A_{1g} , E_g , $T_{2g}(1)$ e $T_{2g}(2)$, foram obtidos por deconvolução e identificados. O quinto, o modo $T_{2g}(3)$, não foi observado em nenhuma das amostras, nesta medida, e será ignorado no restante da discussão. Na verdade, vários estudos (WALDRON 1955, WHITE e DEANGELIS 1966, GRAVES et al. 1988) mostram experimentalmente que nem sempre os três modos ativos T_{2g} são observados.

Como foi comentado na seção 2.1.1, a ferrita de manganês é uma ferrita parcialmente invertida. Esta informação é necessária para o entendimento da ocorrência de uma banda não associada ao Mn^{2+} em 690 cm^{-1} , que foi chamada de

$A_{1g}(2)$. Esta banda, segundo TESTA-ANTA et al. (2019), está associada à existência de um segundo cátion nos sítios tetraédricos da ferrita. Pela sua posição e intensidade relativa, trata-se do íon Fe^{3+} , que, em uma ferrita parcialmente invertida, ocupa parte dos sítios tetraédricos. A ideia de que o cátion associado ao modo $A_{1g}(2)$ é o Fe^{3+} está de acordo com GRAVES et al. (1988), que observam em amostras de magnetita um deslocamento Raman característico do modo A_{1g} em torno de 700 cm^{-1} . Como a magnetita é uma ferrita totalmente invertida, na qual os íons Fe^{3+} ocupam todos os sítios tetraédricos, este deslocamento só pode ser atribuído ao íon Fe^{3+} .

A Figura 4.8, a seguir, mostra o espectro Raman da amostra GN2.

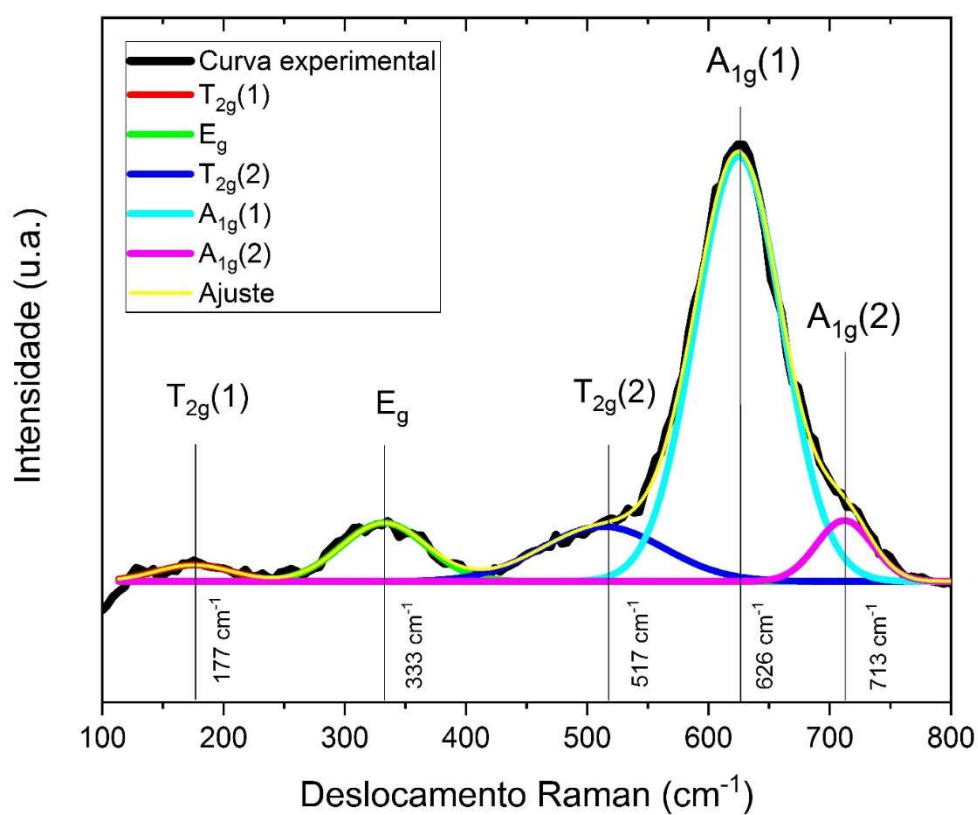


Figura 4.8 - Espectro Raman da amostra GN2.

No caso da amostra GN2 também são encontrados quatro modos ativos associados ao íon Mn^{2+} e um modo ativo, rotulado como $A_{1g}(2)$, atribuído ao íon Fe^{3+} , presente devido à inversão característica da ferrita de manganês.

A Figura 4.9, a seguir, mostra o espectro Raman da amostra ACN1.

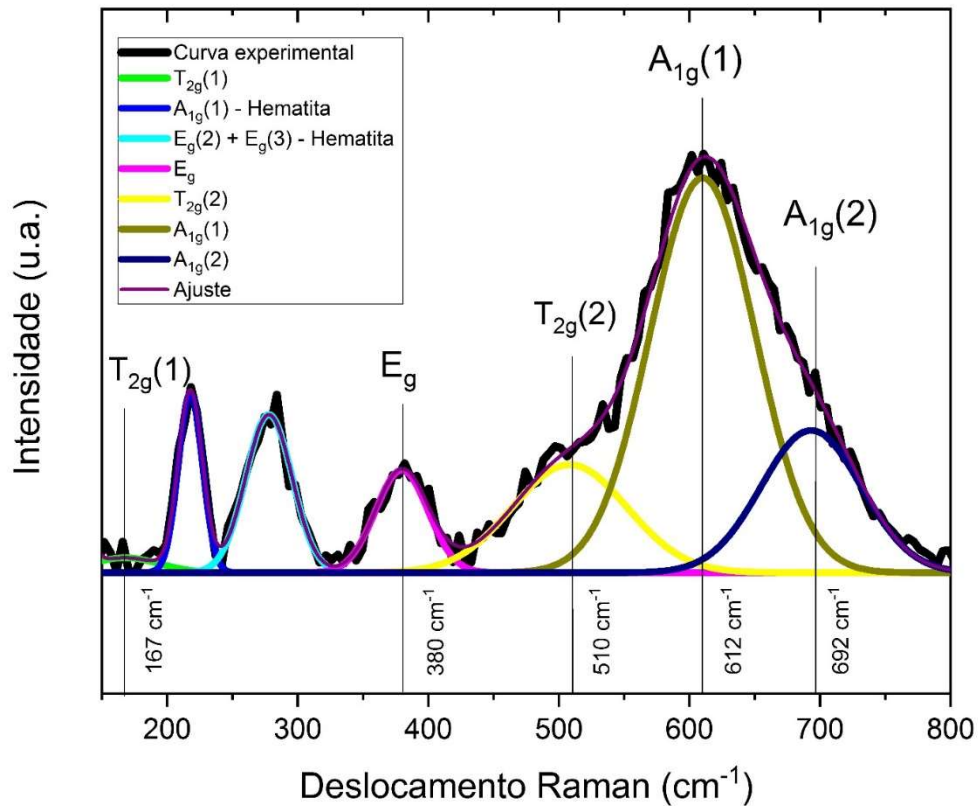


Figura 4.9 - Espectro Raman da amostra ACN1.

No caso da amostra ACN1, além dos modos que foram observados nas amostras GN1 e GN2 e estão rotulados na Figura 4.9, são observados dois outros modos. Segundo TESTA-ANTA et al. (2019), estes modos, observados em 217 cm^{-1} e 278 cm^{-1} estão associadas, respectivamente, ao modos $A_{1g}(1)$ e à soma dos modos $E_g(2)$ e $E_g(3)$ de uma segunda fase cristalina, a hematita, que parece estar presente em pequena quantidade, embora não tenha sido observada nas medidas de DRX. Quanto aos modos associadas à ferrita de manganês, observa-se uma maior intensidade relativa do modo $A_{1g}(2)$ do que nas amostras GN1 e GN2, o que sugere um maior grau de inversão.

A Figura 4.10, a seguir, mostra o espectro Raman da amostra ACN2.

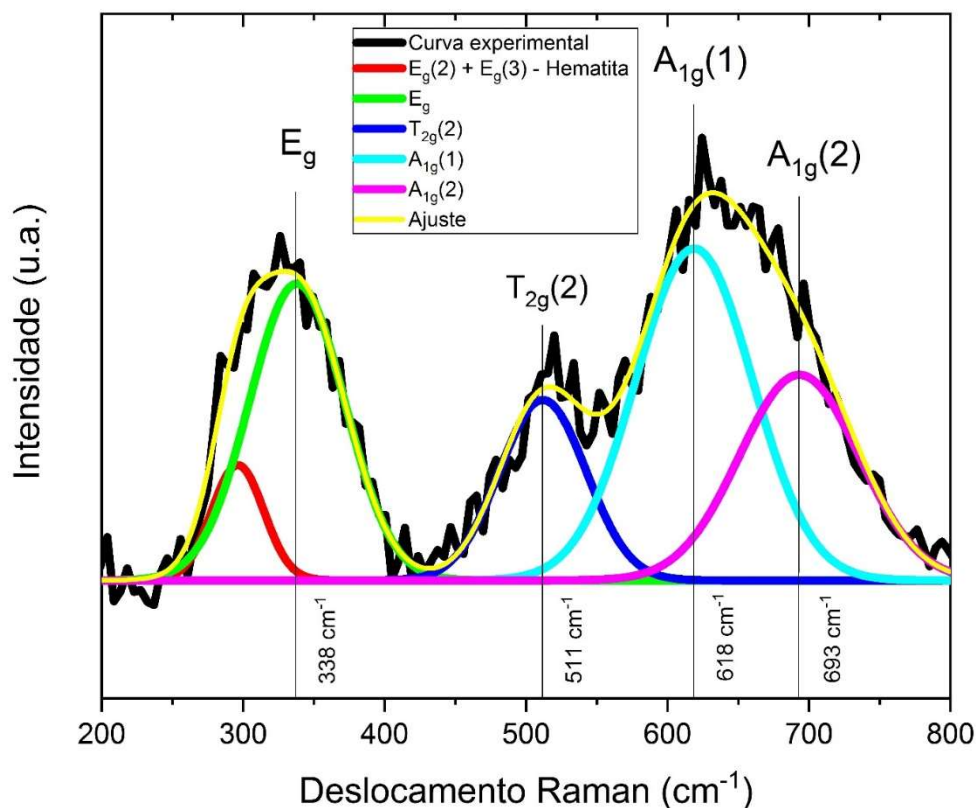


Figura 4.10 - Espectro Raman da amostra ACN2.

No caso da amostra ACN2, foram observados apenas três modos associados ao íon Mn^{2+} , os modos $A_{1g}(1)$, E_g e $T_{2g}(2)$. A ausência do modo $T_{2g}(1)$ não deve causar estranheza, já que ele tem uma intensidade muito pequena nos espectros das amostras GN1, GN2 e ACN1 e pode ser facilmente ocultado pelo ruído. Como no caso da amostra ACN1, foi observado um modo atribuído à hematita, rotulado como $E_g(2) + E_g(3)$ – hematita. Entretanto, não foi observado o modo $A_{1g}(1)$ – hematita, o que pode ser atribuído a uma superposição com o modo E_g da ferrita. Também como no caso da amostra ACN1, observa-se uma maior intensidade relativa do modo $A_{1g}(2)$ do que nas amostras GN1 e GN2, o que sugere um maior grau de inversão.

4.1.4 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 4.11, a seguir, mostra os espectros Mössbauer a 300 K das amostras GN1, GN2, ACN1 e ACN2.

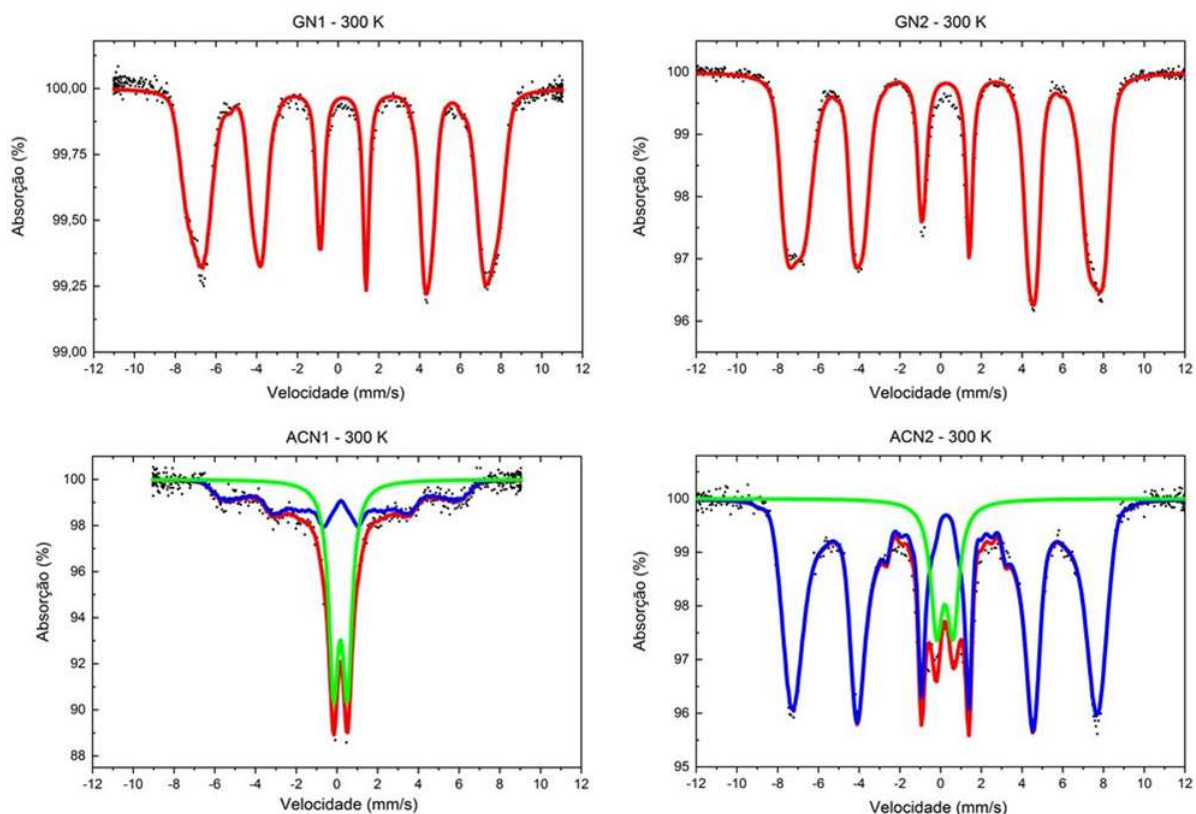


Figura 4.11 - Espectros Mössbauer a 300 K das amostras GN1, GN2, ACN1 e ACN2.

A presença de sextetos, e a ausência de dubletos, nos espectros a 300 K das amostras GN1 e GN2 sugere que todas as partículas dessas amostras têm comportamento ferrimagnético à temperatura ambiente, ou seja, não são suficientemente pequenas para terem o comportamento superparamagnético, descrito por GAJBHIYE et al. (2002). No caso da amostra ACN1, a presença de um dubleto muito mais intenso que o sexteto sugere que quase todas as partículas são suficientemente pequenas para serem superparamagnéticas à temperatura ambiente. No caso da amostra ACN2, a presença de um sexteto e de um dubleto de intensidades semelhantes sugere uma distribuição não homogênea de tamanhos de partícula, na qual existe uma porcentagem significativa tanto de partículas suficientemente grandes para serem ferrimagnéticas quanto de partículas suficientemente pequenas para

serem superparamagnéticas. A Tabela 4.3, a seguir, mostra os parâmetros dos espectros Mössbauer das amostras GN1, GN2, ACN1 e ACN2 a 300 K, sendo ISO (deslocamento isomérico), QUA (desdobramento quadrupolar), WID (largura de linha), B_{hf} (campo magnético hiperfino) e Área (intensidade relativa).

Tabela 4.3 – Parâmetros dos espectros Mössbauer das amostras GN1, GN2, ACN1 e ACN2 a 300 K.

Amostra	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
GN1	Sexteto	0,35	0,03	-	44,22	100
GN2	Sexteto	0,28	0,01	-	45,28	100
ACN1	Dubleto	0,28	0,67	0,56	-	49
	Sexteto	0,30	0,02	-	24,00	51
ACN2	Sexteto	0,22	0,01	-	41,74	100

A Figura 4.12 mostra o espectro Mössbauer da amostra ACN1 a várias temperaturas menores que 300 K.

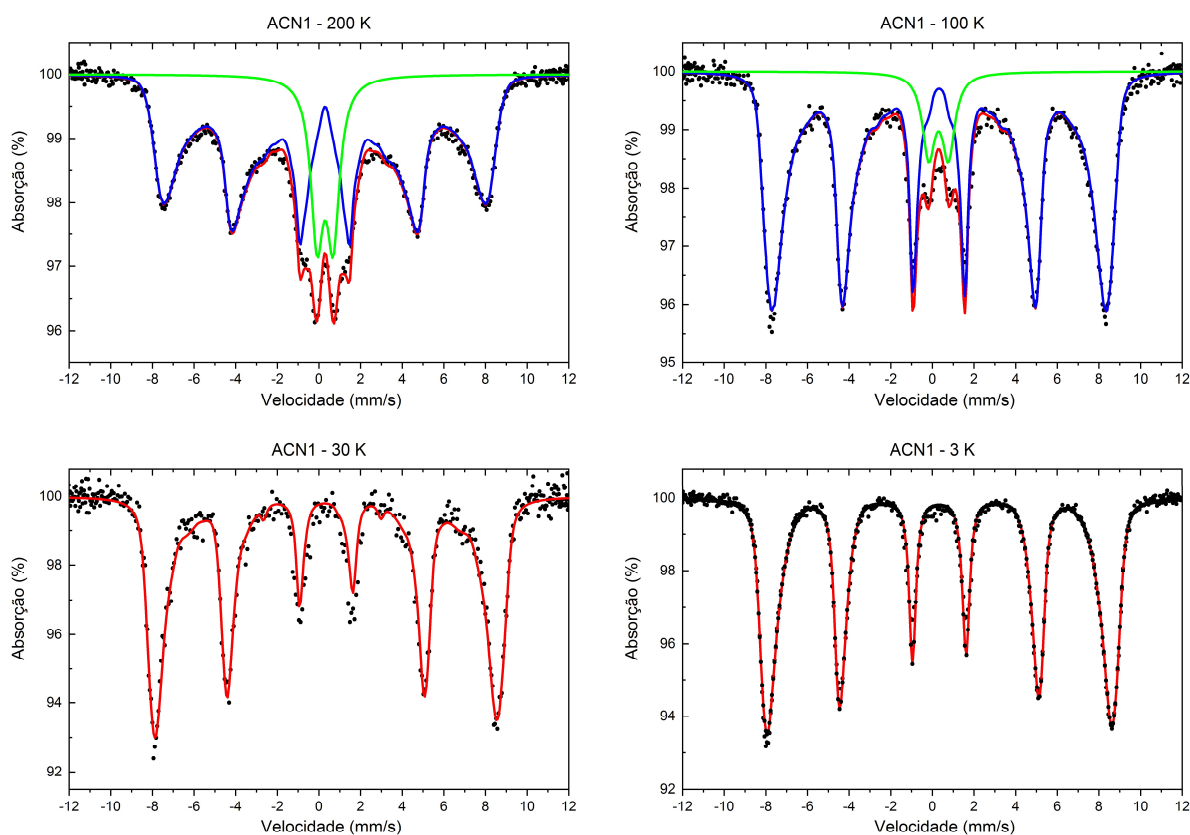


Figura 4.12 – Espectros Mössbauer da amostra ACN1 a 200 K, 100 K, 30 K e 3 K.

Como se pode ver na Figura 4.12, a intensidade do sexteto aumenta e a intensidade do dubleto diminui à medida que a temperatura diminui, o que é compatível com o fato de que o sexteto e o dubleto estão associados a partículas do mesmo composto, ferrita de manganês, algumas apresentando comportamento ferrimagnético e outras apresentando comportamento superparamagnético.

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros dos espectros Mössbauer da amostra ACN1 a diferentes temperaturas.

Tabela 4.4 – Parâmetros do espectro Mössbauer da amostra ACN1 a diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (K)	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B _{hf} (T)	Área (%)
ACN1	300	Dubleto	0,28	0,67	0,56	-	49
		Sexteto	0,30	0,02	-	24	51
	200	Dubleto	0,29	0,74	0,73	-	18
		Sexteto	0,28	0	-	36	82
	100	Dubleto	0,29	0,95	0,73	-	10
		Sexteto	0,32	0	-	43	90
	30	Sexteto	0,31	0	-	48	100
	3	Sexteto	0,33	0	-	50	100

4.2 ESCOLHA DA FERRITA A SER UTILIZADA NA SÍNTESE DIRETA

A ferrita escolhida para ser usada na síntese do compósito ferrita de manganês-óxido de grafeno foi a GN1 por ser a que apresentou o maior tamanho de cristalito e, presumivelmente, o maior tamanho de partícula, já que, para efeito de absorção de micro-ondas, a magnetização de cada partícula, que é proporcional ao seu tamanho, deve ser a maior possível. Além de ser a amostra que possui um caráter ferrimagnético, necessário à aplicação em MAM, em toda a sua distribuição de partículas.

4.3 ESTUDO DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi sintetizado conforme o procedimento descrito na seção de Materiais e Métodos. Os resultados das caracterizações são mostrados a seguir e a amostra será chamada de GO.

4.3.1 Caracterização por MET

Na Figura 4.13, a seguir, são mostrados os resultados da microscopia eletrônica de transmissão para a amostra GO.

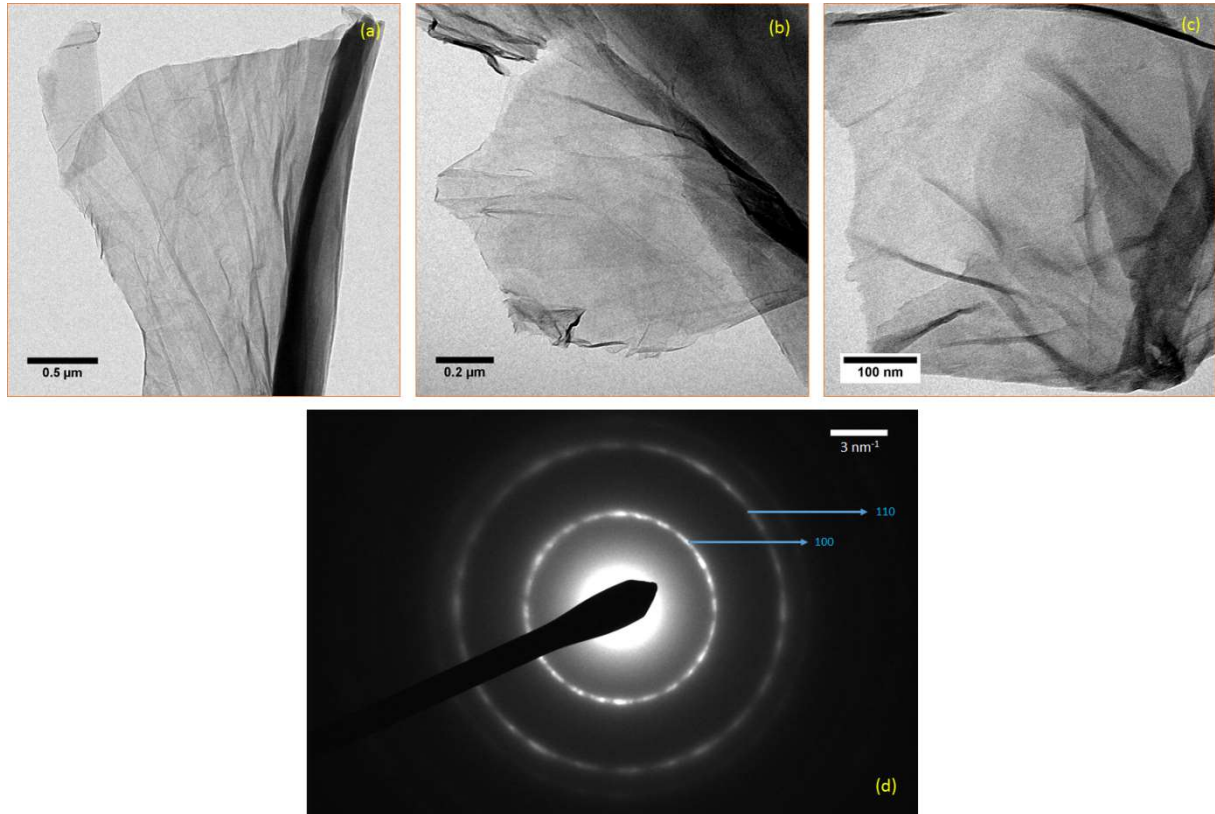


Figura 4.13 - Imagens de MET de folhas de óxido de grafeno sintetizado pelo método de Hummers modificado para várias ampliações (a), (b), (c) e a SAED correspondente (d).

As Figuras 4.13 (a), (b) e (c) sugerem uma boa dispersão das folhas de óxido de grafeno, que apresentam visualmente dimensões micrométricas. O SAED da Figura 4.13 (d) mostra anéis de difração que foram indexados de acordo com a família de planos da rede hexagonal de carbono sp^2 (ficha cristalográfica JCPDS nº. 023-0064). A formação de anéis de difração contínuos sugere um óxido de grafeno com mais de uma camada.

4.3.2 Espectroscopia Raman

A Figura 4.14, a seguir, mostra o espectro Raman da amostra GO.

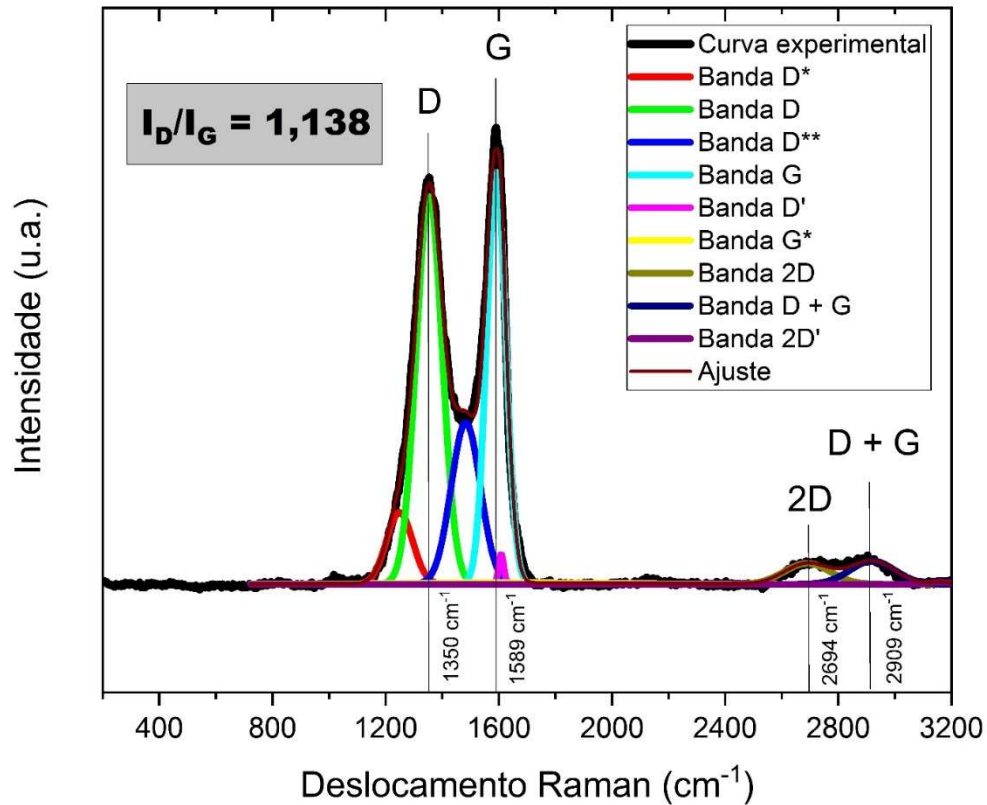


Figura 4.14 - Espectro Raman da amostra GO.

As curvas gaussianas foram usadas na deconvolução das bandas do espectro Raman da amostra GO devido à grande deformação presente na rede cristalina. Essas deformações podem ser observadas nas Figuras 4.13 (a), (b) e (c) na forma de ondulações e dobras nas folhas de GO. As bandas ajustadas estão indicadas na legenda da figura 4.14, bem como estão rotulados os picos dos deslocamentos Raman associados a cada banda.

A relação I_D/I_G entre as intensidades das bandas D e G, conhecida por estimar a densidade de defeitos, foi calculada dividindo a área total dos picos D deconvoluídos pela área total dos picos G deconvoluídos, e o valor obtido foi igual a 1,138. Este valor sugere que o processo introduziu um número satisfatório de defeitos (grupos oxigenados majoritariamente), ligados à carbonos hibridizados sp^3 , nas redes hexagonais de carbono com hibridização sp^2 .

Como o aparecimento da banda 2D está associado a um pequeno número de camadas, a observação desta banda sugere que o processo de esfoliação foi bem sucedido e gerou, de fato, óxido de grafeno. Combinado com a análise da densidade de defeitos, calculada por I_D/I_G , sugere que o grafite além de esfoliado, foi oxidado satisfatoriamente. Já a ocorrência da banda D+G pode ser entendida como um reflexo da alta concentração de defeitos, e sugere que o GO é de boa qualidade.

4.4 ESTUDO DO COMPÓSITO

O compósito obtido a partir do método descrito na seção 3.3.1 foi caracterizado por MET e espectroscopia Raman.

4.4.1 Caracterização por MET

As imagens de MET do compósito foram obtidas em diferentes regiões das folhas para verificar se havia uma decoração homogênea das folhas de GO com partículas de ferrita. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.15 e 4.16, a seguir.

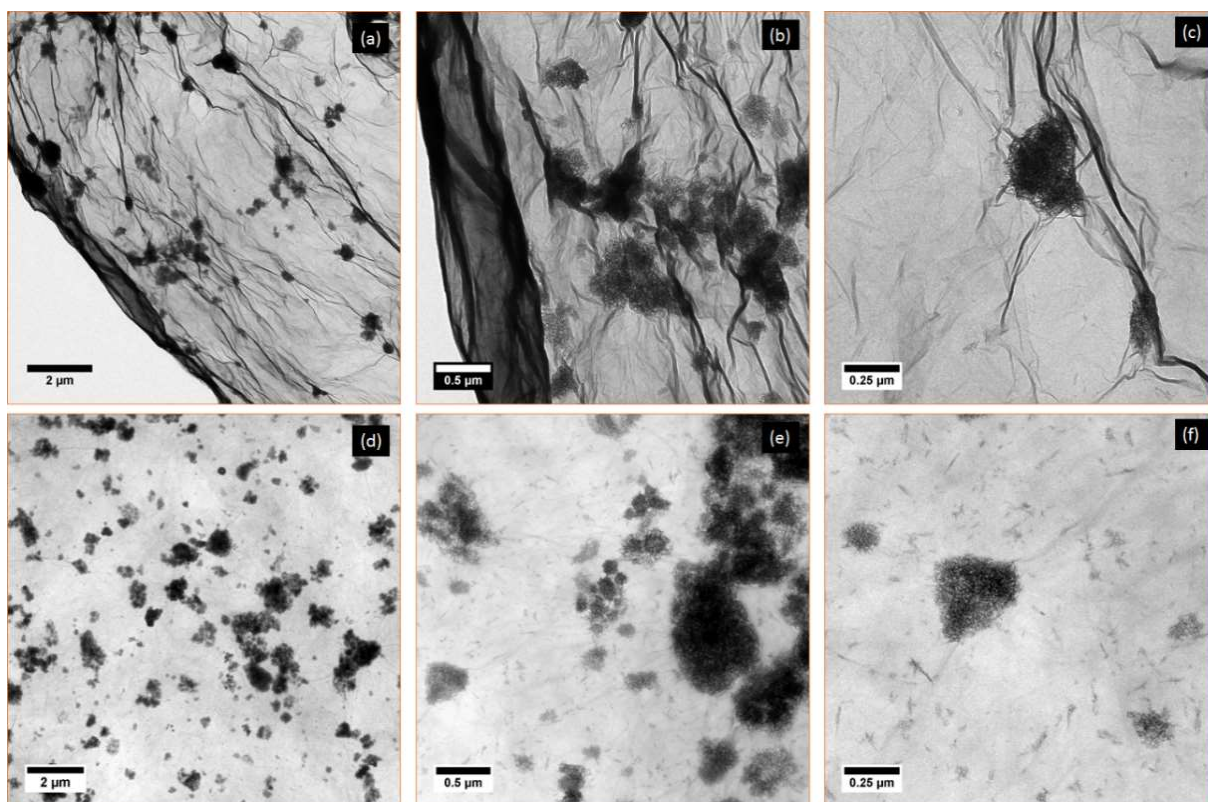


Figura 4.15 - Imagens de MET do compósito, sendo (a), (b), (c) das extremidades das folhas e (d), (e), (f) das regiões internas das folhas.

As imagens da Figura 4.15 mostram que a decoração das folhas de GO pelas partículas de ferrita de manganês não é homogênea. Uma das razões para isso é que as partículas de ferrita, por serem magnéticas, tendem a se aglomerar, formando cachos, que se localizam principalmente nas dobras das folhas, conforme observado nas Figuras 4.15 (a), (b) e (c). As imagens mostram também que as folhas apresentam um pequeno número de camadas, o que indica que a esfoliação do grafite foi executada com sucesso.

A Figura 4.16, a seguir, mostra dois cachos de nanopartículas de ferrita com maior ampliação.

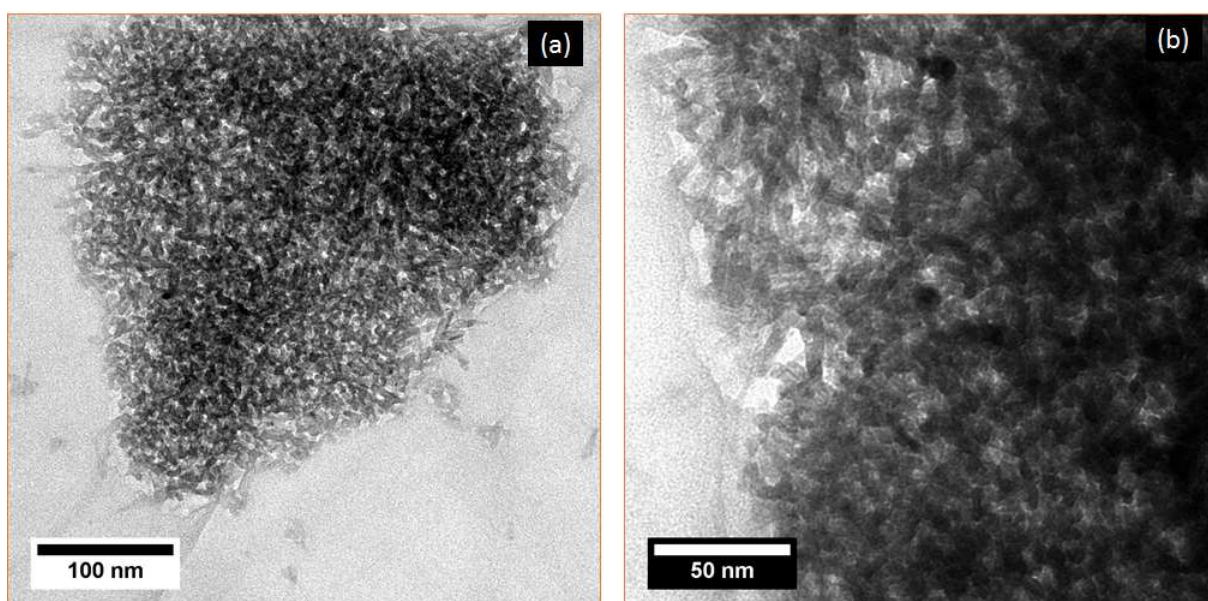


Figura 4.16 - Imagens de MET do compósito GN1/GO com grande ampliação.

As Figuras 4.16 (a) e (b) mostram partículas menores que as da ferrita GN1 precursora, com tamanhos da ordem de 30 nm. Além disso, muitas partículas têm forma de bastonetes, enquanto as partículas da ferrita precursora são praticamente esféricas.

A redução do tamanho médio das partículas é atribuída ao fato de que o ácido utilizado no início do processo pode ter atacado a superfície das partículas, reduzindo o seu tamanho. Além disso, como o método de síntese de Hummers modificado é exotérmico, as nanopartículas de ferrita passaram por um recozimento durante a oxidação e esfoliação das folhas de grafite, o que pode ter levado a um crescimento assimétrico. Para evitar que essas mudanças ocorram, talvez seja necessário em futuras investigações adicionar a ferrita em uma etapa posterior da síntese do GO.

A Figura 4.17, a seguir, mostra os padrões de SAED de duas regiões de folhas do compósito, uma muito decorada, em (a), e outra pouco decorada, em (b).

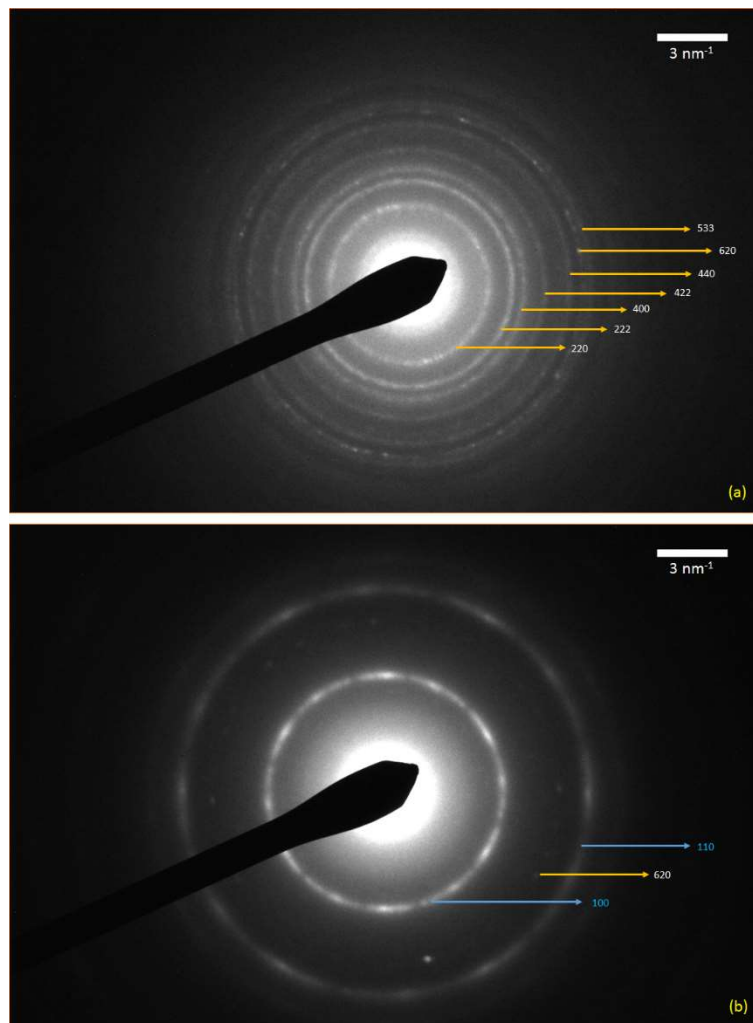


Figura 4.17 - (a) SAED de uma região de uma folha do compósito muito decorada por nanopartículas de ferrita e (b) SAED de uma região de uma folha do compósito pouco decorada.

Na Figura 4.17 (a) foi possível indexar os principais anéis de difração da ferrita de manganês, que estão indicados na extremidade das setas amarelas por meio dos respectivos índices de Miller, mas não foi possível indexar os anéis correspondentes à rede hexagonal do carbono sp^2 , provavelmente pelo espalhamento primário dos anéis da ferrita de manganês, que estão localizados sobre a folha e são bastante intensos.

Na Figura 4.17 (b), por outro lado, foram observados os anéis de difração dos planos associados à rede hexagonal do carbono sp^2 (indicados por setas azuis), e apenas um anel associado à ferrita de manganês (indicado por uma seta amarela).

4.4.2 Espectroscopia Raman

A Figura 4.18, a seguir, mostra o espectro Raman do o compósito GN1/GO.

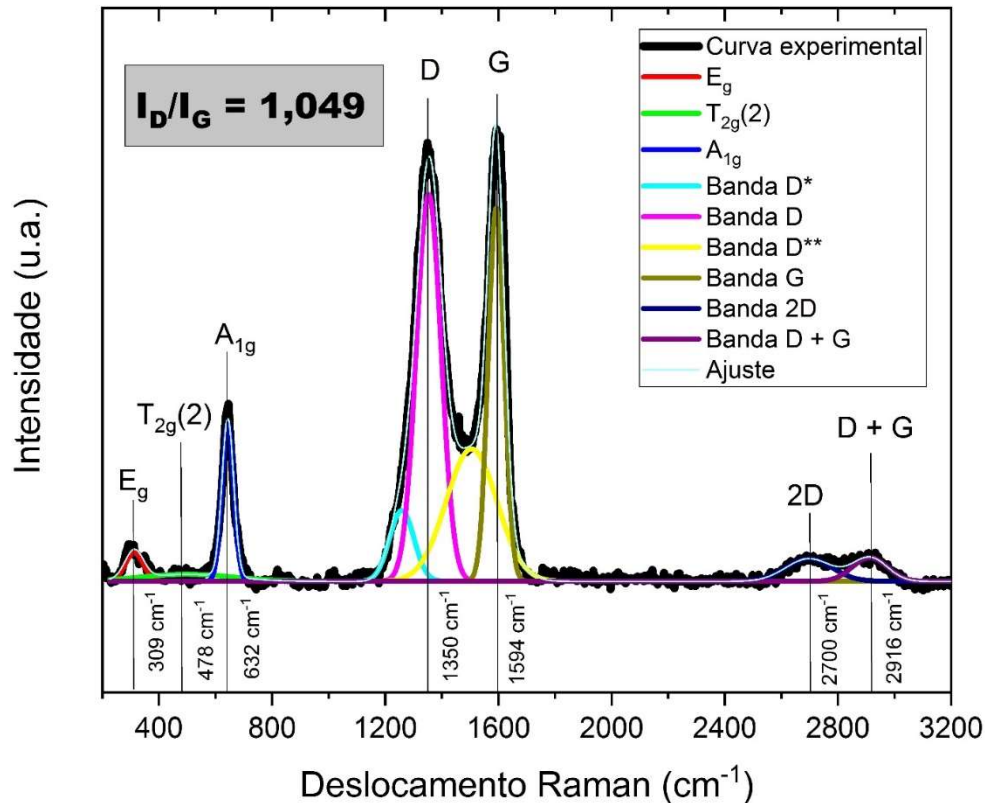


Figura 4.18 - Espectro Raman do compósito GN1/GO.

Na Figura 4.18 é possível observar três modos ativos da ferrita de manganês, E_g , $T_{2g}(2)$ e A_{1g} , nas posições indicadas na Seção 2.1.3, e seis modos ativos do GO, (D, D*, D**, G, 2D e D+G), nas posições indicadas na seção 2.2.3. Isso mostra que as folhas foram decoradas com sucesso, sem a formação de outros compostos de manganês, de ferro ou de carbono.

O valor da densidade de defeitos do compósito, calculado usando o método descrito na Seção 4.3.2, é $I_D/I_G = 1,049$, o que mostra, como no caso do GO puro, que o processo introduziu um número satisfatório de defeitos, ligados à carbonos hibridizados sp^3 , nas redes hexagonais de carbono com hibridização sp^2 .

No que diz respeito à esfoliação do grafite, a existência da banda 2D corrobora os resultados de MET apresentados anteriormente ao sugerir que a rota de síntese direta gerou um GO decorado de poucas camadas, ou seja, de boa qualidade.

5. CONCLUSÕES

Uma nova rota, denominada síntese direta, para a produção de um compósito ferrita de manganês-óxido de grafeno, com possível aplicação para a produção de um material absorvedor de micro-ondas, foi avaliada neste trabalho pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman do material produzido. Os resultados foram satisfatórios, evidenciando que a síntese direta foi eficiente em arranjar os dois materiais em uma nova fase, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelam que as folhas de óxido de grafeno foram decoradas por partículas de ferrita, com a formação de aglomerados de partículas, que se localizaram principalmente nas dobras das folhas. O espectro Raman revela que as folhas de óxido de grafeno obtidas são de boa qualidade e que as fases de ferrita de manganês e óxido de grafeno coexistem no compósito.

O estudo de dois métodos de síntese, com variações de parâmetros que geraram quatro diferentes configurações morfológicas às nanopartículas de ferrita de manganês, permitiu escolher aquela que fosse mais adequada para a produção do compósito.

O estudo de amostras de óxido de grafeno produzidas sem a adição de partículas de ferrita ajudou a conhecer melhor os efeitos da adição da ferrita sobre o produto final.

Os resultados mostraram que o processo da síntese direta gerou um compósito de $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ em uma única etapa e sem a formação de impurezas. Por meio de um processo de redução, este compósito pode ser convertido em um compósito $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$, um material absorvedor de micro-ondas, no qual a absorção de micro-ondas ocorreria por mecanismos de perdas elétricas e magnéticas, além de perdas associadas a múltiplas reflexões e centros espalhadores.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Reduzir por rota hidrotérmica o compósito $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ com o objetivo de obter o compósito absorvedor de micro-ondas $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$;
- Sintetizar o compósito com diferentes razões ferrita/grafite de 3:1, 5:1 e 10:1 para verificar qual é a melhor concentração para decorar as folhas de GO;
- Adicionar a ferrita de manganês em diferentes etapas do método de Hummers modificado para verificar qual é o momento mais adequado para introduzir as partículas de ferrita na síntese de folhas de óxido de grafeno.
- Avaliar por espectroscopia Mössbauer o caráter magnético das ferritas no compósito;
- Realização de imagens MET de alta resolução no microscópio TITAN do INMETRO/RJ para obter informações a respeito da interface nanopartícula/GO.
- Estudar a absorção de micro-ondas pelo compósito $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$.
- Estudar o uso do compósito $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ em tintas absorvedoras de micro-ondas.
- Testar aplicações biomédicas dos compósitos $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ na administração de fármacos e tratamentos por hipertermia.

7. REFERÊNCIAS

AHMED, M. A.; OKASHA, N.; EL-DEK, S. I. Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods. **Nanotechnology**, v. 19, n. 6, p. 065603, 2008.

ALAZMI, Amira; RASUL, Shahid; PATOLE, Shashikant P.; COSTA, Pedro M.F.J. Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide. **Polyhedron**, v. 1, n. 16, p. 153-161, 2016.

AMIRI, Mahnaz; SALAVATI-NIASARI, Masoud; AKBARI, Ahmad. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 265, p. 29-44, 2019.

ANDERSEN, Henrik Lyder et al. Crystalline and magnetic structure–property relationship in spinel ferrite nanoparticles. **Nanoscale**, v. 10, n. 31, p. 14902-14914, 2018.

BAIG, Mirza Mahmood et al. Optimization of different wet chemical routes and phase evolution studies of MnFe_2O_4 nanoparticles. **Ceramics International**, v. 45, p. 12682–12690, 2019.

BOLOTIN, Kirill I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid state communications**, v. 146, n. 9-10, p. 351-355, 2008.

CANÇADO, L. Gustavo et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.

CARTA, Daniela et al. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 (M= Mn, Co, Ni). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8606-8615, 2009.

CHEN, Da; TANG, Longhua; LI, Jinghong. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3157-3180, 2010.

CULLITY, Bernard Dennis. Elements of X-ray diffraction, Addison. **Wesley Mass**, 1978.

CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2nd edition. **Wiley**, New Jersey, 2009, 550p. il. ISBN 978-0-471-47741-9.

DE BIASI, Ronaldo Sergio et al. Properties of manganese ferrite-paraffin composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 309-313, 2019.

DOAGA, A. et al. Synthesis and characterizations of manganese ferrites for hyperthermia applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 1, p. 305-310, 2013.

EDWARDS, Rebecca S.; COLEMAN, Karl S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, p. 38-51, 2013.

FARIA, Géssica Seara et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

FERRARI, Andrea C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47–57, 2007.

FERREIRA, E. H. Martins et al. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **Physical Review B**, v. 82, p. 125429, 2010.

GAJBHIYE, N. S. et al. Mössbauer Studies of Nanosize $MnFe_2O_4$ Particles. In: **Hyperfine Interactions (C)**. Springer, Dordrecht, 2002. p. 99-102.

GEIM AK, NOVOSELOV KS. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, p. 183-91. 2007.

GÓMEZ, Carlos Andrés Palacio; MENESES, César Augusto Barrero; JAÉN, Juan Antonio. Raman, infrared and Mössbauer spectroscopic studies of solid-state synthesized Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 505, p. 166710, 2020.

GRAVES, P.R.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J.J. Raman Scattering in Spinel Structure Ferrites. **Materials Research Bulletin.**, v. 23, n. 11, p. 1651-1660, 1988.

GREEN, Michael; CHEN, Xiaobo. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. **Journal of Materiomics**, v. 5, 4, p. 503-541, 2019.

HONG, Seul Ki et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of monolayer graphene. **Nanotechnology**, v. 23, n. 45, p. 455704, 2012.

HUANG, Yujie et al. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2-3, p. 394-397, 2006.

KANIYOOR, Adarsh et al. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances** 2, p. 032183, 2012.

KEFENI, Kebede K.; MSAGATI, Titus A.M.; MAMBA, Bhekie B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering B**, [S. l.], v. 215, p. 37-55, 2017.

KEFENI, Kebede K.; MSAGATI, Titus A.M.; NKAMBULE, Thabo Tl.; MAMBA, Bhekie B. Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity. **Materials Science & Engineering C**, [S. l.], v. 107, 2020. 110314, p. 1-19.

KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p. 206-214, 2004.

LI, Jianjun; YUAN, Hongming; LI, Guodong; LIU, Yanju; LENG, Jinsong. Cation distribution dependence of magnetic properties of sol–gel prepared MnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 3396–3400, 2010.

LIDE, David R. (Ed.). CRC handbook of chemistry and physics. **CRC press**, 2004.

MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.

MENG, Fanbin; WANG, Huagao; HUANG, Fei; GUO, Yifan; WANG, Zeyong; HUI, David; ZHOU, Zuowan. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. **Composites Part B**, [s. l.], v. 137, p. 260-277, 2018.

MORIMOTO, Naoki; KUBO, Takuya; NISHINA, Yuta. Tailoring the oxygen content of graphite and reduced graphene oxide for specific applications. **Scientific reports**, v. 6, p. 21715, 2016.

MORRISH, A. H.; LI, Z. W.; ZHOU, X. Z. Origin of elevated ordering temperature in MnFe₂O₄ nanometer particles. **Le Journal de Physique IV**, v. 7, n. C1, p. C1-513-C1-516, 1997.

NAIR, Rahul Raveendran et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308-1308, 2008.

NERLICH, Brigitte; LEMANCZYK, Szczepan. Nanotechnology: Social and Cultural Aspects. **International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences**, p. 188-193, 2015.

PANWAR, Ravi; PUTHUCHERI, Smitha; SINGH, Dharmendra; AGARWALA, Vijaya. Design of Ferrite–Graphene-Based Thin Broadband Radar Wave Absorber for Stealth Application. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 51, p. 1-4, 2015.

PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, 2011.

PRIYADARSINI, Subhashree et al. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 123-137, 2018.

RALAND, R. D. et al. Heating efficiency and correlation between the structural and magnetic properties of oleic acid coated MnFe₂O₄ nanoparticles for magnetic hyperthermia application. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 32, p. 325004, 2017.

RANI, Adila et al. Electrical conductivity of chemically reduced graphene powders under compression. **Carbon Letters (Carbon Lett.)**, v. 11, n. 2, p. 90-95, 2010.

ROBINSON, Jeremy T.; PERKINS, F. Keith; SNOW, Eric S.; WEI, Zhongqing; SHEEHAN, Paul E. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. **Nanoletters**, v. 8, n. 10, p. 3137-3140, 2008.

ROURKE, Jonathan P. et al. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 14, p. 3173-3177, 2011.

SAWATZKY, G. A.; VAN DER WOUDE, F.; MORRISH, A. H. Note on cation distribution of MnFe₂O₄. **Physics Letters A**, v. 25, n. 2, p. 147-148, 1967.

SHAHZAD, Faisal et al. Sulfur doped graphene/polystyrene nanocomposites for electromagnetic interference shielding. **Composite Structures**, v. 133, p. 1267-1275, 2015.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SHOKROLLAHI, H.; AVAZPOUR, L. Influence of intrinsic parameters on the particle size of magnetic spinel nanoparticles synthesized by wet chemical methods. **Particuology**, v. 26, p. 32-39, 2016.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Adv.**, v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016.

TESTA-ANTA, Martín et al. Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 6, p. 2086-2103, 2019.

VAJTAI, Robert. Springer handbook of nanomaterials. **Springer**, 2013.

VARSHNEY, Dinesh; VERMA, Kavita; KUMAR, Ashwini. Structural and vibrational properties of $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) mixed ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, n. 1-2, p. 413–419, 2011.

VERBLE, J. Larry. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Physical Review B**, v. 9, n. 12, p. 5236-5248, 1974.

WALDRON, R.D. Infrared Spectra of Ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955.

WANG, Chao et al. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 7, p. 072906, 2011.

WEGHER, G. H; VIANA, E.R.; RIBEIRO, G.M.; DEUS, J.F. Metal-to-insulator transition near room temperature in graphene oxide and graphene oxide + TiO_2 thin films. **RSC Advances**, v. 6, p. 112864 - 112869, 2016.

WHITE, W. B.; DEANGELIS, B. A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, n. 4, p. 985-995, 1967.

XIAO, Hong-Mei; LIU, Xian-Ming; FU, Shao-Yun. Synthesis, magnetic and microwave absorbing properties of core-shell structured $MnFe_2O_4/TiO_2$ nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 66, p. 2003–2008, 2006.

YADAV, Raghvendra Singh et al. Effects of annealing temperature variation on the evolution of structural and magnetic properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by starch-assisted sol–gel auto-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 394, p. 439-447, 2015.

YADAV, Raghvendra Singh et al. Impact of sonochemical synthesis condition on the structural and physical properties of MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 61, p. 104839, 2020.

YI, Lixi; HU, Guoxin; LI, Hua. Hierarchical electromagnetic absorption in microwaveguide stuffed with magnetic media for resin-based composites of graphene nanosheets and manganese oxides. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 76, p. 233-243, 2015.

YU, Hailong et al. Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 40, p. 21679-21685, 2012.

ZANG, Yongju et al. Microwave absorption enhancement of rectangular activated carbon fibers screen composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 77, p. 371-378, 2015.

ZHANG, Hao-Bin et al. Tough graphene- polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 3, p. 918-924, 2011.

ZHANG, Xiao-Juan; WANG, Guang-Sheng; CAO, Wen-Qiang; WEI, Yun-Zhao; LIANG, Jun-Fei; GUO, Lin; CAO, Mao-Sheng. Enhanced Microwave Absorption Property of Reduced Graphene Oxide (RGO)-MnFe₂O₄ Nanocomposites and Polyvinylidene Fluoride. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 6, p. 7471-7478, 2014.

ZHANG, Qi; WU, Zhuona; LI, Ning; PUA, Yiqiong; WANG, Bing; ZHANG, Tong; TAO, Jiansheng. Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 77, p. 1363-1375, 2017.

ZHANG, Gengyuan; SHU, Ruiwen; XIE, Yan; XIA, Haitao; GAN, Ying; SHI, Jianjun; HE, JIE. Cubic MnFe₂O₄ particles decorated reduced graphene oxide with excellent microwave absorption properties. **Materials Letters**, v. 231, p. 209-212, 2018.

ZONG, Meng; HUANG, Ying; ZHANG, Na; WU, Haiwei. Influence of (RGO)/(ferrite) ratios and graphene reduction degree on microwave absorption properties of graphene composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 491–501, 2015.