

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

WESLEY OLIVEIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE TINTAS À BASE DE  $CoFe_2O_4/rGO$  COMO  
POTENCIAL ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS

RIO DE JANEIRO  
2020

WESLEY OLIVEIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE TINTAS À BASE DE  $CoFe_2O_4/rGO$  COMO  
POTENCIAL ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS

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

Orientador(es): Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro, D.Sc.  
André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

**WESLEY OLIVEIRA DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS À BASE DE  
*CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO* COMO POTENCIAL ABSORVEDOR DE  
MICRO-ONDAS**

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

Orientador(es): Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro e André Ben-Hur da Silva Figueiredo.

Aprovado em Rio de Janeiro, 29 de dezembro de 2020, pela seguinte banca examinadora:



---

Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro - D.Sc. do IME - Presidente



---

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



---

Ronaldo Sergio de Biasi - Ph.D. do IME



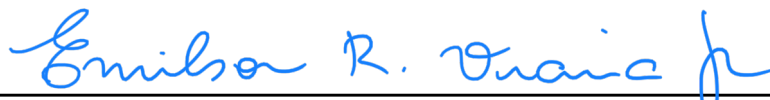
---

Sergio Neves Monteiro - Ph.D. do IME



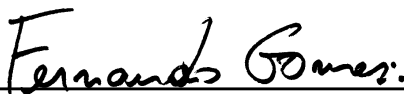
---

Roberto da Costa Lima - D.Sc. do IPqM



---

Emilson Ribeiro Viana Junior - Ph.D. da UTFPR



---

Fernando Gomes de Souza Junior - D.Sc. da UFRJ

Rio de Janeiro

2020

*Este trabalho é dedicado à minha família,  
sobretudo à minha esposa e filho por todo esforço que me mantiveram em minha vida.*

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pois se não fosse por Ele eu não teria possibilidades de dar início a este trabalho ou de chegar até esta etapa final. Obrigado Deus.

Aos meus pais Osias Jorge da Silva (em memória) e Angelina Oliveira da Silva por apoiarem todas as minhas decisões. Em especial, minha mãe que nunca mediu esforços para me dar o necessário mesmo na ausência do meu pai.

A minha esposa Giselle da Trindade Vasconcellos, por compreender e contribuir para a realização deste sonho. Que muitas vezes deixou de lado suas atividades pessoais e crescimento pessoal, para viver meu sonho.

Ao meu filho Bernardo, que nasceu durante o desenvolvimento desta tese, que me permitiu desfrutar de um amor especial, amor de pai. Amor este que me deu forças nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos Alessandra e Wellington, por toda paciência e amor que me proporcionaram, principalmente nos momentos de conselho. Meus irmãos foram para mim um grande de espelho de desenvolvimento.

Não poderia deixar de agradecer uma pessoa muito especial, Sr. Elias D'Assunção (em memória). Elias teve um papel fundamental em minha trajetória e escolha profissional. Quando trabalhava em uma biblioteca, Elias era um dos alunos que a frequentavam e por diversas vezes disponibilizou seu tempo em me orientar sobre o melhor caminho profissional que poderia seguir.

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos de dentro e fora do IME. Amigos estes, que proporcionaram momentos de relaxamento e reflexão mediante as condições mais adversas que uma pós graduação pode proporcionar.

Gostaria de agradecer a toda minha igreja, Primeira Igreja Batista em Austin, por todo carinho e orações durante este período de crescimento profissional.

Sou extremamente grato ao meu orientador Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro pelo apoio incondicional, dedicação, paciência e confiança. Muito obrigado por tudo. A professor André Ben-Hur da Silva Figueiredo, meu co-orientador, pelo apoio e conhecimento compartilhado.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IME, e aos colaboradores Joel e Flávio pelo auxílio prestado durante as análises.

Sou grato pelo tecnologista do IME Irani Matoso. Irani foi alguém que com

todo respeito e carinho, que sempre esteve por perto, em muitas vezes como orientador, conselheiro, amigo. Relação de amizade que será levada para toda a vida.

Agradeço aos professores Leila Rosa e Carlos Luiz, por suas diferentes colaborações em minha caminhada e desenvolvimento acadêmico. Gostaria de agradecer ao técnico do laboratório de ensaio dos materiais Leonardo por toda ajuda e colaboração.

Ao Laboratório de Química do IME, seu responsável, prof. Luiz Pizzaro durante a primeira produção e síntese do material de estudo nesta tese de Doutorado.

Ao INT, também pelo apoio nas centrifugações de óxido de grafeno. Ao LabNano CBPF seu responsável, prof. Alexandre Priori, por permitir o uso dos equipamentos de spin coating.

Agradeço ao professor Emilson Ribeiro Viana Jr, que foi grande colaborador no que tange a realização das caracterizações de MET, Raman. Além disso, tive o privilégio de desfrutar de sua amizade, em que pode ouvir bons conselhos e orientações.

A Nacional de Grafite, por gentilmente ceder o grafite utilizado em grande parte desta pesquisa.

Ao professor Roberto Costa Lima, que colaborou de forma significativa para elaboração desta tese através das análises de absorção de micro-ondas. Além de proporcionar um ambiente de amizade e colaborativo.

Durante minha caminhada acadêmica, tive o privilégio de aprender com o prof. Ronaldo Sérgio de Biasi, além de um ferrenho torcedor do flamengo, como eu, é alguém apaixonado pela pesquisa e a trata com muito zelo. Agradeço por seus conselhos e observações, sempre pertinentes e incisivas.

Ao professor Sérgio Neves, que, de maneira ímpar, alavanca o curso de pós-graduação com seu empenho e dedicação refletido nos diversos trabalhos publicados e principalmente ao estímulo e incentivo que dá aos alunos do curso. E hoje eu tenho a oportunidade de receber conselhos e incentivos deste Gigante acadêmico.

Ao professor José Brant, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, por auxiliar nas análises do refinamento de Rietveld.

Aos colegas de curso e amigos que me apoiaram. Também gostaria de agradecer aos amigos que fiz durante o curso: Mattheus Torquato e Magno Torres. Aos membros da Banca Examinadora, pelo aceite do convite e dedicação para a avaliação do trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia, por apoiar e viabilizar a obtenção deste título.

Aos militares e servidores civis do IME.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro .

*"Mas você deve ser forte e não desanimar, pois o seu trabalho será recompensado".  
(II Crônicas 15:7)*

## RESUMO

Esta tese tem como objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos à base de  $CoFe_2O_4/rGO$  como potencial absorvedor de micro-ondas na banda X (8 - 12 GHz) e sua utilização em tinta epóxi como veículo para aplicação das nanopartículas. A síntese do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  visa potencializar suas propriedades como MAM quando comparadas às propriedades dos componentes individuais. Os nanocompósitos foram produzidos por reação hidrotérmica sob diferentes condições de tempo (4 h, 7 h e 10 h) e temperatura (180°C, 240°C e 300°C), sendo que o GO foi previamente produzido pelo método Hummers modificado. As amostras obtidas foram caracterizadas via Raman, FTIR, DRX, AFM, MEV, MET, RFM e perdas por reflexão, confirmando a formação do nanocompósito. Os resultados apontam que a caracterização do óxido de grafeno (GO) ocorreu de forma satisfatória. Além disso, a síntese do compósito  $CoFe_2O_4/rGO$  possibilitou inferir que houve deposição da ferrita de cobalto sobre as folhas de óxido de grafeno reduzido. A caracterização do compósito por diferentes técnicas permitiu identificar, as fases presentes, morfologia, comportamento magnético, os modos vibracionais, e por fim, a tinta produzida é promissora no que tange à absorção de micro-ondas na banda X (8,2 – 12,4 GHz). Os dados de perdas por reflexão garantem o potencial caráter absorvedor com resultados de -6,1 dB apresentando absorção percentual de aproximadamente 75%.

**Palavras-chave:** Absorção de micro-ondas. Nanopartícula. Óxido de Grafeno. Ferrita de cobalto.



## ABSTRACT

This thesis aims to develop nanocomposites based on  $CoFe_2O_4/rGO$  as a potential microwave absorber in the X band (8-12 GHz) and its use in epoxy paint as a vehicle for applying the nanoparticles. The synthesis of the  $CoFe_2O_4/rGO$  nanocomposite aims to enhance its properties as MAM when compared to the properties of individual components. The nanocomposites were produced by hydrothermal reaction under different conditions of time (4 h, 7 h and 10 h) and temperature (180 ° C, 240 ° C and 300 ° C), and the GO was previously produced by the modified Hummers method. The samples obtained were characterized by Raman, FTIR, DRX, AFM, MEV, MET, RFM and losses by reflection, confirming the formation of the nanocomposite. The results show that the characterization of graphene oxide (GO) occurred satisfactorily. In addition, the synthesis of the  $CoFe_2O_4/rGO$  composite made it possible to infer that there was deposition of the cobalt ferrite on the reduced graphene oxide sheets. The characterization of the composite by different techniques allowed to identify, the phases present, morphology, magnetic behavior, the vibrational modes, and finally, the ink produced is promising with regard to the absorption of microwaves in the X band (8,2 - 12 , 4 GHz). The reflection loss data guarantee the potential absorptive character with results of -6.1 dB, presenting a percentage absorption of approximately 75%.

**Keywords:** Microwave absorption. Nanoparticle. Graphene Oxide. Cobalt ferrite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – O grafeno pode estar na forma de uma esfera, o fulereno (à esquerda), enrolado como nanotubo (unidimensional -1D, meio) ou de camadas empilhadas como grafite (tridimensional - 3D, à direita) . . . . .	18
Figura 2.1 – Estrutura do óxido de grafeno . . . . .	24
Figura 2.2 – Estrutura do óxido de grafeno . . . . .	25
Figura 2.3 – A estrutura do grafite (à esquerda), óxido de grafeno (centro) e óxido de grafeno reduzido (à direita) . . . . .	26
Figura 2.4 – Obtenção do grafeno a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas . . . . .	29
Figura 2.5 – Sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) . . . . .	31
Figura 2.6 – Esquema dos momentos de spin em posições octaédricas e tetraédricas na estrutura de ferrita cúbica que cristaliza na estrutura espinélica inversa	31
Figura 2.7 – Comportamento típico da permissividade para um dielétrico hipotético como uma função de frequência . . . . .	32
Figura 2.8 – Comportamento de permissividade devido à polarização eletrônica ou atômica . . . . .	33
Figura 2.9 – Rotação do dipolo quando um campo externo é aplicado . . . . .	34
Figura 2.10 – Comportamento típico da permeabilidade de um material ferromagnético em função da frequência . . . . .	35
Figura 3.1 – Métodos utilizados para a síntese de óxido de grafeno . . . . .	38
Figura 3.2 – (Direita) Esquema de reação para Método de Sun. (Esquerda) (a) Fotos de uma mistura com os reagentes (b) expansão volumétrica (tipo espuma), (c) hidrólise e (d) dispersão concentrada após purificação . .	39
Figura 3.3 – Mecanismo de reação proposto por Peng e colaboradores para a síntese do óxido de grafeno usando $K_2FeO_4$ como agente oxidante . . . . .	40
Figura 3.4 – Propriedades, métodos de síntese e aplicações de ferrita de cobalto. . .	42
Figura 3.5 – (a) MEV (b) MET de compósitos de $Fe_3O_4/rGO$ . As inserções em (a) e (b) são uma imagem MEV e o padrão SAED do $Fe_3O_4$ (c) padrão de DRX do $Fe_3O_4/rGO$ d) Espectros Raman de rGO e $Fe_3O_4/rGO$ . . .	45
Figura 3.6 – Condições de síntese do nanocompósito de $CoFe_2O_4/rGO$ . . . . .	47
Figura 3.7 – Dependência de frequência de (a) a permissividade complexa e permeabilidade, (b) tangentes de perda(c), refletividade de $Ag / MnFe_2O_4 / rGO$ e (d) $MnFe_2O_4 / rGO$ . . . . .	48
Figura 3.8 – Estudos recentes de MAM a base de cobalto . . . . .	50
Figura 3.9 – Espectros Raman de (a) w-rGO e (b) s-rGO . . . . .	53
Figura 4.1 – Estrutura do óxido de grafeno . . . . .	58

Figura 4.2 – Ilustração do guia de Ondas . . . . .	64
Figura 4.3 – Tinta à base de $CoFe_2O_4/rGO$ e resina epóxi. . . . .	66
Figura 4.4 – (a) Substrato de isopor; (b) tinta $CoFe_2O_4/rGO$ + resina epóxi; (c) substratos recobertos via dip coating . . . . .	67
Figura 5.1 – Espectro Raman da amostra de GO. . . . .	68
Figura 5.2 – Espectros Raman das amostras do nanocompósito de $CoFe_2O_4/rGO$ , com diferentes temperaturas e tempos de tratamento hidrotérmico. . . . .	70
Figura 5.3 – Espectros Raman das amostras do nanocompósito de $CoFe_2O_4/rGO$ 300°C e 180°C a 10h e da nanopartícula $CoFe_2O_4$ 300°C 10h produzidas via reação hidrotérmica. . . . .	71
Figura 5.4 – Estrutura do óxido de grafeno . . . . .	74
Figura 5.5 – Difractogramas dos nanocompósitos $CoFe_2O_4/rGO$ . . . . .	75
Figura 5.6 – (a) e (b) Imagens de AFM do GO com até 3 camadas. . . . .	81
Figura 5.7 – (a) e (b) Imagens de AFM do GO monocamada. . . . .	82
Figura 5.8 – Imagens de AFM dos nanocompósitos de $CoFe_2O_4/rGO$ com diferentes parâmetros: (a) 300°C, 10 h, (b) 240°C, 10 h e (c) 180°C, 10 h. . . . .	83
Figura 5.9 – Imagem em 3D da Figura 5.8 (a), do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ , produzido a 300°C por 10 h. . . . .	84
Figura 5.10–Imagens de MEV do GO (a) aumento de 250x, (b) aumento de 400x (c) e (d) aumento de 1000x (e) aumento de 2500x e (f) aumento de 10000x. . . . .	85
Figura 5.11–Imagens de MEV do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ sintetizado a 180°C por 10 h. (a) 100× de aumento, (b) EDS da imagem (a), (c) 500× de aumento e (d) 500000× de aumento. . . . .	86
Figura 5.12–Imagens de MEV do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ sintetizado a 300°C por 10 h. (a) 6000× de aumento, (b) 20000×de aumento, (c) mapeamento de EDS da imagem (b), (d) 500000× de aumento. . . . .	87
Figura 5.13–Imagem de MET do GO produzido. . . . .	88
Figura 5.14–Imagem de MET do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ : (a) 240°C, 10 h; (b) 180°C, 10 h; (c) 300°C, 10 h; e (d) SAED do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ . . . . .	89
Figura 5.15–Formação nanocompósito de $CoFe_2O_4/rGO$ : (a) local oxigenado carregado negativamente (amarelo), em que GO atrai íons de metal (verdes) por meio da força coulombiana; (b) durante a redução, um pouco de oxigênio é atenuado do sistema, enquanto os locaisoxigenados permanecem não reduzidos e atraem o óxido metálico, oxigênio e íons metálicos adicionais; c) finalmente, a deposição gradual resulta no nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ , em que NPs de $CoFe_2O_4$ estão ancoradas nas folhas de rGO. . . . .	90

Figura 5.16–Espectro de RFM dos compósitos $CoFe_2O_4/rGO$ sintetizados a 180°C e 300°C por 10 h. . . . .	92
Figura 5.17–Valores de permissividade e permeabilidade complexas dos corpos-de-prova de $CoFe_2O_4/rGO$ em resina epóxi para espessura de 2 mm a 180°C por 10 h. . . . .	93
Figura 5.18–Valores de permissividade e permeabilidade complexas dos corpos-de-prova de $CoFe_2O_4/rGO$ em resina epóxi para espessura de 2 mm a 240°C por 10 h. . . . .	93
Figura 5.19–Valores de permissividade e permeabilidade complexas dos corpos-de-prova de $CoFe_2O_4/rGO$ em resina epóxi para espessura de 2 mm a 300°C por 10 h. . . . .	94
Figura 5.20–Perdas por reflexão da tinta de $CoFe_2O_4/rGO$ 180°C por 10 h à base de resina epóxi . . . . .	95
Figura 5.21–Perdas por reflexão da tinta de $CoFe_2O_4/rGO$ 240°C por 10 h à base de resina epóxi . . . . .	96
Figura 5.22–Perdas por reflexão da tinta de $CoFe_2O_4/rGO$ 300°C por 10 h à base de resina epóxi . . . . .	97
Figura 5.23–Esquema da interação da micro-onda com o nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ sintetizado via reação hidrotérmica . . . . .	97
Figura 5.24–Refletividade direta da tinta de $CoFe_2O_4/rGO$ 180°C por 10 h à base de resina epóxi com 2 mm de espessura. . . . .	98
Figura 5.25–Refletividade direta da tinta de $CoFe_2O_4/rGO$ 240°C por 10 h à base de resina epóxi com 2 mm de espessura. . . . .	98
Figura 5.26–Refletividade direta da tinta de $CoFe_2O_4/rGO$ 300°C por 10 h à base de resina epóxi com 2 mm de espessura. . . . .	99
Figura 5.27–Mecanismo de absorção por múltiplas reflexões. . . . .	100
Figura 5.28–Mecanismo de absorção por centros espalhadores. . . . .	101
Figura 5.29–Gráfico de $\ln(D-D_0)$ dos pontos experimentais para as temperaturas de 180°C(453K), 240°C(513K) e 300°C(573K) em função do inverso da temperatura de reação. O ajuste linear destes pontos permite obter o valor da energia de ativação do processo de crescimento. . . . .	102
Figura .1 – ANEXO 1 - Tamanho de cristalito (D) nas condições de 180°C (a) e (b), 240°C (c) e (d) e 300°C (e) e (f) nos tempos de 4 h e 10 h . . . . .	124
Figura .2 – Anexo 2 - Refinamento de Rietveld do nacompósito $CoFe_2O_4/rGO$ . . . . .	125
Figura .3 – Anexo 3 - FTIR das amostras sintetizadas nas temperaturas de 180°C (a) e (b), 240°C (c) e (d) e 300°C (e) e (f) nos tempos de 4 h e 10 h. . . . .	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Diferentes métodos de preparação de grafeno e óxido de grafeno . . . . .	27
Tabela 4.1 – Materiais usados para a produção do GO . . . . .	57
Tabela 4.2 – Parâmetros de síntese por reação hidrotérmica in situ . . . . .	60
Tabela 5.1 – Dados da relação de Intensidade em função do tempo e temperatura do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ . . . . .	70
Tabela 5.2 – Correlação entre a razão ID/IG com tamanho de cristalito . . . . .	72
Tabela 5.3 – Ângulos ( $2\theta$ ) e planos de difração dos nanocompósitos $CoFe_2O_4/rGO$ produzidos. . . . .	74
Tabela 5.4 – Tamanho de cristalito do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ obtido via síntese hidrotérmica. . . . .	77
Tabela 5.5 – Comparação do tamanho de cristalito do nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ via W-H e Rietveld. . . . .	78
Tabela 5.6 – Modos vibracionais do rGO Tegou et al.(1) . . . . .	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MAM	Material Absorvedor de Micro-ondas
NPs	Nanoparticulas
RCS	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
GO	Óxido de Grafeno
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
SiC	Carbeto de silício
CVD	<i>"Chemical Vapor Deposition"</i> (Deposição Química em Fase Vapor)
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>"Energy Dispersive Spectroscopy"</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
MET	Microscópio Eletrônico de transmissão)
AFM	Microscópio de Força Atômica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IME	Instituto Militar de Engenharia
RFM	Ressonância Ferromagnética
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
DMSO	Dimetilsulfóxido
NMP	N-metil-2-pirrolidona
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
DMF	Dimetilformamida

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Letra grega Alfa
$\beta$	Letra grega Beta
$\Theta$	Letra grega Teta
$\mu$	permeabilidade magnética
$z$	direção de propagação
$\epsilon$	permissividade elétrica
$T$	coeficiente de transmissão
$Y$	constante de propagação
$E$	campo elétrica
$H$	campo magnético

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	GRAFENO	18
1.2	FERRITA DE COBALTO	19
1.3	MATERIAIS ABSORVEDORES DE MICRO-ONDAS (MAM)	19
1.4	MOTIVAÇÃO	21
1.5	OBJETIVOS	22
1.5.1	OBJETIVO GERAL	22
1.5.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
1.6	ORIGINALIDADE	22
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>24</b>
2.1	ESTRUTURA DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	24
2.2	MÉTODOS DE PRODUÇÃO	26
2.2.1	ESFOLIAÇÃO MECÂNICA	26
2.2.2	CRESCIMENTO EPITAXIAL SOBRE SIC	26
2.2.3	CRESCIMENTO EPITAXIAL VIA CVD	28
2.2.4	ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE OU DO ÓXIDO DE GRAFITE	28
2.2.5	DESENROLAMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO	29
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	29
2.4	FERRITA	30
2.5	MECÂNISMO DE ABSORÇÃO	31
2.5.1	MATERIAIS DIELÉTRICOS	32
2.5.1.1	POLARIZAÇÕES ELETRÔNICAS E ATÔMICAS	32
2.5.1.2	ORIENTAÇÃO POR POLARIZAÇÃO (DIPOLO)	33
2.5.2	MATERIAIS MAGNÉTICOS	34
2.5.3	CANCELAMENTO DE FASES	35
2.6	MATERIAIS COMPÓSITOS	35
2.7	TIPOS DE ABSORVEDORES DE MICRO-ONDAS	36
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>37</b>
3.1	SÍNTESE DO GO VIA ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA	37
3.2	PROCESSO DE REDUÇÃO TÉRMICA DO GO	40
3.3	SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO VIA CO-PRECIPITAÇÃO E REAÇÃO HIDROTÉRMICA	41
3.4	DEPOSIÇÃO DE NANOPARTICULAS SOBRE GO E RGO	44



3.5	MATERIAIS ABSORVEDORES DE MICRO-ONDAS (MAM) À BASE DE NANOCOMPÓSITO . . . . .	45
3.6	FERROMAGNETISMO NO GRAFENO E SEUS DERIVADOS . . . . .	51
3.7	PRODUÇÃO DE TINTAS . . . . .	52
3.8	TINTAS À BASE DE EPÓXI . . . . .	54
3.9	TINTAS ABSORVEDORAS DE MICRO-ONDAS . . . . .	54
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . . .</b>	<b>57</b>
4.1	PRODUÇÃO DO GO . . . . .	57
4.2	PRODUÇÃO DO COMPÓSITO COFE2O4/RGO . . . . .	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS . . . . .	61
4.3.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	61
4.3.2	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) . . . . .	61
4.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	61
4.3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) . . . . .	62
4.3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	62
4.3.6	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA . . . . .	62
4.3.7	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA FOURIER (FTIR) . . . . .	63
4.3.8	PERDAS POR REFLEXÃO . . . . .	63
4.3.8.1	PARÂMETROS S . . . . .	63
4.3.8.2	CALIBRAÇÃO DO GUIA DE ONDAS . . . . .	64
4.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS . . . . .	64
4.4.1	PREPARAÇÃO DAS TINTAS . . . . .	65
4.4.2	DIP COATING . . . . .	66
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>68</b>
5.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	68
5.1.1	GO . . . . .	68
5.1.2	COMPÓSITO COFE2O4/RGO . . . . .	69
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X . . . . .	73
5.2.1	GO E RGO . . . . .	73
5.2.2	COFE2O4/RGO . . . . .	74
5.2.2.1	TAMANHO DE CRISTALITO . . . . .	75
5.2.2.1.1	WILLIAMSON-HALL . . . . .	75
5.2.2.1.2	RIETVELD . . . . .	78
5.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) . . . . .	79
5.4	MORFOLOGIA . . . . .	80
5.4.1	AFM . . . . .	81

5.4.2	MEV . . . . .	84
5.4.3	MET . . . . .	87
5.5	ANISOTROPIA MAGNÉTICA . . . . .	91
5.6	DESEMPENHO DONANOCOMPÓSITO COFE2O4/RGO COMO MATE- RIAL ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS . . . . .	91
5.7	ENERGIA DE ATIVAÇÃO . . . . .	101
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>104</b>
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>106</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>107</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Grafeno

O grafeno tornou-se um dos mais importantes nanomateriais a partir de sua descoberta, devido às suas propriedades fascinantes e suas aplicações promissoras (2, 3). O carbono, um dos elementos mais comuns na Terra, pode ser encontrado de diversas formas. Essas formas polimórficas são chamadas de alótropos do carbono. Dois destes alótropos são usados pela humanidade há séculos: grafite (hibridização  $sp^2$ ) e diamante (hibridização  $sp^3$ ). Em termos simples, o grafeno é uma monocamada de átomos de carbono que estão ligados em uma estrutura hexagonal. Além disso, o grafeno é um alótropo do carbono, possuindo estrutura planar de átomos ligados (com hibridização  $sp^2$ ), como mostra a Figura 1.1 (3). Nos últimos sessenta anos o mundo da pesquisa tem dedicado seus esforços em investigar este material, embora parecesse impossível pensar em sua existência na forma bidimensional (2D) no espaço livre (3).

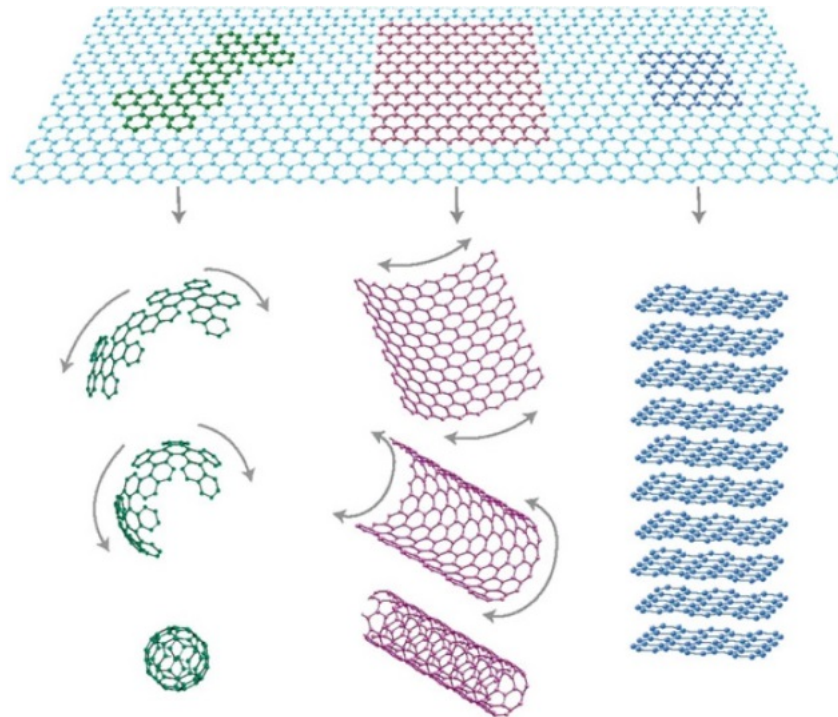


Figura 1.1 – O grafeno pode estar na forma de uma esfera, o fulereno (à esquerda), enrolado como nanotubo (unidimensional -1D, meio) ou de camadas empilhadas como grafite (tridimensional - 3D, à direita)

Fonte – Adaptado de Geim e Novoselov(3)

Nos últimos anos, o grafeno tem sido um dos materiais mais estudados, atraindo a atenção de toda a comunidade científica por suas propriedades excepcionais (4).

Em 2010 Geim e Novoselov ganharam o prêmio Nobel de Física por conseguirem o isolamento do grafeno por esfoliação mecânica a partir do grafite (3). Como consequência, desde o trabalho original de 2005 (5), muitos pesquisadores têm se dedicado a investigar as diferentes propriedades desse material.

O grafeno é o material cristalino com espessura de 0,3 nm, devido à sua estrutura bidimensional, com propriedades eletrônicas extraordinárias (6), excepcional resistência mecânica (7), transparência óptica notável e excelentes propriedades térmicas e elétricas (8). Tais propriedades permitem aplicações em armazenamento de energia, células de combustível e células solares, sensores, biomateriais e como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) (9), (10), (11), (12).

## 1.2 Ferrita de Cobalto

As ferritas formam uma classe de materiais magnéticos não metálicos. Atualmente, as ferritas são aplicadas para fins militares, civis e comerciais, com caráter dual no desenvolvimento de ciência e tecnologia (13), (14), (15). Como a composição e estrutura das ferritas são diferentes, a permeabilidade, força coerciva e a perda de magnetismo intrínseco também são diferentes. Portanto, é possível sintetizar esses materiais com excelentes performances controlando sua ampla composição e estrutura.

A ferrita de cobalto é um material que possui propriedades que permitem aplicações em absorção de micro-ondas. Por exemplo, sua força coercitiva e resistividade podem atingir valores dezenas de vezes maiores que os de outras ligas magnéticas (16), (17), (18). A estabilidade química, resistência à abrasão e estabilidade à corrosão são excelentes. Além disso, a ferrita de cobalto apresenta resposta em termos de permeabilidade complexa sob frequência de micro-ondas, indicando absorção de micro-ondas por meio de mecanismo de perda dielétrica (19).

## 1.3 Materiais Absorvedores de Micro-ondas (MAM)

O desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética vem ganhando notoriedade no desenvolvimento de tecnologias. O uso de materiais absorvedores de micro-ondas começou com o advento do radar, por meio da criação de materiais com diferentes mecanismos de absorção. Portanto, materiais absorvedores de micro-ondas (MAM) podem ser usados com diferentes formas e estruturas. Materiais absorvedores de micro-ondas também têm sido usados para reduzir os sinais refletidos de superestruturas em torno de instalações de radar (20).

Como dito anteriormente, a pesquisa sobre MAM começou no ano de 1930 (21, 22), com a primeira patente em 1936 na Holanda(23). Para elaborar os MAM foram utilizados,

negro de fumo como material resistivo, apresentando perdas dielétricas e dióxido de titânio de baixa espessura e alta permissividade.

Durante a Segunda Guerra Mundial, Alemanha, preocupada com a camuflagem de radar para submarinos, desenvolveu um MAM chamado de "Wesch" (24) estrutura formada por uma folha de borracha carregada de pó de ferro carbonila com aproximadamente 25,4 mm de espessura que absorvia a radiação de forma acentuada em 3 GHz. Foi também produzido um MAM chamado de "Jaumann" (24), um dispositivo multicamadas de folhas resistivas alternadas com material polimérico rígido. Esse dispositivo possuía cerca 3 centímetros de espessura. Essa estrutura conseguiu uma redução na refletividade de -20 dB sob frequência de 2-15 GHz. Durante esse período, liderado por Halpern, no Laboratório de Radiação do MIT, foram desenvolvidos MAM conhecidos como "Halpern Anti Radiation Paint" (HARP) com espessura de 0,025 polegadas para aplicações na banda X (8-12 GHz). Essas estruturas "HARP" eram usadas em navios e possuíam 0,07 polegadas de espessura. Eram formadas por borracha carregadas com partículas de ferro com capacidade suficiente para produzir alargamento de ressonância (24), (25).

Outra estrutura idealizada foi a Salisbury Screen (26). A produção das telas de Salisbury foi auxiliada pela US Rubber Company com estrutura resistiva chamada Uskon. Outro projeto que surgiu neste momento foi o desenvolvimento de uma estrutura piramidal longa com o interior revestido de Salisbury Screen. As múltiplas reflexões do absorvedor resultaram em alta atenuação (27). A partir de então iniciou-se o uso das ferritas. Com exceção do dispositivo Jaumann, os demais citados são tipicamente de banda estreita, característico da absorção que ocorre normalmente em uma faixa de frequência. O MAM apresenta absorção de banda larga em uma ampla faixa de frequência (28).

O período pós-guerra (1945-1950) ficou marcado pelo desenvolvimento de MAM de banda larga usando formas geométricas pontiagudas. Esses materiais encontraram aplicação em câmaras anecóicas (29), (30), (31). Os materiais usados para atenuação de micro-ondas incluem gesso com carbono, grafite, óxido de ferro, ferro em pó, alumínio em pó e cobre, lã de aço e fios de metal (PRATT, 1961). Ligantes, incluído vários plásticos e cerâmicos, comportam-se como materiais de banda larga, ou seja, absorvem em uma larga faixa de frequência. Esses materiais apresentam estruturas funcionais com uma superfície plana usando folhas resistivas em camadas planas (24).

Na década de 1950 iniciou-se a produção comercial de MAM chamado "Spongex", baseada em pelo de animais com revestimento de carbono, pela empresa Sponge Products Company (mais tarde divisão da B.F. Goodrich Company). Esse material, com 2 polegadas de espessura, resultou em -20 dB atenuação na refletividade sob 2,4 - 10 GHz para incidência normal (32). Posteriormente foram produzidos MAM com 4 e 8 polegadas para aplicação em frequências mais baixas.

Nos anos 60 e 70 surgiram trabalhos que visavam à diminuição da espessura

de MAM com o uso de materiais impregnados com ferritas (33). Com isso, materiais absorvedores de micro-ondas com formato piramidal estavam sendo usados em câmaras anecóicas e atingindo -60 dB em incidência quase normal. Alguns materiais absorvedores foram feitos a partir de espumas, estruturas em forma de rede, estruturas de malha ou colmeia e revestidas com tinta contendo carbono particulado ou fibroso, metal evaporado ou liga de níquel-cromo (25).

Nos anos 80 houve a continuação no aprimoramento de MAM. A melhoria dos absorvedores de Jaumann foi atingida utilizando diferentes materiais resistivos para alcançar condição de banda larga (34). Materiais como negro de fumo ou grafite, ferro carbonílico e ferritas são usados em hastes, fios, disco e esferas para aplicações como MAM. De igual modo, polímeros condutores aparecem como potenciais materiais absorvedores de micro-ondas (34).

A partir da década de 90 até os dias hoje surgiram diferentes MAM. Materiais híbridos aparecem como uma nova classe de absorvedores com grande projeção. Neste trabalho será abordado o método de síntese via reação hidrotérmica utilizando ferrita de cobalto e óxido de grafeno para a produção do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  para aplicação como MAM.

## 1.4 Motivação

As plataformas de batalha do século XXI, incluindo aviões, embarcações e militares com coletes à prova de bala, possuem equipamentos eletrônicos que permitem a troca de informações em combate. Além disso, existem vários tipos de equipamentos que detectam alvos inimigos a fim de obter informações para ataques mais precisos. Redes de computadores de alto desempenho são capazes de fornecer informações suplementares oportunas e efetivas para ações de combate.

A tecnologia furtiva evita que o adversário obtenha informações por meio do uso de detecção de radar. Aeronaves furtivas, como os caças de quinta geração, e embarcações de superfície já se utilizam de tecnologias stealth, e a evolução das plataformas de combate furtivas continuará dentro da dinâmica futura de projeção de poder.

É característico da guerra moderna o envolvimento de todo e qualquer tipo de tecnologia. Após o rápido desenvolvimento das tecnologias de detecção e orientação por radar, infra-vermelho, laser, todo tipo de armamento é quase imediatamente monitorado por detectores fotoelétricos e de radar. É por essa razão que todos os países estão investindo em pesquisas de armas furtivas para aumentar a eficácia operacional e o potencial de sobrevivência na guerra moderna. Vários países desenvolvem armamentos altamente eficientes, como aviões, mísseis e tanques furtivos.

Devido às suas extensas aplicações em tecnologia stealth, a maior parte da pesquisa sobre materiais absorvedores de microondas foi mantida em segredo. Recentemente, a pesquisa sobre MAM tem tomado novos rumos, visto que o desempenho de absorção de micro-ondas desses materiais em aplicações civis, comerciais e militares tem atraído uma atenção considerável com progressos importantes.

Baseado nisso, o presente trabalho visa produzir um material capaz de absorver a radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas de 8,2 a 12,4 GHz, que é a banda de atuação do radar (banda X) por meio de precursores como óxido de grafeno e materiais ferromagnéticos. Sabendo que todo o suporte necessário para síntese e caracterização está disponível no Instituto Militar de Engenharia (IME), toda a motivação existente no desenvolvimento deste trabalho está calçada no sucesso que esses materiais permitirão atingir.

## 1.5 Objetivos

### 1.5.1 Objetivo Geral

Produção de material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) na faixa de micro-ondas de 8,2 a 12,4 GHz, a partir do óxido de grafeno (GO) e da ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), sintetizada diretamente via reação hidrotérmica para formar o compósito nanoestruturado  $CoFe_2O_4/rGO$ .

### 1.5.2 Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO).
- Otimização da metodologia de síntese das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  e GO.
- Produção do compósito nanoestruturado  $CoFe_2O_4/rGO$  via reação hidrotérmica.
- Caracterização do compósito por diferentes técnicas, como Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier Espectroscopia Raman (FTIR) e Ressonância Ferromagnética (RFM).
- Incorporação do compósito à resina epóxi para o desenvolvimento da tinta absorvedora da micro-ondas.
- Caracterização da tinta produzida via perdas por reflexão

## 1.6 Originalidade

Materiais híbridos possuem grande projeção no desenvolvimento de tecnologias para aplicações como absorvedores de micro-ondas. Este trabalho tem como proposta a

síntese de materiais absorvedores de micro-ondas formados por nanocompósitos a base de óxido de grafeno e ferrita de cobalto, sabendo que tal estrutura constitui uma novidade em termos da ciência nacional. O óxido de grafeno por sua vez, além de apresentar excelentes propriedades físicas e químicas, apresenta alta área superficial, permitindo fácil funcionalização, comportando-se como um bom substrato para ancoragem de nanopartículas (4), (35).

A camada de óxido de grafeno permite uma distribuição uniforme das nanopartículas (NPs) de ferrita de cobalto. Além disso, as NPs poderiam atuar como um estabilizador contra a agregação das folhas de óxido de grafeno após sua redução em meio aquoso. Em um compósito, o óxido de grafeno fornece funcionalidade química e compatibilidade durante a síntese. A ferrita de cobalto fornece principalmente alta estabilidade dependendo da sua estrutura, tamanho e cristalinidade (36). Os nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  foram sintetizados por reação hidrotérmica e o composto resultante não é meramente a soma dos componentes individuais, mas sim um novo material com novas funcionalidades e propriedades (37).

O estudo da eficiência e aplicação destes materiais será por meio da produção de uma tinta a base do nanocompósito e resina epóxi, e tal condição de síntese e método de aplicação parecem ser, de fato, pouco estudadas no contexto acadêmico.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Estrutura do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido

Como dito anteriormente, o grafeno é uma forma alotrópica do carbono totalmente bidimensional (2D) composto por anéis hexagonais de átomos de carbono como apresentado na Figura 2.1, formando uma rede do tipo favo de mel (38).

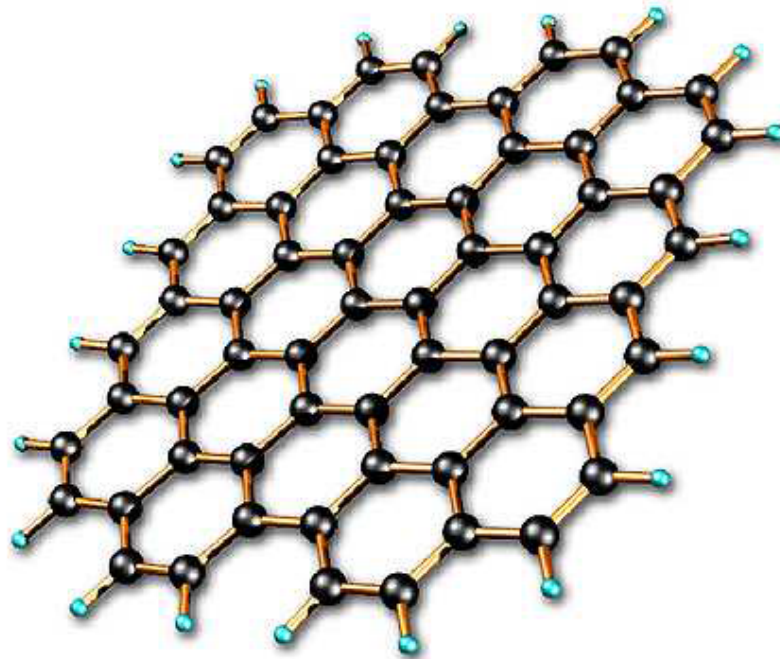


Figura 2.1 – Estrutura do óxido de grafeno

Fonte – Adaptado de Iijima(39)

Para compreender a estrutura atômica do grafeno é importante entender qual o tipo de hibridização eletrônica existente nesse material. Para isso, é necessário saber qual a configuração eletrônica e os tipos de ligações realizadas entre os átomos de carbono. A configuração dos elétrons num átomo de carbono isolado, no seu estado fundamental, é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Entretanto, quando o átomo de carbono está no seu estado excitado um elétron da camada  $2s^2$  absorve energia, sendo promovido para um dos orbitais p vazios, resultando na hibridização  $sp^2$ .

O óxido de grafeno, diferente do grafeno puro (pristine graphene – PG), que apresenta apenas átomos de C com hibridização  $sp^2$ , tem em sua composição átomos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . Assim, átomos que apresentam apenas ligações simples, como os ligados a grupos carboxílicos e oxidrilas, tem hibridização  $sp^3$ . A Figura 2.2 mostra a

estrutura do óxido de grafeno, com os diversos grupos funcionais, como carboxila, hidroxila, carbonila e epoxila.

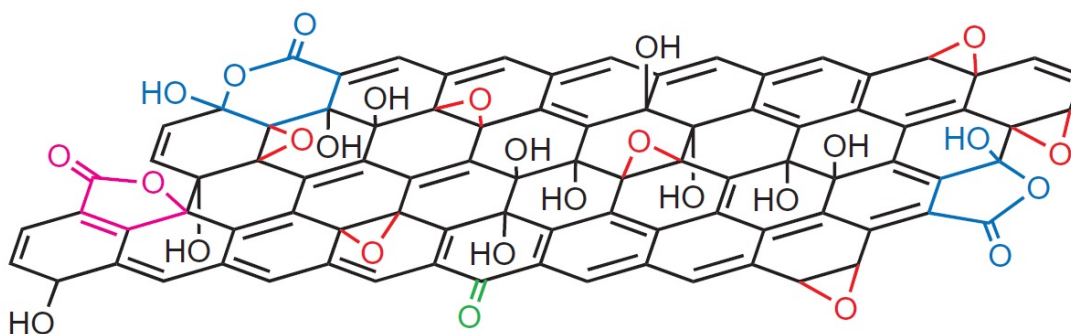


Figura 2.2 – Estrutura do óxido de grafeno

Fonte – Gao et al.(40)

Os parâmetros usados para reduzir o GO em rGO (*reduced graphene oxide* – óxido de grafeno reduzido) desempenham um papel importante na qualidade do material, influenciando na estrutura resultante.

A redução do óxido de grafeno é uma via alternativa para se obter originalmente o grafeno, ou estrutura semelhante, conforme esquema mostrado na Figura 2.3. No entanto, a eficiência do processo de redução é limitada, muitas vezes intencionalmente, para que grupos funcionais oxigenados residuais permaneçam. Além disso, defeitos na rede são introduzidos durante o processo de redução (41).

Reduzir o GO usando a redução química é um método escalonável para a indústria, mas infelizmente o rGO produzido resulta em rendimentos relativamente baixos em termos de área de superfície e condutibilidade eletrônica. A redução térmica do GO, por outro lado, resulta em uma área de superfície muito alta, próxima à do grafeno puro (42).

As folhas de rGO têm apresentado potencial aplicação como MAM em função de sua extensa área superficial e capacidade de funcionalização (43). Normalmente o óxido de grafeno reduzido apresenta também átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Como já dito, o rGO é obtido a partir da redução do GO, que por sua vez é obtido a partir dos processos de oxidação e esfoliação do grafite, conforme observado na Figura 2.3. O GO normalmente é obtido por meio do método de Hummers modificado, em que o grafite é misturado com ácido sulfúrico, permanganato de potássio e nitrato de sódio (44). O rGO é semelhante ao grafeno na estrutura, diferenciando-se pela presença de defeitos. Como o rGO é resultante do GO, que sofreu forte oxidação, o resultado é uma estrutura maciçamente defeituosa e corrugada, mesmo após a redução. Apesar de apresentar um grau de defeitos, esse material retém algumas das propriedades do grafeno, além de ser mais fácil de sintetizar com um alto rendimento. Vale a pena enfatizar que a possibilidade de obter rGO com área superficial extensa é uma das suas características mais promissoras

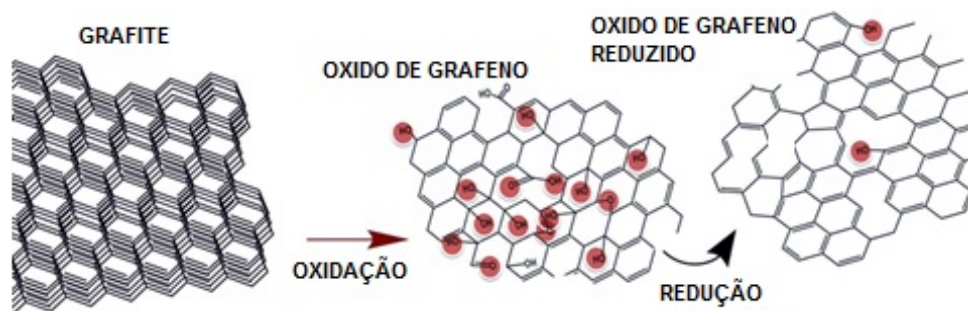


Figura 2.3 – A estrutura do grafite (à esquerda), óxido de grafeno (centro) e óxido de grafeno reduzido (à direita)

Fonte – Adaptado de Wicaksono(41)

que o torna adequado para uso industrial. Além disso, o alto grau de defeitos do rGO também torna mais fácil a funcionalização do que grafeno puro, outra propriedade atraente. Essas duas propriedades contribuem para tornar o rGO um material promissor em futuras aplicações (42).

## 2.2 Métodos de Produção

O grafeno tem sido produzido de diversas formas, as quais são apresentadas na Tabela 2.1

### 2.2.1 Esfoliação Mecânica

O método mais simples e barato de produção de grafeno é por meio da esfoliação mecânica do grafite de alta pureza (3). Nesse processo, esfolia-se grafite com o uso de uma fita adesiva e em seguida deposita-se o material sobre um substrato de silício coberto por uma camada de óxido de silício de 100 ou 300 nm de espessura.

Nesse substrato é possível identificar grafeno e grafite de poucas camadas utilizando um microscópio óptico. Algumas pesquisas realizadas em relação ao grafeno foram com esse tipo de amostra. Isso ocorre devido ao fato de o cristal de grafeno depositado apresentar certa qualidade. Apesar de esse método de produção ter contribuído com o mundo da pesquisa e grandes avanços terem sido realizados visando compreender o grafeno, suas aplicações em larga escala não são factíveis. Isso ocorre porque a deposição de pequenos pedaços de grafeno no substrato é feita de forma aleatória e não reprodutível. Assim, em uma esfoliação é possível achar apenas poucos cristais espalhados pelo substrato (46).

### 2.2.2 Crescimento Epitaxial sobre SiC

Outra forma de preparação de amostras de grafeno é feita por métodos de crescimento epitaxial usando um substrato de carbetto de silício (47). Esse método permite o

Tabela 2.1 – Diferentes métodos de preparação de grafeno e óxido de grafeno

Fonte – Adaptado de Chen, Tang e Li(45)

Métodos de preparação	Matéria-prima	Técnicas de produção	Vantagens	Desvantagens	Aplicação
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Fita adesiva (scotch-tape)	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H – SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (ultra-alto vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial por CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH <sub>4</sub> )	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, opto-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

crescimento de grafeno em grandes regiões da amostra, abrindo campo para a aplicação do grafeno na indústria de semicondutores (48). Com o grafeno sobre um substrato inteiro as possibilidades de fabricação de milhares de dispositivos tornam-se maiores.

Em geral o termo grafeno epitaxial é o utilizado para designar o grafeno crescido

sobre o substrato de carvão de silício (47). Importante frisar que grafeno é a designação para uma camada de carbono formada apenas com átomos com hidridização  $sp^2$  e epitaxia se refere ao crescimento de um material em alinhamento cristalográfico com substrato (47). No crescimento na face do carbono, a formação de apenas uma única camada é bastante difícil de controlar e o crescimento de várias camadas ocorre sem orientação preferencial. caso da face do silício existe a epitaxia e é possível a obtenção de uma única camada, mas esta está ligada ao substrato sendo a segunda camada livre de ligações com a anterior considerada como o grafeno. Neste trabalho, será utilizado o termo grafeno epitaxial como relacionado a várias camadas de grafeno crescidas sobre um substrato monocristalino (49).

### 2.2.3 Crescimento Epitaxial Via CVD

A deposição química em fase vapor (CVD – *chemical vapor deposition*) é uma técnica que permite a deposição de filmes finos de vários materiais em diferentes substratos, a partir de uma fase gasosa, como resultado de várias reações químicas. O crescimento de grafeno por CVD pode ser dividido em duas etapas: pirólise dos precursores até obtenção do carbono, em que um hidrocarboneto precursor é decomposto na superfície do substrato em altas temperaturas, e formação da estrutura do grafeno por meio dos átomos de carbono previamente dissociados (50).

Há duas possibilidades para a formação do grafeno: (i) substratos com baixa solubilidade do carbono, como cobre, em que devido à baixa solubilidade do carbono no cobre (<0,001% de carbono) há formação de grafeno de camadas simples e dupla, baseando-se no crescimento em ilhas na superfície do cobre; esta superfície pode ser saturada ou supersaturada dependendo da temperatura, pressão e fluxo do  $CH_4$  e pressão parcial de  $H_2$ ; (ii) substratos com maior solubilidade do carbono, como níquel, em que o C é absorvido para o interior do metal; durante o processo de resfriamento o carbono se difunde para a superfície, produzindo um filme de grafeno (51).

### 2.2.4 Esfoliação em Fase Líquida do Grafite ou do Óxido de Grafite

A esfoliação química em fase líquida é uma das metodologias mais promissoras usada para produzir dispersões coloidais de grafeno a partir do grafite em uma variedade de solventes (52). Esse método se baseia em utilizar grafite natural ou oxidado em solventes orgânicos ou soluções aquosas e, em seguida, agitar essas misturas por um determinado tempo. Ao se expor essa mistura aos reagentes utilizados, consegue-se esfoliar o grafite (superando as interações de van der Waals que existem entre os planos de grafeno no grafite) e, com isso, obtém-se uma dispersão de grafeno de números de camadas variados (53). Posteriormente, essa mistura passa por um processo de centrifugação para se retirar os agregados de grafite que não são esfoliados. Etapas sucessivas e/ou com forças diferentes

de centrifugação possibilitam a separação de amostras com menor distribuição da dimensão e do número de camadas das folhas (flakes) (54).

### 2.2.5 Desenrolamento de Nanotubos de Carbono

Um método recente de síntese de óxido de grafeno usado é a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs – *multiwalled carbon nanotubes*) como material de partida (55). O processo é popularmente conhecido como separação de CNTs. Os nanotubos de carbono podem ser abertos longitudinalmente usando intercalação de lítio e amônia, seguido por esfoliação em ácido e aquecimento abrupto (56).

Em outro estudo Jiao et al.(57), nanofitas de grafeno foram produzidas por plasma, no qual os nanotubos foram parcialmente incorporados em um filme polimérico. Esse método basicamente abriu os MWCNTs para formar o grafeno.

Outra metodologia usando nanotubos de carbono de paredes múltiplas, como mostra a Figura 2.4 X(58), em que os MWCNTs foram descompactados por uma tratamento, incluindo esfoliação por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), e finalmente redução em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e monohidrato de hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

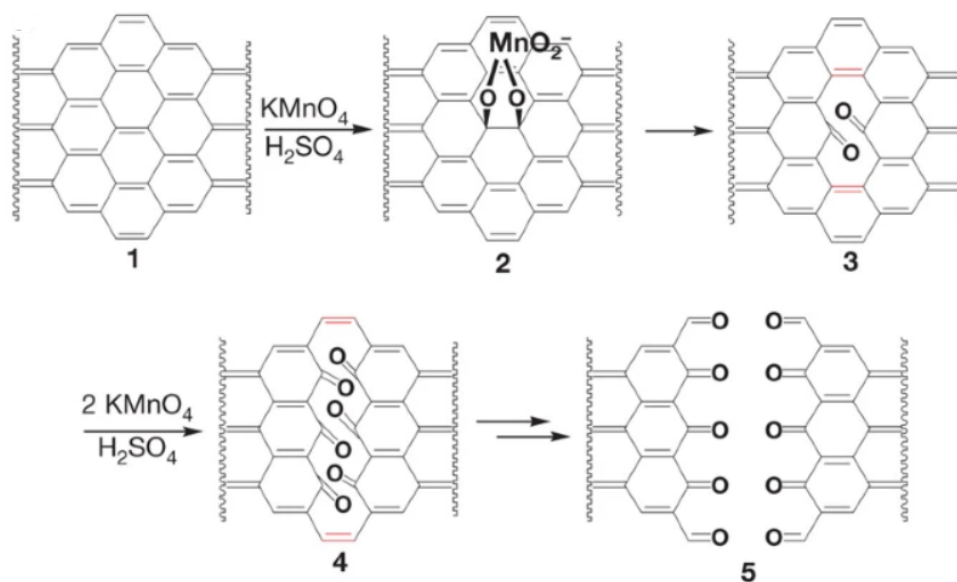


Figura 2.4 – Obtenção do grafeno a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Fonte – Adaptado de Kosynkin et al.(58)

## 2.3 Óxido de Grafeno Reduzido

O óxido de grafeno reduzido é produzido a partir do óxido de grafeno por diferentes métodos de redução. Durante a etapa de redução, a maioria dos grupos funcionais de

oxigênio são removidos do óxido de grafeno, de modo que o óxido de grafeno reduzido resultante tem propriedades muito semelhantes ao grafeno puro. No entanto, o óxido de grafeno reduzido não é sem defeitos, assim como o grafeno puro.

A principal diferença entre o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido é a diminuição na proporção do número de átomos de oxigênio em relação aos átomos de carbono presentes na estrutura.

As principais propriedades do óxido de grafeno reduzido são (59);

- Massa específica: 1,91 g/cm<sup>3</sup>;
- Pode ser disperso em baixas concentrações de menos de 0,1 mg/mL em DMSO (Dimetilsulfóxido), NMP (N-metil-2-pirrolidona), DMF (Dimetilformamida);
- Condutividade elétrica: 666,7 S/m;
- Umidade (TGA): 3,7 - 4,2%;
- Área de superfície BET: 422,69 - 499,85 m<sup>2</sup>/g.

## 2.4 Ferrita

As ferritas são um tipo de material ferromagnético e isolante que pertence a classe de óxidos de ferro mistos. São amplamente utilizadas em aplicações de alta frequência, pois um campo AC não induz correntes parasitas indesejáveis em um material isolante (60). As ferritas possuem duas simetrias estruturais diferentes que são determinadas pelo tamanho e carga dos íons metálicos que equilibram a carga dos íons de oxigênio e suas quantidades relativas (61).

Existem dois tipos de ferrita: ferritas cúbicas e hexagonais. Ferritas cúbicas têm uma fórmula química geral,  $MFe_2O_4$ , em que M representa os elementos metálicos, formando íons divalentes ( $M^{2+}$ ), tais como  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ . Essas ferritas cristalizam na estrutura espinélio, em que os íons divalentes  $M^{2+}$  estão localizados nos sítios tetraédricos (A) e os íons  $Fe^{3+}$  estão nos sítios octaédricos (B), conforme indicado na Figura 2.5 (62) e (63).

Nos espinélios inversos, alguns dos sítios B são ocupados por íons divalentes, e metade dos íons  $Fe^{3+}$  estão localizados em sítios A, a outra metade em sítios B. Na Figura 2.6 as setas verdes mostram os locais tetraédricos e as setas roxas mostram os locais octaédricos. Os momentos de spin de  $Fe^{3+}$  alinham ambos os sítios octaédricos e tetraédricos. O efeito de todos os íons  $Fe^{3+}$  é a anulação mútua. O magnetismo vem de momentos de spin de íons divalentes Figura 2.6 (64).

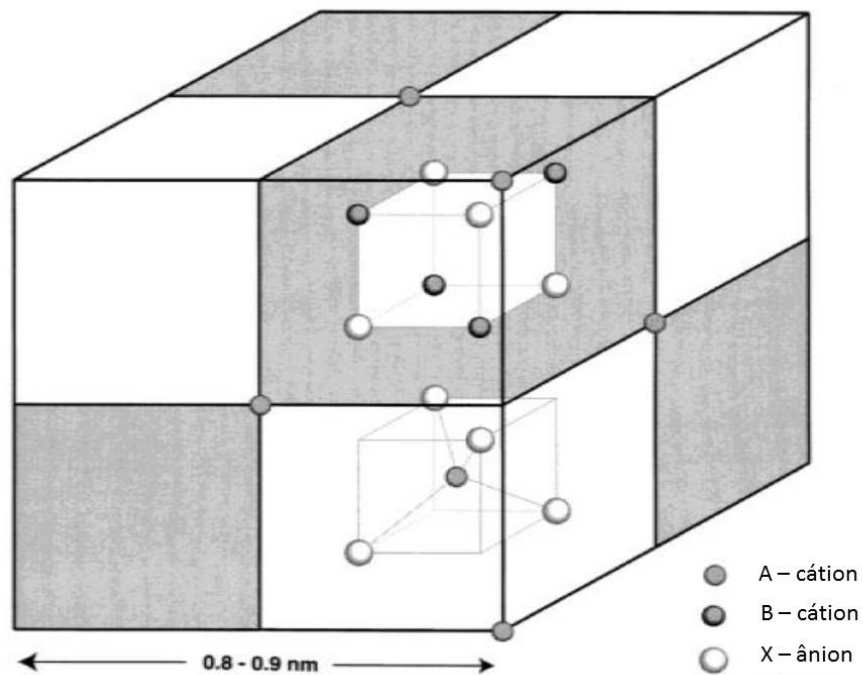


Figura 2.5 – Sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B)

Fonte – Adaptado de Sickafus, Wills e Grimes(62)

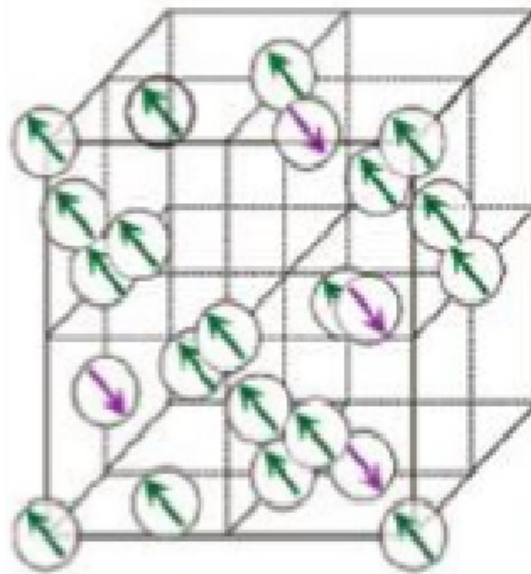


Figura 2.6 – Esquema dos momentos de spin em posições octaédricas e tetraédricas na estrutura de ferrita cúbica que cristaliza na estrutura espinélica inversa

Fonte – Adaptado de Jun, Seo e Cheon(64)

## 2.5 Mecanismo de Absorção

É importante compreender o comportamento eletromagnético dos materiais dielétricos, magnéticos e compósitos. O conhecimento do mecanismo de absorção permite



um melhor entendimento dos resultados e é importante para o projeto e aplicação desses materiais.

### 2.5.1 Materiais Dielétricos

Um material dielétrico é um isolante elétrico, que pode ser polarizado por um campo elétrico (65). Quando um campo elétrico externo é aplicado a um material dielétrico, as cargas elétricas não fluem através do material (65). No entanto, certas alterações na configuração da carga podem acontecer em escala atômica. O parâmetro de permissividade elétrica é a chave para o comportamento de materiais dielétricos. A Figura 2.7 representa um comportamento típico de permissividade elétrica como uma função de frequência.

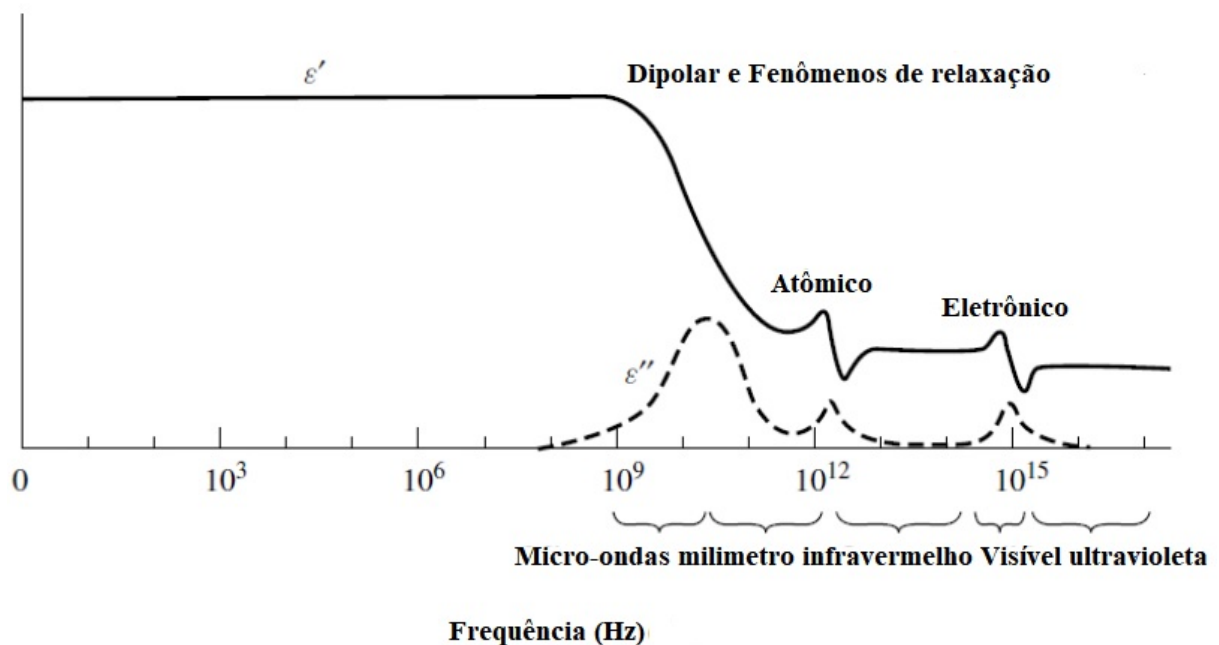


Figura 2.7 – Comportamento típico da permissividade para um dielétrico hipotético como uma função de frequência

Fonte – Adaptado de Ramo Jonh R. Whinnery(65)

Um material pode ter uma variedade de mecanismos dielétricos ou efeitos de polarização, que contribuem para sua permissividade geral (65). Diferentes mecanismos de perda dielétrica podem contribuir para o comportamento dielétrico. Polarizações eletrônicas e atômicas, pequena orientação por polarização (dipolo elétrico) e condutividade iônica são os principais mecanismos (65).

#### 2.5.1.1 Polarizações Eletrônicas e Atômicas

A polarização eletrônica ocorre em átomos neutros, quando um campo elétrico externo desloca o núcleo em relação aos elétrons próximos. A polarização atômica ocorre quando íons positivos e negativos adjacentes encontram-se sob um campo elétrico aplicado.

Em ambos, a polarização apresenta natureza semelhante. A Figura 2.8 (66) representa o comportamento da permissividade no que tange à frequência de ressonância ( $\omega_0$ ).

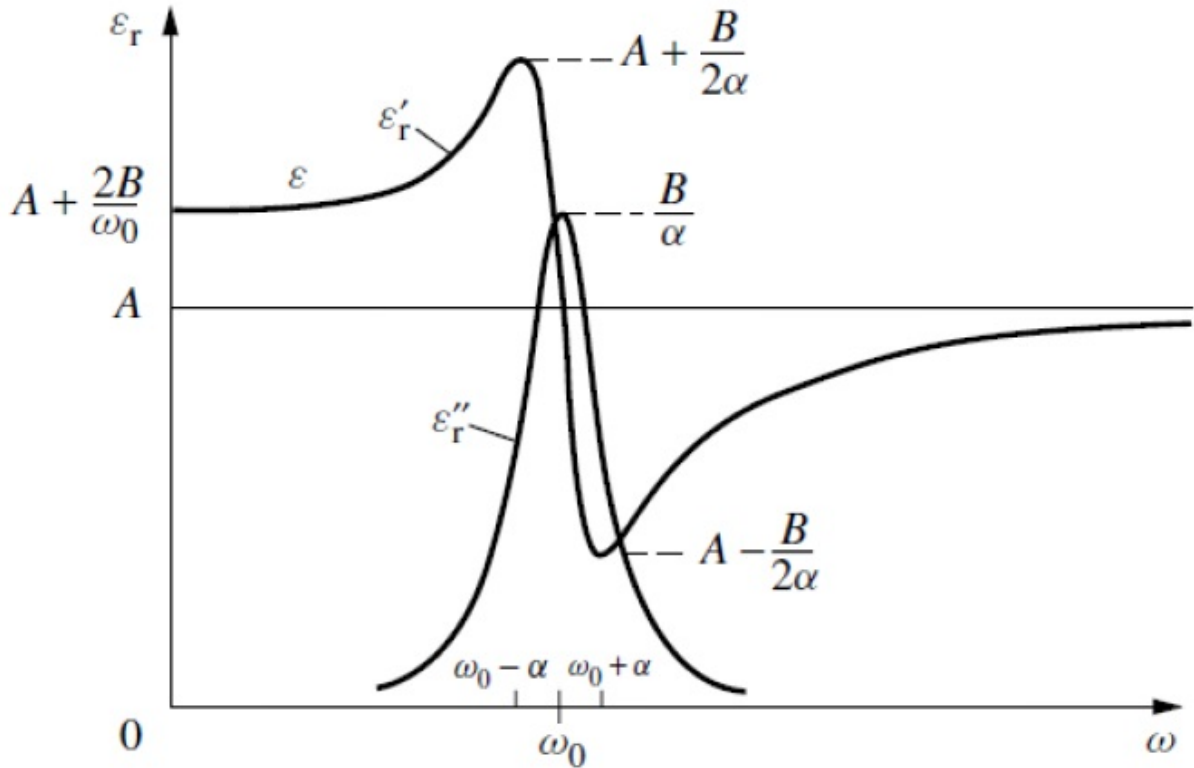


Figura 2.8 – Comportamento de permissividade devido à polarização eletrônica ou atômica

Fonte – Adaptado de Nyfors(66)

$A$  é a contribuição de maior ressonância para  $\epsilon_r'$  na faixa de frequência.  $2B/\omega_0$  é a contribuição da ressonância para frequências mais baixas. Esses são os mecanismos de polarização dominantes para determinar a permissividade de muitos sólidos submetidos a frequência na faixa de micro-ondas, mesmo se a ressonância ocorrer em uma frequência muito maior. Para essas condições de polarização, os materiais apresentam perdas na faixa de micro-ondas.

### 2.5.1.2 Orientação por Polarização (Dipolo)

Uma molécula é formada quando os átomos se combinam para compartilhar um ou mais de seus elétrons. Esse rearranjo de elétrons pode causar um desequilíbrio na distribuição de carga, criando momento de dipolo elétrico permanente. Esses momentos são orientados de maneira aleatória na ausência de um campo elétrico para que não haja polarização. O campo elétrico  $E$  irá exercer um torque  $T$  em cada dipolo elétrico, e os dipolos irão girar para alinhar-se com o campo elétrico causando a ocorrência da polarização de orientação Figura 2.9. Se o campo mudar a direção, o torque também vai mudar.

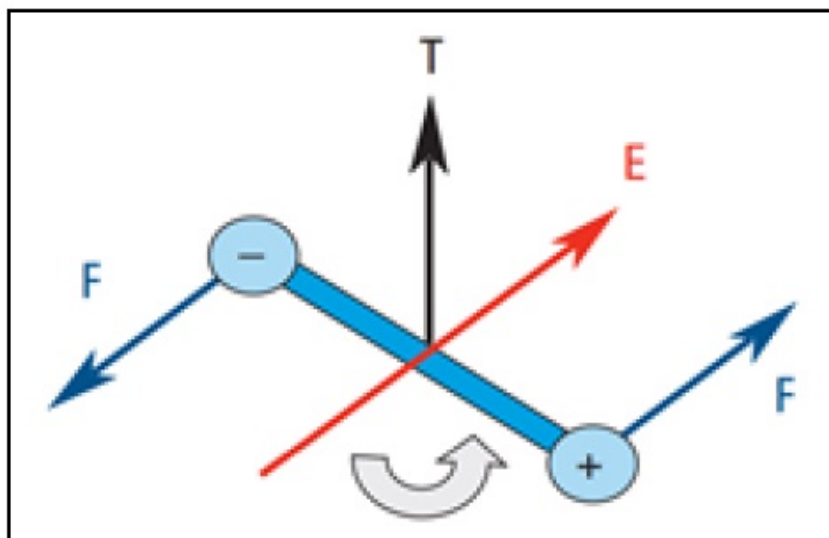


Figura 2.9 – Rotação do dipolo quando um campo externo é aplicado

Fonte – Adaptado de Agilent(67)

O atrito que acompanha a orientação do dipolo contribuirá para as perdas dielétricas. A rotação do dipolo causa uma variação tanto no  $\epsilon'_r$  definido por no  $\epsilon''_r$ , em que o relaxamento da frequência geralmente ocorre na região de micro-ondas. A água é um exemplo de substância que exibe uma forte polarização de orientação.

## 2.5.2 Materiais Magnéticos

Nesta parte, o foco são materiais magnéticos com baixa condutividade, porque materiais metálicos raramente são utilizados como materiais magnéticos nas frequências de micro-ondas. Na frequência de micro-ondas, a profundidade de penetração dos metais é de cerca de alguns micrômetros. O interior de um material magnético metálico, na forma volumosa (bulk), não interage com um campo magnético de micro-ondas. A Figura 2.10 indica o espectro magnético típico de um material magnético (68).

Vê-se que diferentes fenômenos físicos ocorrem em diferentes faixas de frequências. Para  $f < 10^4$  Hz, a parte real e imaginária da permeabilidade não muda com frequência. Na faixa de frequência de  $10^4 < f < 10^6$  Hz,  $\mu'_r$  e  $\mu''_r$  mudam um pouco. Com a frequência na faixa de  $10^6 < f < 10^8$  Hz,  $\mu'_r$  diminui significativamente enquanto  $\mu''_r$  aumenta rapidamente. Na faixa de frequência de  $10^8 < f < 10^{10}$  Hz, o comportamento é típico da permeabilidade de um material ferromagnético em função da frequência. Acima de  $f > 10^{10}$  Hz, as propriedades magnéticas de um material não apresentam literatura consolidada.

Assim como para materiais dielétricos, materiais magnéticos também apresentam mecanismos de perda, como perda por histerese, ressonância magnética e correntes de Eddy (69) (70).

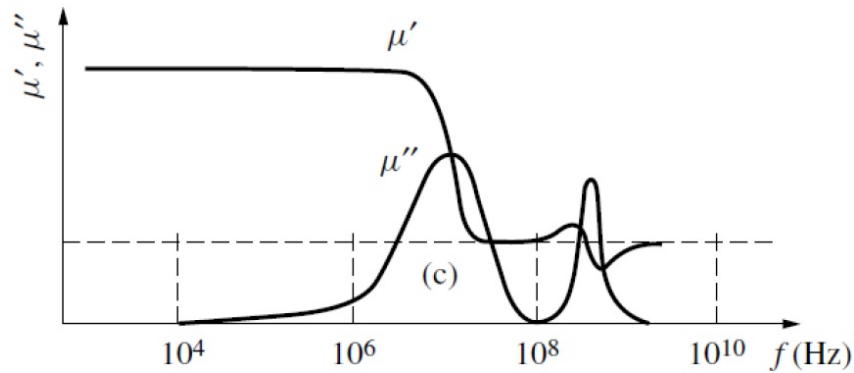


Figura 2.10 – Comportamento típico da permeabilidade de um material ferromagnético em função da frequência

Fonte – Adaptado de Donald(68)

### 2.5.3 Cancelamento de Fases

A tecnologia de cancelamento de ondas eletromagnéticas tenta ajustar a espessura do absorvedor de modo que a fase da onda incidente e a onda de saída do absorvedor se cancelem na interface entre o material absorvente e o ar. Essa tecnologia é amplamente utilizada na produção de MAM ressonante. Os absorvedores ressonantes, também chamados de absorvedores de banda estreita, ocupam a maior parte do mercado. O desempenho desses absorvedores é relativamente bom, mas só é eficaz em uma faixa de frequência muito estreita, como no caso do micro-ondas doméstico (70).

## 2.6 Materiais Compósitos

Um material compósito é formado por dois ou mais constituintes, que têm propriedades físicas e químicas significativamente diferentes. Quando os constituintes combinam, produzem um novo material com características diferentes características dos componentes individuais. Materiais compósitos geralmente consistem em uma matriz hospedeira e preenchimentos.

As propriedades de um material compósito estão associadas às frações de massa e volume dos constituintes, de modo que as propriedades eletromagnéticas dos compósitos podem ser ajustadas variando-se as propriedades e frações dos constituintes.

O estudo das propriedades eletromagnéticas de materiais compósitos é muito atraente devido ao potencial de desenvolver compostos com propriedades eletromagnéticas como desejado. Esse estudo baseia-se em materiais compósitos com características dielétricas e magnéticas

## 2.7 Tipos de Absorvedores de Micro-ondas

É desejável que os materiais absorvedores de micro-ondas (MAM) apresentem baixa densidade, alta durabilidade, baixo custo, absorção em uma ampla faixa de frequência, fácil manuseio, para aplicação na forma de tintas. Sendo assim, MAM podem ser classificados de acordo com a faixa de frequência de interação com a radiação eletromagnética (71). MAM de banda estreita apresentam boa redução da reflexão para uma frequência específica e MAM de banda larga apresentam boa redução de reflexão em uma determinada faixa de frequência ((71)).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Síntese do GO Via Esfoliação em Fase Líquida

O grafeno, uma monocamada bidimensional de grafite, atraiu intensas pesquisas devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas únicas, como foi dito anteriormente (3). A metodologia de produção que viabiliza um grande volume de produto final do GO é por esfoliação em fase líquida; como resultado disso as folhas de GO assumem caráter hidrofílico (42). O GO é basicamente um material de carbono bidimensional com grupos funcionais de oxigênio em seu plano basal e bordas. Esses grupos funcionais de oxigênio no GO podem influenciar as propriedades eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas, resultando, nas diferenças entre o GO e o grafeno puro (42).

Os defeitos estruturais do GO produzidos pelo processo de oxidação química limitam sua aplicação direta, especialmente em dispositivos eletrônicos, devido aos grupos funcionais de oxigênio reduzirem a condutividade elétrica das folhas do GO (72). No entanto, a funcionalização com os grupos funcionais do oxigênio torna as folhas de GO fortemente hidrofílicas, o que concede ao GO excelente dispersibilidade em muitos solventes, particularmente em água (73) (74). Como resultado, o GO pode formar dispersões coloidais estáveis, permitindo a produção em massa de rGO, o que é importante para aplicações industriais.

A esfoliação em fase líquida surgiu a partir da necessidade da obtenção do grafeno em grande escala, usando métodos de síntese química. Geralmente, esses métodos consistem na oxidação (de grafite em óxido de grafite), redução (de óxido de grafite a grafeno quimicamente modificado) e esfoliação (grafeno quimicamente modificado a óxido de grafeno). A abordagem comum é o uso de reagentes que compreendam todas as fases citadas, como mostra a Figura 3.1 (75).

A primeira síntese documentada de material de óxido grafítico é atribuída a Brodie em 1859 (76). Seu estudo foi focado em encontrar o peso de grafite e, como era comum naquela época, uma série de reações químicas foram investigadas para elucidar as propriedades de um novo material. Assim, o grafite foi misturado com cloreto de potássio ( $KClO_3$ ) e solubilizado em ácido nítrico para então inferir o peso molecular. Outros processos de oxidação foram realizados na amostra até as alterações ficarem visíveis, resultando em uma mistura de grafeno e óxido de grafite solúvel em água pura. A análise elementar revelou uma composição de cerca de 60% C, 2% H e 38% O.

Em 1898, Staudenmaier melhorou a reação de Brodie adicionando ácido sulfúrico, para aumentar a acidez da mistura, e  $KClO_3$  sólido adicionado de forma parcelada ao

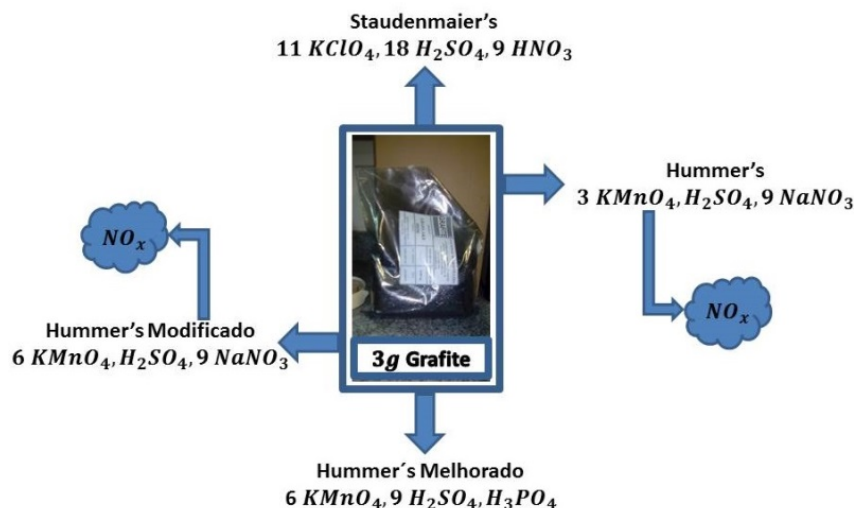


Figura 3.1 – Métodos utilizados para a síntese de óxido de grafeno

Fonte – Adaptado de Marcano et al.(75)

longo da reação. Apesar disso, os métodos de Brodie e Staudenmaier geram o gás tóxico  $ClO_2$  que se decompõe rapidamente no ar, causando explosões. Essas modificações levaram a um material gráfitico mais oxidado e uma simplificação da reação (77).

Em 1958, Hummers e Offeman (78) propuseram uma alternativa para melhorar as condições operacionais e deixar o processo mais seguro com uma redução drástica do tempo, de 10 para 2 dias. Eles misturaram grafite com ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ), nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) para obter um produto pastoso cinzento acastanhado. A suspensão foi diluída em água e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi adicionado para obter um maior grau de oxidação e eliminar o manganês da dispersão (mistura amarelo-marrom). Finalmente, a amostra foi filtrada e lavada com água. Sendo assim, foi possível alcançar o mesmo grau de oxidação relatado por Staudenmaier; no entanto, a quantidade de material resultante é muito pequena. A fragilidade desse método está no longo tempo dos processos de separação e purificação.

O método de Hummers melhorado foi proposto pelo grupo Tour na Rice University em 2010 (75). Eles substituíram o nitrato de sódio por ácido fosfórico em uma mistura de  $H_2SO_4 / H_3PO_4$  (9:1) e aumentando a quantidade de  $KMnO_4$ . A vantagem desse método consiste na não geração de gases tóxicos, como  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  ou  $ClO_2$ , e um melhor controle de temperatura. Os autores afirmam que a presença de ácido fosfórico gera um plano basal gráfitico mais intacto. Uma comparação do método melhorado com Hummers convencional e modificado apresenta uma vantagem na produção de óxido de grafeno com maior grau de hidrofiliabilidade.

Em 2013, Sun e Fugetsu na Universidade de Hokkaido, (79), introduziram um método mais direto para produzir óxido de grafeno. O permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) teve dois efeitos: agente intercalante e agente oxidante. A intercalação do  $KMnO_4$  entre

camadas gráficas produz uma expansão espontânea que se parece com uma espuma de material gráfico, como mostrado na Figura 3.1. A reação ocorre em meio ácido. A razão grafite/ácido sulfúrico é 1:20 e os reagentes adicionais foram eliminados do procedimento. Por essa razão, o protocolo Sun pode ser considerado como um procedimento verde (79).

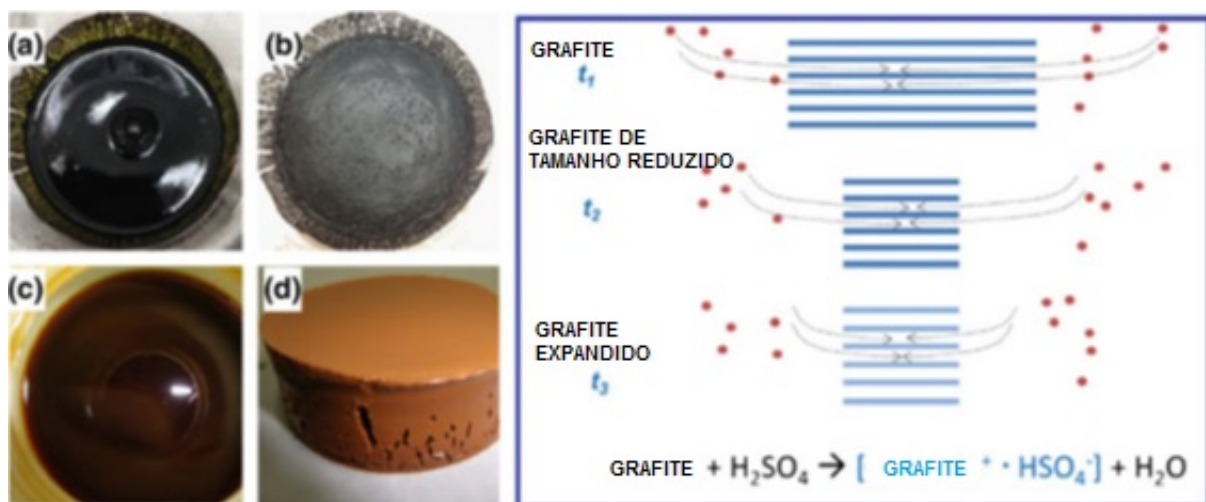


Figura 3.2 – (Direita) Esquema de reação para Método de Sun. (Esquerda) (a) Fotos de uma mistura com os reagentes (b) expansão volumétrica (tipo espuma), (c) hidrólise e (d) dispersão concentrada após purificação

Fonte – Adaptado de Sun e Fugetsu(79)

Recentemente Peng e colaboradores, (80), propuseram uma metodologia usando ferrita de potássio ( $K_2FeO_4$ ) como agente oxidante Figura 3.3. Esse composto evita a introdução de metais pesados ou a formação de gases tóxicos durante a preparação. Nesse método, uma mistura de flocos grafite e  $K_2FeO_4$  dispersos em ácido sulfúrico concentrado foi carregada em um reator e agitada por 1 h em temperatura ambiente. O produto foi lavado com água, por centrifugação, repetidas vezes para obter óxido de grafeno altamente solúvel em água.

Esse método deriva do procedimento básico de oxidação-esfoliação e foi melhorado por Pendolino e colaboradores (81). O método consiste em quatro etapas de reação controladas pela temperatura, que afetam o produto final. Na primeira etapa, o processo de oxidação da mistura grafite e  $KMnO_4$  disperso em ácido sulfúrico concentrado. O segundo passo, adicionando temperatura, consiste na esfoliação do grafite e é o mais crítico. De fato, a produção de óxido de grafeno é limitada pela temperatura e só ocorre quando o banho de água é de cerca de 30°C. Em contraste, a esfoliação é suprimida por temperatura mais baixa com um óxido de grafite resultante (temperatura ambiente). A hidrólise, a 90°C por 1 h, conclui o terceiro passo. A purificação do produto é realizada por centrifugação usando água morna até a neutralidade da dispersão, realizada na quarta etapa. Por meio do método de 4 etapas, dois produtos diferentes podem ser sintetizados controlando apenas a temperatura ao longo da reação. A vantagem desse método está relacionada a melhoria



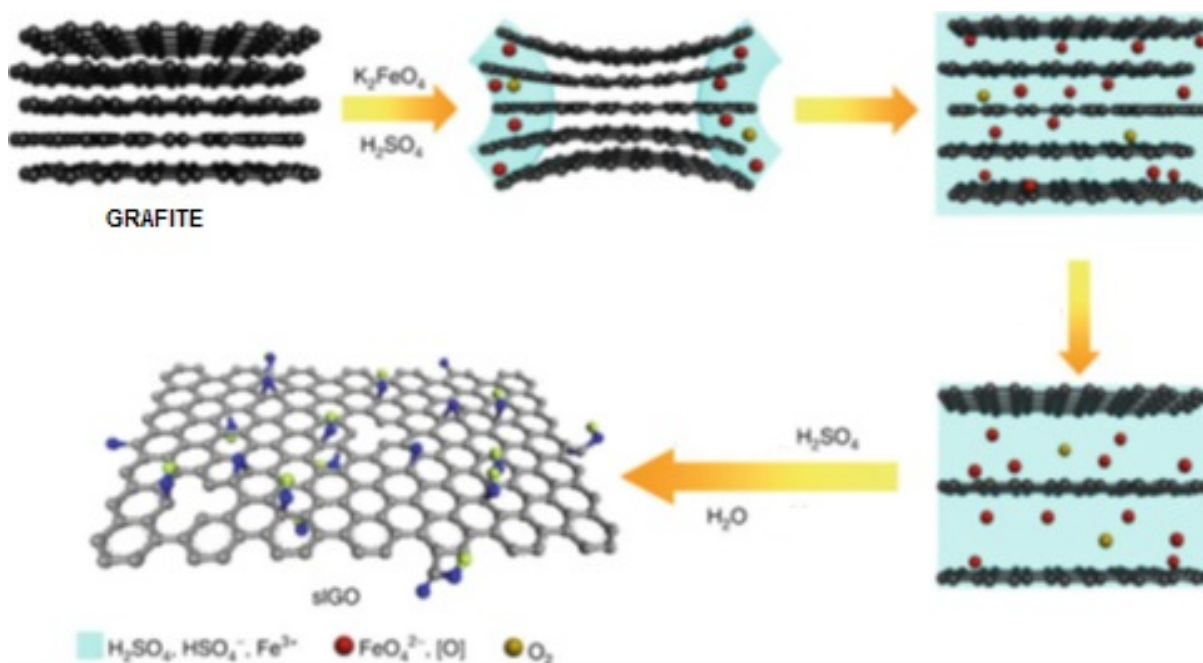


Figura 3.3 – Mecanismo de reação proposto por Peng e colaboradores para a síntese do óxido de grafeno usando  $K_2FeO_4$  como agente oxidante

Fonte – Adaptado de Peng et al.(80)

das condições operacionais de segurança, limitando a reação explosiva devido ao óxido de manganês ( $Mn_2O_7$ ) em ácido sulfúrico concentrado para temperaturas superiores a  $55^\circ\text{C}$ , e a produção de um tipo de GO que contém uma quantidade de domínios de oxigênio entre 20–30%.

## 3.2 Processo de Redução Térmica do GO

GO pode ser reduzido por tratamento térmico sem qualquer reagente químico redutor. Alta temperatura de aquecimento afeta a eficiência do processo de redução nos estágios iniciais (82) (83) (84). Durante o processo de redução em alta temperatura, os gases CO ou  $CO_2$  depositam-se rapidamente entre as camadas de grafeno devido aos grupos funcionais de oxigênio ligados no plano GO. Portanto, a esfoliação do GO pode ser realizada simultaneamente com sua redução devido ao rápido aquecimento gerar pressão de até 130 MPa entre as camadas, o que é suficiente para isolar as folhas de GO (85).

A partir do tratamento de descarga de arco na preparação de folhas de rGO que, devido à alta temperatura produzida por esse método, pode-se exfoliar o óxido de grafite e reduzir para rGO em um tempo menor (83). A análise elementar do resultado rGO mostra uma relação C / O entre 15 e 18 e uma condutividade elétrica de aproximadamente  $2 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ . Para diferentes temperaturas a relação C / O foi medida em menos de 7 quando a temperatura estava abaixo de  $500^\circ\text{C}$ , enquanto a razão poderia ser aumentada para mais

de 13 a 750 °C (80). A condutividade elétrica das folhas rGO preparadas por redução térmica a 500°C foi apenas 50 S.cm<sup>-1</sup>. No entanto, as condutividades elétricas poderiam ser aumentadas para 103 S.m<sup>-1</sup> a 700 °C e 5,5×10<sup>2</sup> S.cm<sup>-1</sup> a 1100°C.

A atmosfera de aquecimento é outro fator crucial para a redução do GO. Normalmente, o processo de redução térmica é realizado sob vácuo (84) ou gás de proteção, a fim de eliminar o oxigênio gerado durante processo de aquecimento (86). Sob as condições de redução térmica do GO a 1000°C sob alto vácuo, em pressão maior que 10<sup>-5</sup> Torr, constatou-se baixa resistência de folha, da ordem de 103 Ω .Sq<sup>-1</sup>, e alta transmitância de 80% abaixo de 550 nm (84).

Um gás inerte também pode facilitar o processo de redução. Por exemplo, o gás redutor de H<sub>2</sub> introduzido no processo de redução térmica pode diminuir a temperatura de aquecimento devido à sua excelente redutibilidade (87). Uma mistura gasosa de Ar / H<sub>2</sub> (1: 1) foi introduzida no processo térmico para reduzir as folhas GO a 450°C por 2 h. As folhas rGO como preparadas apresentaram uma alta condutividade elétrica de 10<sup>5</sup> S.m<sup>-1</sup> com uma relação C / O de 14,9. Também foi realizado um tratamento térmico, sob atmosfera de amônia de baixa pressão NH<sub>3</sub> / Ar (10% NH<sub>3</sub>), que reduziu o GO para rGO (88). Além disso, as folhas rGO exibiram claramente condutividade do tipo n, o que poderia ser benéfico para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Recentemente pesquisadores apontaram que os buracos no rGO poderiam ser parcialmente “reparados” expondo ao etileno a uma temperatura elevada de 8000°C, uma condição similar usada para o crescimento CVD de nanotubos de parede única (89). Com isso, a resistência da folha do rGO diminuiu para 28,6x10<sup>3</sup>Ω.Sq<sup>-1</sup> (90)

Outro relato foi o processo similar na melhora da funcionalização das folhas de rGO com moléculas aromáticas durante o tratamento térmico. O rGO, modificado resultante, tem regiões grafíticas mais densas e boa condutividade elétrica em 1,31×10<sup>5</sup> S.m<sup>-1</sup> (91).

### 3.3 Síntese da Ferrita de Cobalto Via Co-precipitação e Reação Hidrotérmica

As nanopartículas de ferrita de cobalto têm características importantes, como a anisotropia magnetocristalina e coeficientes óptico-magnéticos elevados (92). A ferrita de cobalto tem uma estrutura do tipo espinélio e apresenta fórmula  $CoFe_2O_4$ . Além disso, tem sido de grande importância nas ciências fundamentais e aplicações tecnológicas em vários campos da eletrônica, fotomagnetismo, catálise, ferrofluidos, terapia do câncer e agentes de imagem molecular na ressonância magnética (MRI).

A ferrita de cobalto é usada em muitas aplicações devido à suas propriedades magnéticas. Para aplicações biomédicas, é necessário que as ferritas de cobalto tenham

uma distribuição de tamanho regular, valores de magnetização de alta saturação, uma forma esférica homogênea e comportamento superparamagnético à temperatura ambiente.

Os métodos de síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto são: convencional, hidrotérmica, co-precipitação, microemulsão e hidrólise (92). Os principais problemas desses métodos são: não controle do tamanho, forma e aglomeração das partículas, os quais limitam suas aplicações indicadas na Figura 3.4 (92).



Figura 3.4 – Propriedades, métodos de síntese e aplicações de ferrita de cobalto.

Nanopartículas magnéticas de  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$  e  $0,9$ ) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmica. Foram produzidas soluções aquosas a partir dos reagentes  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnCl_2$  e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , na razão molar 1: 2  $[M^{+2}/Fe_3]$ , em que  $M^{+2}$  é igual a  $(Zn^{+2} + Co^{+2})$ , foram adicionados à solução de NaOH a 2 mol/L aquecida e sob agitação. A velocidade de agitação foi mantida constante durante o experimento e uma quantidade suficiente de partículas finas foi coletada e separada usando atração magnética. Após a decantação, o precipitado foi cuidadosamente lavado com água destilada e seco a uma temperatura de 80°C (93).

Os Pesquisadores Sagadevan, Podder e Das(94) realizaram procedimentos de síntese onde 2,5 g de nitrato de cobalto foram dissolvidos em 50 mL de etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ) a  $50^\circ C$ , e 0,6 g de nitrato férrico foi dissolvido em 50 mL de água (94). Ambas as soluções foram misturadas e mais 10 ml de etileno glicol (EG) foram adicionados gota a gota à solução com agitação contínua na mesma temperatura por 40 min. A solução com EG foi transferida para autoclave revestida com teflon e tratada termicamente a  $300^\circ C$  por 5h.

O método hidrotérmico foi usado para sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto (95).  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e NaOH foram utilizados como precursores e dissolvidos em 50 ml de água deionizada em proporção de massa de Fe/Co = 2. Nesse caso NaOH a 3 M foi usado como agente precipitante. Os reagentes foram adicionados, permanecendo em agitação por 6 horas, a  $150^\circ C$ . O pH da mistura foi ajustado para 9 para controlar a nucleação e foi posteriormente agitada por mais 3 horas. A solução preparada foi então transferida para uma autoclave de aço inoxidável com volume de 100 mL revestida com teflon. O autoclave foi selado e aquecido a  $180^\circ C$  por 10 h. A reação hidrotérmica levou à produção de nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ . Após a reação hidrotérmica, a autoclave foi desligada e deixada em repouso até a temperatura ambiente. Foi obtido um pó escuro posteriormente lavado com água e etanol três vezes e seco a  $100^\circ C$  durante 5 h.

É possível realizar a síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto pela técnica de co-precipitação com o método de síntese hidrotérmica. Pelo método hidrotérmico, as ferritas de cobalto foram sintetizadas usando como reagentes  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , ureia,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e NaOH. A ureia foi hidrolisada durante 3 horas em solução de  $FeCl_3$  (razão molar 3:1) a  $75^\circ C$ . Posteriormente, o nitrato de cobalto foi adicionado à mistura da reação. Agitando a suspensão continuamente foi adicionada lentamente uma solução de NaOH até que o pH da suspensão ficasse entre 9 e 10, então inserido no banho de ultrassom por 20 min, seguido de um tratamento por 24 h a  $40^\circ C$ . O precipitado foi lavado por decantação com água destilada até que o íon  $Cl^-$  não fosse mais encontrado. O volume da mistura foi vertido na autoclave para reação hidrotérmica em diferentes temperaturas ( $T = 200-250^\circ C$ ,  $t = 1-3$  h,  $p = 17-17,5$  MPa). Após o tratamento hidrotérmico o precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada e seco a  $40^\circ C$  (96).

Foram utilizados reagentes de  $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  e NaOH a fim de produzir ferrita de cobalto. Os precursores catiônicos foram dissolvidos separadamente em água destilada e misturados sob agitação. Após alguns minutos, a solução de NaOH foi adicionada gota a gota à mistura com agitação contínua. Em seguida, a solução foi transferida para autoclave e mantida a  $180^\circ C$  por 12 h. Após a conclusão da reação, a autoclave foi arrefecida até à temperatura ambiente naturalmente. O produto resultante foi lavado com água destilada e etanol por várias vezes e seco a  $100^\circ C$  por 12 h ( $CoFe_2O_4$ ) (97).

### 3.4 Deposição de Nanopartículas sobre GO e rGO

Os nanocompósitos podem ser considerados materiais híbridos, que combinam as propriedades individuais dos materiais componentes, resultando em propriedades sinérgicas e novas.

GO pode ser disperso em água para produzir dispersões estáveis. Além disso, GO é conhecido por ser um bom substrato para a dispersão de nanopartículas (NPs), devido a presença dos grupos funcionais tais como hidroxilas, carbonila e ligações epoxi (98). Além disso, esses grupos funcionais contendo oxigênio podem atuar como centros de nucleação ou locais de ancoragem para a fixação de nanopartículas (99). Quando o tamanho das nanopartículas é de até cerca de 100 nanômetros, as nanopartículas depositam-se facilmente sobre as folhas de GO ou rGO.

Existem muitas vantagens associadas ao óxido de grafeno como substrato para a dispersão de nanopartículas.

- o crescimento limitado das nanopartículas e sua estabilidade e dispersão em GO ou rGO;
- as nanopartículas aderidas também são úteis para ampliar o espaçamento interplanar do GO ou rGO no estado sólido e para evitar a agregação de folhas de GO ou rGO em estrutura gráfica (100);
- uma área superficial específica elevada que evita a agregação de nanopartículas.

Devido a estas vantagens, os nanocompósitos baseados em grafeno têm sido intensivamente desenvolvidos para uma gama de aplicações únicas e excelentes, que estão atraindo a maior atenção nestes dias, como aplicações optoeletrônicas, fabricação de filmes transparentes condutivos, seletividade e eficiência de processos catalíticos, aplicações fotocatalíticas, células solares e materiais absorvedores de micro-ondas (101).

Tais nanocompósitos são produzidos ancorando vários tipos de nanopartículas na superfície das folhas de GO ou rGO por meio de processamento *in situ* e *ex situ* (101).

Conseguir uma cobertura uniforme dos nanocristais na superfície do GO ou rGO é muito difícil no método *ex situ*. Em comparação, a técnica *in situ* fornece uma superfície uniforme permitindo controlar os locais de nucleação no rGO por meio de modificação de superfície (101).

As funcionalidades que existem na superfície GO e rGO, tais como álcoois, grupos carboxila, são responsáveis pela fixação de íons metálicos por interação eletrostática. Posteriormente, a adição de um agente redutor promove a redução dos íons metálicos ligados, permitindo assim o crescimento de nanopartículas na superfície do GO e no rGO (101).

### 3.5 Materiais Absorvedores de Micro-ondas (MAM) à Base de Nanocompósito

Os MAM à base de nanocompósito constituem uma excelente alternativa para melhorar o desempenho dos materiais absorvedores de micro-ondas.

Xu, Bi e Yang(102) apresentaram materiais compósitos a base de  $Fe_3O_4$  e rGO sintetizados por método hidrotérmico. As estruturas apresentam aglomerados com um diâmetro externo médio de 395 nm e uma espessura de casca de 100 nm depositados sobre as folhas de rGO Figura 3.5.

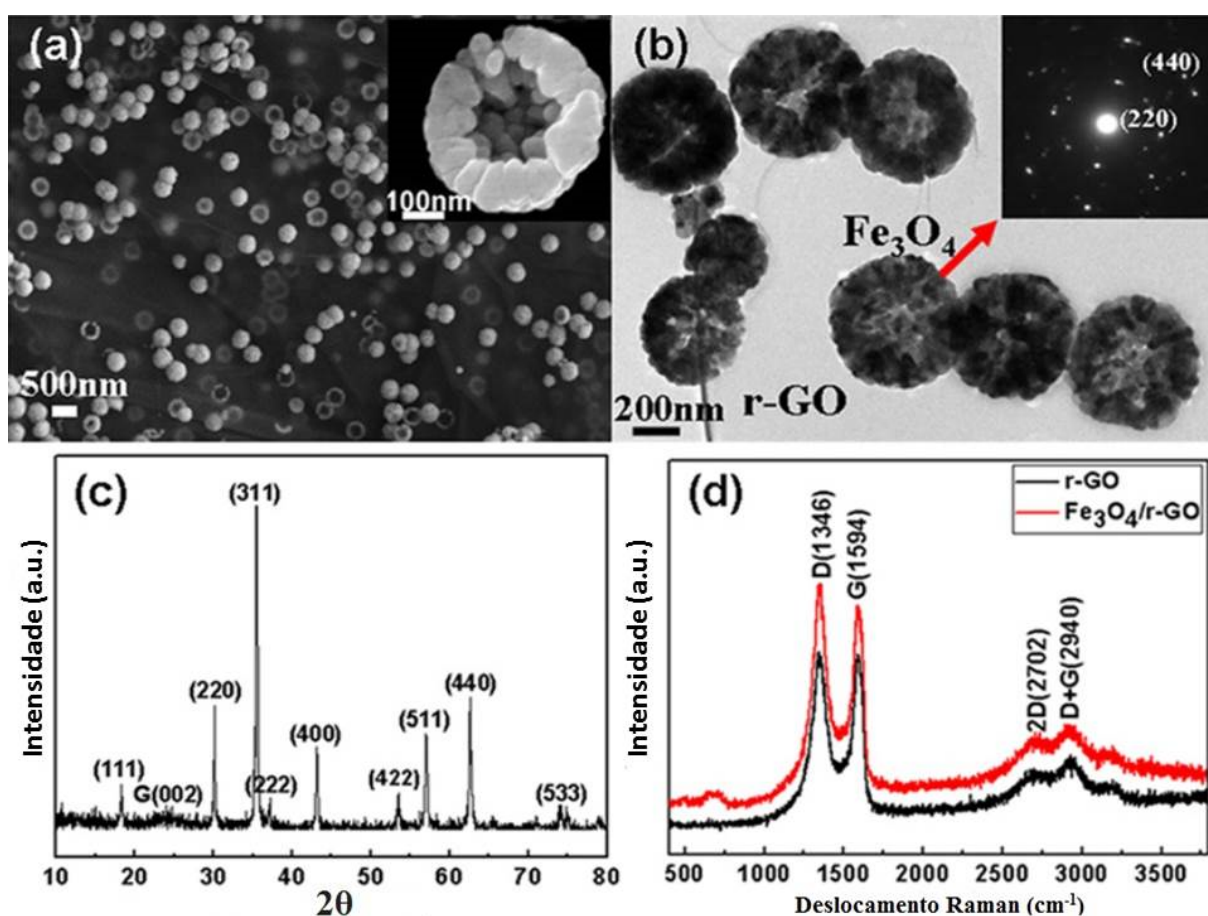


Figura 3.5 – (a) MEV (b) MET de compósitos de  $Fe_3O_4/rGO$ . As inserções em (a) e (b) são uma imagem MEV e o padrão SAED do  $Fe_3O_4$  (c) padrão de DRX do  $Fe_3O_4/rGO$  d) Espectros Raman de rGO e  $Fe_3O_4/rGO$

Fonte – Adaptado de Xu, Bi e Yang(102)

Comparando a absorção na faixa de 2-18 GHz das nanopartículas de  $Fe_3O_4$  e os nanocompósitos  $Fe_3O_4/rGO$  foi possível determinar o MAM ideal. Depositado em parafina, a amostra contendo 30% em massa de  $Fe_3O_4 / rGO$  com uma espessura de 2,0 mm exibe uma absorção máxima de -24 dB em 12,9 GHz, bem como uma largura de banda de 4,9 GHz (de frequência de 10,8 a 15,7 GHz) correspondendo à perda por reflexão

a -10 dB (102).

As medidas de permissividade e permeabilidade revelam que o compósito apresentou boa capacidade de absorção de micro-ondas por perda dielétrica resultante da incorporação de  $Fe_3O_4$  no rGO.

Em resumo, o compósito  $Fe_3O_4$ /rGO obtido pela síntese hidrotérmica apresentou-se como um bom MAM. A decoração das esferas de  $Fe_3O_4$  em ambos os lados das nanofolhas de rGO aumentam a capacidade de absorção por perdas dielétricas, permitindo uma absorção de banda na faixa de frequência de 2 a 18 GHz. Além disso, a propriedade de absorção de micro-ondas pode ser ajustada facilmente variando a porcentagem de peso e a espessura da camada das amostras com parafina (102).

Em outro trabalho, o compósito  $rGO/CoFe_2O_4$  foi sintetizado por uma rota hidrotérmica, evitando o uso de agente redutor químico. A redução do óxido de grafeno (GO) e a formação dos cristais de  $CoFe_2O_4$  ocorreu em um processo de etapa única pelo método hidrotermal (103).

O nanocompósito  $rGO/CoFe_2O_4$  mostra um bom desempenho frente a micro-onda, quando comparado às NPs de  $CoFe_2O_4$  e rGO isoladamente, com base nos dados de refletividade (-47 dB a 12,4 GHz). Não somente a perda por reflexão foi mais acentuada, mas também uma faixa de absorção apresentou-se mais ampla (-10 dB de 12,4 a 17,4 GHz) na faixa de frequência de 2 a 18 GHz. Acredita-se que tais compósitos possam ser usados como um absorvedor de micro-ondas de banda larga (103).

Como uma classe de MAM promissores, materiais à base de carbono exibiram baixa densidade específica, ampla frequência de absorção, alta estabilidade térmica e alta estabilidade química. Materiais à base de grafeno apresentam-se como materiais nanométricos para aplicações como materiais absorvedores de micro-ondas devido às suas propriedades de superfície e estrutura em camadas.

Pesquisas recentes mostram que as nanopartículas de ferritas, como  $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  e  $MnFe_2O_4$ , podem ser ligadas ao grafeno para formar materiais compósitos, que têm aplicação como MAM (104).

Os nanocompósitos foram preparados em diferentes concentrações de GO, em que 100 mg, 50 mg, 25 mg e 0 mg foram adicionados à mistura, sendo que o tratamento hidrotérmico foi realizado a 180°C por 10 h. Com os nanocompósitos secos e posteriormente diluídos em 150 ml de água deionizada, foram realizados tratamentos a partir de mistura com borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) a 80°C por 2 h ou com hidrato de hidrazina ( $N_2H_4.H_2O$ ) a 90°C por 6 h, como mostra o esquema da Figura 3.6 (104).

Os compósitos produzidos foram caracterizados via perdas por refletividade (RL – reflection loss) de 2 a 18 GHz.

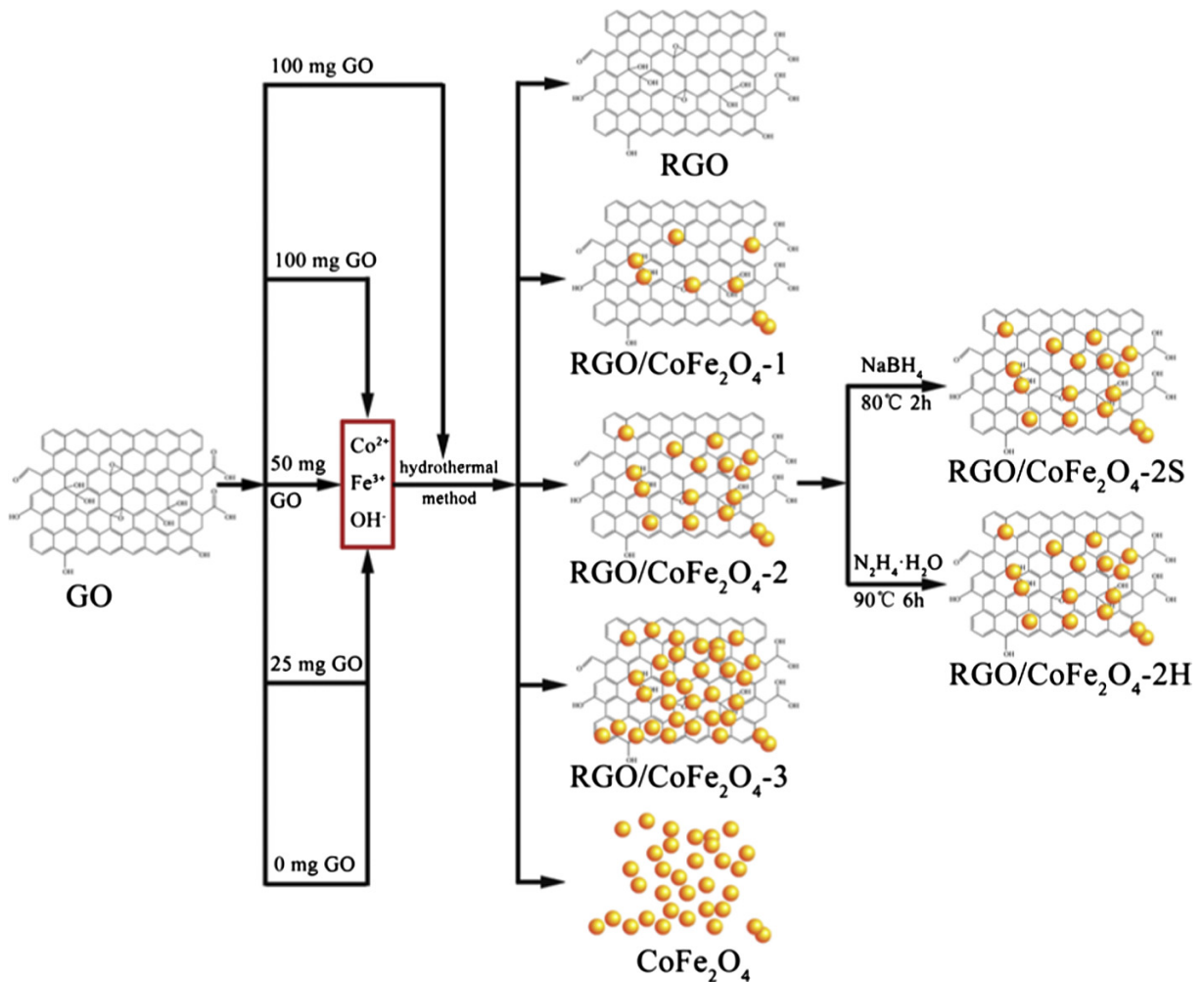


Figura 3.6 – Condições de síntese do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/RGO$

Fonte – Adaptado de Zong et al.(104)

O valor mínimo de RL foi de -47,9 dB em 12,4 GHz com uma espessura de apenas 2,3 mm, e a largura de banda de RL inferior a -10 dB a 4,9 GHz.

Os autores Zong et al.(104) sugerem que as propriedades de absorção de micro-ondas dos compostos  $rGO/CoFe_2O_4$  podem ser ajustados controlando a espessura da resina, relação  $(rGO)/(CoFe_2O_4)$  e o grau de redução de grafeno.

Em outro trabalho Wang et al.(105), o GO foi preparado pelo método de Hummers. Em um procedimento típico, 140 mg de GO foram dispersos em 70 ml de água deionizada e sonificados por 1 h. Foram adicionados à suspensão de GO 1,385 g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  e 3,784 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . A solução foi agitada durante 30 min com adição da solução aquosa de NaOH a 1M até que a suspensão atingisse pH 11. A solução foi agitada durante 10 min, em seguida submetida a tratamento hidrotérmico a 200°C por 12 h em condições estáticas (sem agitação). 0,36g  $AgNO_3$  foram inseridos à suspensão de  $MnFe_2O_4/rGO$  sob agitação. Posteriormente, a solução aquosa  $NaBH_4$  foi gotejada sob agitação por 3 h a 80°C para assegurar a redução completa de  $AgNO_3$ . Como resultado, os produtos de cor escura



resultados foram resfriados e lavados com água deionizada e etanol várias vezes, depois foram secos a 60°C em vácuo (105).

As nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  apresentaram tamanho médio de 100 nm e tamanho mínimo de 20 nm. Além disso, foi possível confirmar a interação na interface entre nanopartículas de rGO e  $Ag/MnFe_2O_4$ .

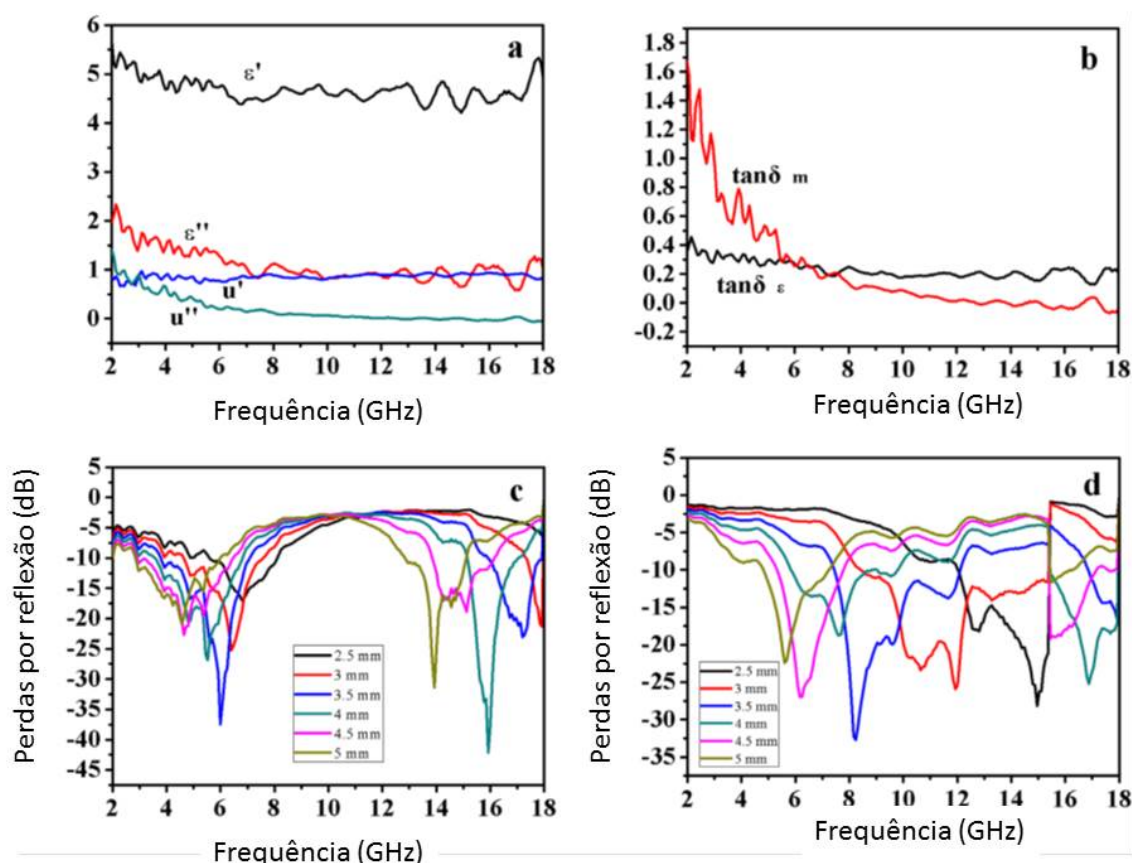


Figura 3.7 – Dependência de frequência de (a) a permissividade complexa e permeabilidade, (b) tangentes de perda (c), refletividade de  $Ag / MnFe_2O_4 / rGO$  e (d)  $MnFe_2O_4 / rGO$

Fonte – Adaptado de Wang et al.(105)

Por meio da Figura 3.7, nota-se que a adição da prata melhora consideravelmente a absorção do nanocompósito de  $MnFe_2O_4 / rGO$ . Nesse estudo, o componente  $Ag / MnFe_2O_4 / rGO$  foi sintetizado por um método hidrotérmico. O composto apresentou um comportamento magnético e exibiu boas propriedades de absorção eletromagnética. Além disso, o composto  $Ag/MnFe_2O_4 / rGO$  apresentou maior eficiência com espessura de cerca de 3,5 a 4,0 mm (105).

O nanocompósito de grafeno/ $Fe_3O_4/Ni$  foi preparado via método hidrotérmico para aplicação como um absorvedor de micro-ondas de banda larga. A estrutura e o desempenho da amostra foram analisados a partir dos resultados (106).

$Fe_3O_4$  e Ni são uniformemente suportados na superfície do grafeno. As perdas por reflexão máxima é de -16,38 dB a 8,90 GHz. Quando a espessura correspondente é 3,50 mm (d), a largura de banda de absorção de micro-ondas de reflexão com  $RL \leq -10dB$  é tão alta quanto 2,55 GHz para espessura de 3,5 mm. RL é -14,59 dB a 11,55 GHz, e quando  $RL \leq -10dB$  e a espessura correspondente é 2,50 mm, a largura de banda de absorção de micro-ondas de reflexão regular de RL é 3,60 GHz. O principal mecanismo de absorção é múltiplas reflexões, corrente parasita e ressonância magnética (106)

Pesquisadores, Phadtare et al.(107), desenvolveram um método de síntese simples, eficaz e ambientalmente amigável para produzir um material composto de espuma de polímero magnético (MPF) leve e altamente porosa. Usando surfactantes e alterando a quantidade de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  adicionadas à solução de emulsão usada na preparação, a estrutura de suporte pode ser bem controlada. Com o aumento do conteúdo de  $Fe_3O_4$  NPs (5% em peso, 10% em peso e 15% em peso), as propriedades de absorção de micro-ondas dos compósitos MPF foram sistematicamente estudadas (107).

Os pesquisadores, Phadtare et al.(107) concluíram que o composto MPF exibe desempenho como MAM sob compressão reversível. Esses absorvedores de micro-ondas em forma de esponja não apenas mostram boas propriedades magnéticas e fortes taxas de absorção de micro-ondas na região de frequência de banda larga (8,4-12,2 GHz), mas também mostram boas taxas de absorção de micro-ondas sob diferentes níveis de compressão. Comparados com os absorvedores de micro-ondas tradicionais, esses novos absorvedores leves e dinâmicos podem oferecer vantagens exclusivas em certas aplicações. Seu processo de fabricação simples, usando matérias-primas ecológicas, torna o MPF descrito aqui um candidato ideal para várias aplicações de absorção de micro-ondas (107).

Os dados da Figura 3.8 apresentam os resultados de MAM baseados em cobalto, na faixa de 2-18 GHz. Tais dados foram obtidos via refletividade direta (Parâmetros S) e medida de absorção convencional.

Onde:

d = espessura da amostra (mm)

f = Frequência (GHz)

RL = Perdas por reflexão (dB)

EAB= largura de banda de absorção efetiva

Neste trabalho, as pesquisas mais recentes apresentadas, estão relacionadas ao desenvolvimento de compósitos à base de Cobalto (Co) como potenciais MAMs. Visto que, quando o cobalto é usado sozinho como MAM, geralmente apresenta baixo desempenho de absorção, o que pode ser atribuído ao seu menor desempenho eletromagnético e perda de corrente parasita (108).

MAM	Massa%	d (mm)	RL (dB)	f (GHz)	EAB
Nanopartículas microporosas Co@CoO	50	1.3	-90.2	14.0	7.2
SiC dopada com cobalto e resina epóxi	60	2.0	-38.7	15.1	7.1
Nanofolha de carbono grafitico poroso 2D Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50	1.5	-50.0	4.0	4.2
Composto de carboneto de titânio 2D (Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> ) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	2.18	-50.96	12.24	4.0
Flor 3D com Co/CoO em resina epóxi	50	2.3	-32.3	11.4	3.4
Carbono / cobalto poroso modificado	50	2.00	-50.0	7.2	5.8
Carbono mesoporoso ordenado de nitrogênio	60	2.0	-42.7	10.8	3.0
Carbono poroso modificado / Co	30	2.8	-52.6	8.56	3.5
MoS <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	2.00	-43.56	6.96	4.76
C(OH) <sub>2</sub> _Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /grafeno	50	1.92	-56.9	9.3	5.9
Compósito Co/RGO/Co	45	2.00	-61.0	11.1	4.0
C(OH) <sub>2</sub> _Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Nanotubo de carbono de paredes múltiplas	30	2.03	-55.8	20.56	2.16
C(OH) <sub>2</sub> _Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Negro de Fumo	30	4.60	-37.1	4.96	1.36
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Nanotubo de paredes múltiplas/Grafeno	30	1.74	-19.6	13.92	1.28
CuO/Co/CF Compósito de liga metálica e filme multicamada	30	2.00	-42.56	10.75	7.00

Figura 3.8 – Estudos recentes de MAM a base de cobalto

Fonte – Adaptado de Yusuf et al.(108)

Uma maneira de otimizar a produção de um MAM à base de Co para melhor absorção da radiação eletromagnética é ajustar sua forma para a correspondência de impedância. Outra estratégia amplamente utilizada é incorporar cobalto e outros materiais, que se beneficiam da sinergia de outros componentes e do comportamento de dissipação correspondente, que por sua vez contribui muito para a produção do MAM (108).

Enormes esforços foram feitos para produzir materiais compostos heterogêneos à base de cobalto com vários materiais magnéticos, semicondutores, polímeros condutores, materiais à base de carbono e absorvedores de múltiplos componentes, como NPs de cobalto contendo componentes ternários. De acordo com relatos acima, esses absorvedores à base de cobalto multicomponentes têm uma variedade de mecanismos de perda, incluindo: polarização de interface, múltiplas reflexões e espalhamento de micro-ondas e perda de condução, que são propícios para a melhor absorção de ondas eletromagnéticas (108).

O método de síntese desses absorventes pode ser ampliado e controlado para atender aos requisitos de MAM ideal em uso real. Os MAMs porosos baseados em Co têm excelente capacidade de absorção de micro-ondas porque podem capturar a radiação e dissipá-la em sua microestrutura. Os pesquisadores sugerem dedicação na fabricação de absorvedores à base de cobalto, que podem exercer excelente desempenho em condições adversas e podem ser usados por muito tempo. Os materiais de carbono (como CNT e absorvedores de grafeno) têm boas características de perda dielétrica, grandes áreas de superfície, resistência à corrosão e peso leve (108).

### 3.6 Ferromagnetismo no Grafeno e seus Derivados

A compreensão de ímãs moleculares abrange o estudo do ferromagnetismo de materiais puros à base de carbono, que possui muitas aplicações. Embora ainda não se tenha uma bibliografia consolidada, alguns trabalhos teóricos sugerem que materiais a base de grafeno, podem mostrar ferromagnetismo devido à existência de vários defeitos em sua estrutura, como as unidades de possível acoplamento ordenado de longo alcance (109).

Ímãs orgânicos são fundamentalmente e tecnologicamente importantes e são estudados há alguns anos (110). No entanto, o ferromagnetismo em materiais orgânicos é geralmente observado apenas em temperaturas muito baixas, (111) (112), e os relatos sobre a existência do magnetismo intrínseco ocorre em materiais a base de carbono puro (113). O fulereno foi o material que alavancou a compreensão de possível existência de ferromagnetismo em materiais a base de carbono (114). Uma forma esponjosa e ultraleve de carbono com um ferromagnetismo forte, mas temporário também foi relatado em 2003 (115).

Pesquisadores relataram que amostras de grafeno quando bombardeadas com prótons apresentaram ferrimagnetismo com um ordenamento magnético estável à temperatura ambiente (116). Seus resultados forneceram uma possível resposta à origem do ferromagnetismo em outras estruturas baseadas no carbono, que não está correlacionado com as impurezas magnéticas. Esse tipo de comportamento magnético pode ser atribuído à variação do magnetismo dos elétrons em vez da interação entre os spins da molécula. Outros estudos teóricos também sugeriram a existência de um possível ferromagnetismo para materiais à base de carbono, mesmo à temperatura ambiente (117).

Pesquisas concluíram que o ferromagnetismo poderia existir em função dos vários defeitos na estrutura do grafeno, tais como vacância, defeitos de topografia e adsorção química de hidrogênio com a existência de níveis de energia de Fermi oriundos da interação elétron-elétron (118). O plano basal do grafeno tende a se polarizar, levando a um alinhamento ferromagnético dos elétrons que ocupam os estágios dos níveis de energia de Fermi (118). Esses materiais, com estruturas moleculares 2D, são bastantes estáveis em

condições ambientais apresentando propriedades eletrônicas e optoeletrônicas interessantes. Além disso, foi mostrado teoricamente que a estrutura tipo zigue-zague de grafeno pode apresentar ferromagnetismo estável à temperatura ambiente em função do ordenamento dos spins, com um gap de energia de 0,3-0,5 eV no nível de Fermi (118).

Outro trabalho, Rao et al.(119) apresentou condição de ferromagnetismo para o rGO obtido em altas temperaturas a partir do óxido de grafeno (GO) preparado a partir do método de Hummers. Nesse caso, as amostras rGO exibiram forte ferromagnetismo a temperatura ambiente, com magnetização de saturação de 0,24 emu/g. O ferromagnetismo mantém-se praticamente inalterado abaixo de 288°C e diminui com o aumento da temperatura, e desaparece em temperaturas acima de 323°C. O forte ferromagnetismo é atribuído à estrutura gráfitica preservada quando GO é reduzido a rGO. A RM é devida ao espalhamento dependente de spin dos defeitos (119).

Como discutido anteriormente, a espectroscopia Raman é uma ferramenta essencial para caracterizar materiais carbonosos com estruturas ordenadas e desordenadas (119). A Figura 3.9 mostra os espectros típicos de Raman das amostras w-rGO e s-rGO. O espectro raman do w-rGO (a) mostra a banda D em  $1366\text{ cm}^{-1}$  proeminente dos fônons dos defeitos da estrutura e banda G a  $1594\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao espalhamento de primeira ordem da simetria do modo  $E_{2g}$ . o Espectro Raman de s-rGO (b) contém tanto a banda D como G (a  $1349$  e  $1591\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), mas com uma diminuição da razão de intensidade D / G (1,1) em relação ao w-rGO (1.6). Maior relação D / G em w-rGO sugere que ele tenha melhor estrutura gráfitica comparada a s-rGO. A origem da banda D é atribuída à formação de defeitos e desordem como a presença de heteroátomos no plano, limite de grãos, cadeia alifática. A banda D em amostras de rGO sugere uma grande quantidade de defeitos, o que é favorável para a ocorrência de ferromagnetismo, embora nem todos os tipos de defeitos produzam ferromagnetismo.

### 3.7 Produção de Tintas

O desenvolvimento e aplicação de tinta é muito antiga. Em tempos primitivos, o método de obtenção da cor era obviamente muito rudimentar. A pintura corporal foi uma das primeiras formas de aplicação de tintas. Os precursores, inicialmente, utilizados eram materiais naturais (como argila, extratos vegetais, carvão ou argila suspensos na água) a fim de gravar as atividades recorrentes e diárias. Sendo assim, o uso das tintas tinha como objetivo a comunicação, registro da cultura, simbologia, expressão artística e instruções e rotinas de atividades diárias (120).

Devido aos avanços ocorridos recentes, chegou-se a metodologias mais eficientes de obtenção de recobrimentos superficiais. O recobrimento superficial dos produtos industriais são fundamentais para a. Tais condições são observados na madeira e no metal, quando

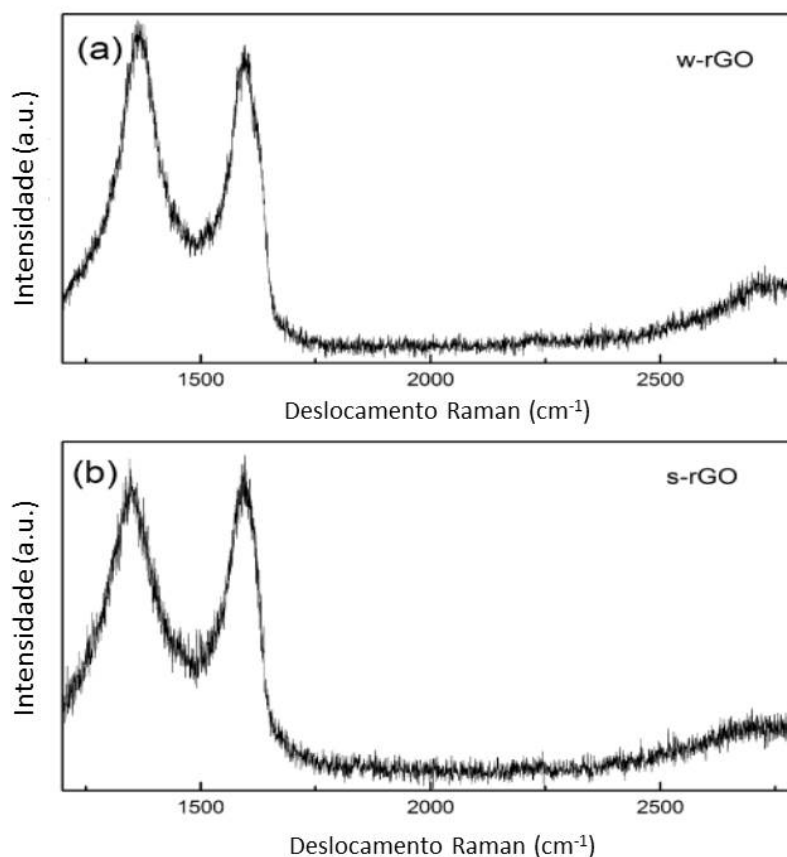


Figura 3.9 – Espectros Raman de (a) w-rGO e (b) s-rGO

Fonte – Adaptado de Rao et al.(119)

não recobertos ficam expostos à deterioração, principalmente em ambientes mais severos. Além de proteger, as tintas carregam a importância do efeito estético. Desta forma, a pintura industrial pode ser definida como um conjunto de operações que visa a aplicação de um revestimento de determinada viscosidade de um material, que endurece com o tempo e é formado por um ou mais componentes (121).

Uma importante etapa é a aplicação da tinta, pois tem grande influência no desempenho dos revestimentos. Sendo assim, a escolha do método de aplicação apropriado depende dos parâmetros envolvidos na especificação (122).

Para a escolha do método de aplicação é importante considerar alguns aspectos: tipo de tinta, espessura desejada, local de aplicação, técnica operacional, custo e meio ambiente.

Para tintas comerciais, vale destacar que a metodologia de aplicação é devidamente estabelecida pelo fabricante da tinta, que conhece as limitações e vantagens de cada processo de seu produto (122). Existem diversas formas de aplicação de tintas, dentre elas (trincha, rolo, spray, imersão e pintura eletrostática) (121).

Tintas, no geral, possuem em sua composição principalmente o aglomerante da tinta, os pigmentos e o solvente. Como conituintes, têm-se os secantes, dispersantes, plastificantes, catalizadores entre outros (123).

### 3.8 Tintas à Base de Epóxi

Para uma gama de aplicações de tintas, a utilização da resina epóxi tem sido relevante quando comparada às demais resinas sintéticas, visto que, apresenta boa resistência, boa adesão com diferentes substratos, boa estabilidade dimensional e excelente resistência química. Estas propriedades são fundamentais (124) (125). As resinas epóxi foram produzidas inicialmente em 1930 por Pierre Castan e por Sylvian Greenlee. Os produtos chegaram ao mercado na década de 40, com o surgimento dos adesivos epóxi. A aplicação em tintas aconteceu na mesma época, e desde então as tintas epóxi tem se tornado uma das mais importantes famílias de revestimentos (125).

### 3.9 Tintas Absorvedoras de Micro-ondas

MAMs formados de materiais dielétricos e/ou magnéticos, quando processados de forma adequado, promovem altas perdas por reflexão. Esses materiais são aplicados nos setores de telefonia, transmissão e recepção de sinais, setor militar e industrial (126). Os pesquisadores utilizaram caracterização via medidas de refletividade, para as tintas processadas com negro de fumo e ferritas de NiZn e MnZn, para aplicação na banda X. Estes materiais apresentaram atenuação de aproximadamente -32,2 dB em 8,1 GHz Para que o material atinja máxima absorção ele deve conter negro de fumo e ferrita MnZn (126).

A produção de tintas para aplicação como MAM vêm ganhando destaque. Pesquisadores desenvolveram um novo tipo de recobrimento para absorção de micro-ondas flexível, com carácter de absorção de banda larga, que é feita de um padrão resistivo jateado em uma almofada dielétrica apoiada em uma superfície condutora (127). Os resultados mostram que a seleção apropriada do formato e da resistência da folha permite que o espectro de absorção seja satisfatório, o que é muito competitivo em relação a soluções alternativas. material foi produzido na forma de tintas na presença de grafeno, que pode atingir a resistência de folha esperada, além de ter boa reprodutibilidade, o que foi confirmado por medidas usando método de 4 pontas, em que os resultados apontam para uma resistividade de 30ohms/square, e analisador vetorial de rede levando em consideração os parâmetros S para resultados de refletividade de -41,8 dB a 13,8GHz (127).

Um grupo de pesquisa, Joseph, Varghese e Sebastian(128), desenvolveu um MAM na forma de tintas à base de nanofibras de polianilina curada a temperatura ambiente.

A nanofibra de polianilina e o compósito de nanofibra de polianilina-grafite de 1 mm de espessura exibem eficácia de blindagem EMI média de 74 e 87 dB, respectivamente, na faixa de frequência de 8,2-18 GHz, que corresponde a cerca de 100% da atenuação eletromagnética. Camada à base de nanofibras de polianilina com espessura de 50  $\mu\text{m}$  mostrou uma eficácia de blindagem EMI acima de 13 dB. O compósito preparado tem como base o grafite incorporado a nanofibras de polianilina que apresentou efetividade de blindagem de cerca de 17 dB que irá prevenir 98% da radiação eletromagnética na faixa de frequência de micro-ondas. O mecanismo de blindagem dominante de materiais baseados em nanofibras de polianilina é a absorção. Os padrões impressos em tela com base em nanofibras de polianilina exibem tempo de cura mais rápido, juntamente com excelentes propriedades de blindagem eletromagnética (128).

Em outro trabalho, foi desenvolvido um projeto de criação de um absorvedor de micro-ondas multicamadas usando tinta resistiva (129). O absorvedor proposto é construído usando camadas de superfície resistivas, onde cada camada inclui um arranjo periódico de padrões resistivos impressos em placas de baixo custo usando tinta resistiva. Devido à natureza multicamadas, o absorvedor proposto tem absorção de banda larga cobrindo todas as bandas S, C, X e Ku sob incidência normal na faixa de frequência de 2,00 GHz a 18,50 GHz. Comparado com o absorvedor mais avançado, a espessura mínima é  $0,082\lambda_L$  (na frequência de operação mais baixa da banda de absorção (129)). O recobrimento proposto apresenta refletividade de -37,4 dB na frequência de 4,1 GHz ((129)).

A tecnologia de impressão a jato é uma das tecnologias de impressão mais promissora, que pode fabricar metamateriais absorvedores de micro-ondas (130). Pesquisadores fabricaram tintas à base de água e tecnologia de impressão a jato de tinta para propor uma estrutura de um material absorvedor de micro-ondas. A estrutura do MAM impresso é flexível e inclui uma célula de prata impressa a jato de tinta, uma camada dielétrica e uma placa de prata impressa a jato de tinta formada sob o substrato.

O princípio de funcionamento da célula unitária do MAM e sua simulação de parâmetros são avaliados. O desempenho como MAM foi avaliado, o que está de acordo com os resultados obtidos (130). A reação de duas tintas reativas à base de água, o agente redutor (ascorbato de sódio) e as soluções de sal metálico (nitrito de prata), podem formar nanopartículas de prata quimicamente depositadas no substrato. As tintas reativas foram apresentadas como um substituto confiável e de baixo custo para as tintas contendo nanopartículas de prata e outros metais para a fabricação de absorvedores de micro-ondas. O MAM foi impresso em papel, como substrato, proporcionando absorção níveis superiores a 99% na faixa de frequência de 6,81 – 6,84 GHz. A condutividade do jato de tinta a camada de prata depositada formada no substrato era de apenas um centésimo do volume de prata resultando em poder de absorção adequado. Os dados de absorção medidos para as estruturas de MAM em experimento estão de acordo com os resultados obtidos na



simulação de software.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a fabricação do compósito, o trabalho foi dividido em duas etapas principais: produção do óxido de grafeno (GO) e produção do compósito  $CoFe_2O_4/rGO$ . As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas, bem como as dispersões de grafeno e os compósitos produzidos.

### 4.1 Produção do GO

O método utilizado para produção do GO foi o de esfoliação em fase líquida, em função do baixo custo e maior volume, quando comparado a outras técnicas de produção.

A Tabela 4.1 apresenta os materiais usados e suas quantidades em peso e volume.

Tabela 4.1 – Materiais usados para a produção do GO

Material	Quantidade	Ajuste
Etapa de intercalação		
Grafite	10g	-
NaNO <sub>3</sub>	7,6 g	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	338 mL	para 95%, usar 348,7 mL
Etapa de Oxidação		
KMnO <sub>4</sub>	49,5 g	12 x 4,125 g a cada 10 min
Etapa de Esfoliação		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 5%	<b>61,7 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1148,3 mL de DI</b>	<b>63,7 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1146,3 mL de DI (utilizado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95%)</b>
Término da Oxidação		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 volumes	33 g	<b>30 volumes - 9% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%</b>
Continuação da Etapa de Esfoliação/ Início da Etapa de Lavagem		
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 3% (98%) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0,5% (30%)</b>	<b>30,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16,6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 952.8 mL DI</b>	<b>31,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 95% 116,6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (951,8 mL DI)</b>

A produção do óxido de grafeno compreendeu as etapas de intercalação, oxidação, esfoliação, término da oxidação, lavagem, filtragem e homogeneização, como observados na Figura 4.1.

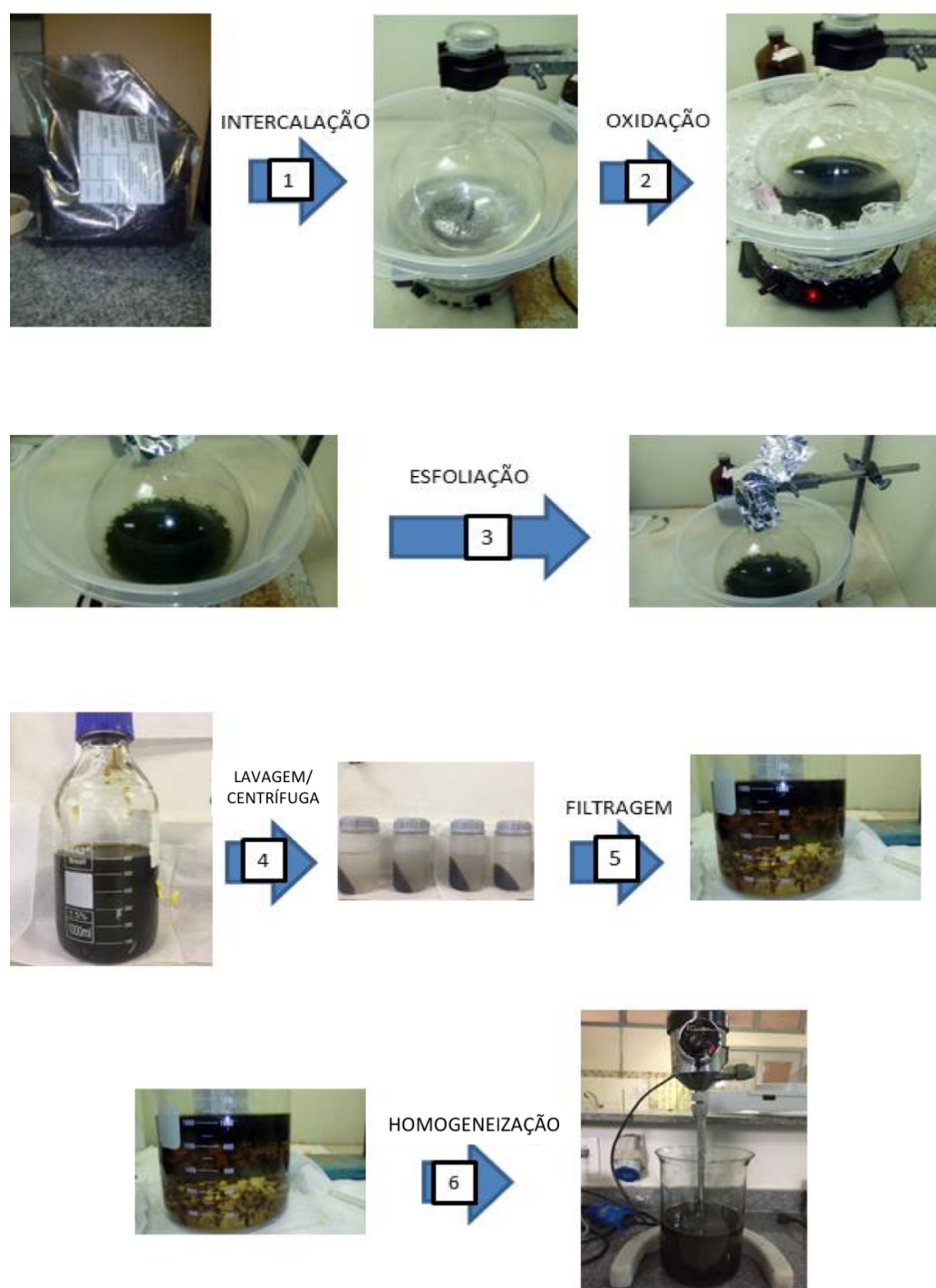


Figura 4.1 – Estrutura do óxido de grafeno

Na Figura 4.1 são apresentadas as etapas de síntese do GO de acordo com a Tabela 4.1. Vale destacar que a etapa de término da oxidação ocorre entre as etapas 3 (esfoliação) e 4 (lavagem).

Na etapa de intercalação 10 g de grafite, 7,6 g  $NaNO_3$  e 338 mL são adicionados à mistura. Os reagentes foram mantidos sob agitação magnética por 2 h; ao final desta

etapa a mistura apresentou coloração amarelada.

Em seguida, a etapa de oxidação foi iniciada com a introdução de 49,5 g de  $KMnO_4$  sob banho de gelo, por se tratar de uma reação exotérmica. A adição de  $KMnO_4$  foi realizada de 10 em 10 minutos por doze vezes, compreendendo o período de 2 h. Após o término das adições de  $KMnO_4$ , a etapa de oxidação foi mantida por 7 dias.

Ao final dos 7 dias foi dada continuidade à síntese do GO com a etapa de esfoliação. Nessa etapa foram adicionados 63,7 mL de  $H_2SO_4$  diluídos em 1146,3 mL de água deionizada. Essa solução foi adicionada paulatinamente por 1 h, sendo a mistura mantida sob agitação por 3 h. Posteriormente foram adicionados 33 g de  $H_2O_2$ , que marca o término da etapa de oxidação.

Em seguida a mistura foi lavada utilizando uma solução contendo 31,6 mL de  $H_2SO_4$ , 16,6 mL de  $H_2O_2$  e 951,8 mL de água deionizada, mantendo a mistura sob agitação durante 12 h. O volume obtido foi centrifugado com velocidade de 9300 rpm e o sobrenadante foi descartado, restando apenas a mistura viscosa. Durante o processo de centrifugação foi adicionada uma solução contendo  $H_2O_2$  e  $H_2SO_4$ , sendo que o processo de centrifugação foi repetido quinze vezes. Ao final da etapa de lavagem o tempo foi ampliado para facilitar a sedimentação do fluido viscoso. Para finalizar essa etapa, foram realizadas mais sete lavagens apenas com água deionizada.

As etapas de filtragem e homogeneização configuraram o fim da produção do GO. A filtragem foi realizada utilizando funil de Büchner, kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica (silk screen) de 100 mesh, a fim de eliminar as partículas de grafite não oxidadas. Por fim, a mistura de GO foi homogeneizada sob agitação durante 2 h garantindo a uniformidade do volume final obtido.

## 4.2 Produção do Compósito $CoFe_2O_4/rGO$

Inicialmente, foi escolhido como massa de partida 50 mg de GO, em concentração original de 4,02 mg/mL, o qual foi diluído em água deionizada (ADI), considerando um volume final de 150 mL, para facilitar o processo de homogeneização da mistura e das reações de precipitação a seguir.

O volume da dispersão de GO adicionado para realizar a diluição foi calculado por meio da equação 4.1

$$GO \mapsto 50mg = 4,02mg/mL.V \mapsto V = 12,44mL \text{ (Equação 4.1)}$$

O volume de água adicionada à dispersão foi calculado conforme mostrado a seguir:

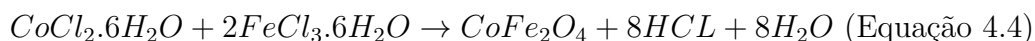
$$ADI \mapsto 150mL - 12,4378mL \mapsto V = 136,56mL \text{ (Equação 4.2)}$$

O volume da dispersão de GO e ADI é então 150 mL:

$GO + H_2O \mapsto 12,4378 + 136,5622 \mapsto 150mL$  de solução (Equação 4.3)

Desse modo, 50,70 mg de  $Co(Cl_2) \cdot 6H_2O$  e 115,16 mg de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  foram adicionados à dispersão de GO, de acordo com o cálculo estequiométrico indicado a partir das equações 4.4 a 4.7, de forma a se ter uma proporção de massa de  $rGO : CoFe_2O_4$  igual a 1:1, ou seja, massa de  $CoFe_2O_4$  igual a 50 mg.

Equação geral da reação para formação da ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ):

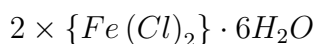


Cálculo das massas molares do cloreto de cobalto e cloreto de ferro:



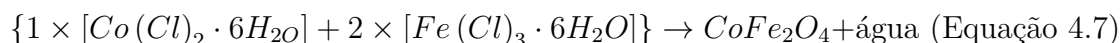
$$1 \times \{58,993 + [2 \times 35,45]\} + 6 \times \{1 \times 2 + [16]\} = 237,893g \text{ (Equação 4.5)}$$

;



$$2 \times \{55,845 + [3 \times 35,45]\} + 6 \times \{1 \times 2 + [16]\} = 540,64g \text{ (Equação 4.6)}$$

;



$$\frac{237,93}{CoCl_2} = \frac{234,619}{50} \rightarrow CoCl_2 = 50,7mg$$

$$\frac{540,64}{FeCl_3} = \frac{234,619}{50} \rightarrow FeCl_3 = 115,16mg$$

A solução foi agitada por 1 h hora. Foi adicionada uma solução aquosa de NaOH 1 M à dispersão até que a solução atingisse pH = 11. A solução foi agitada durante 10 min, seguido de um tratamento hidrotermal de acordo com a Tabela 4.2. O produto resultante, de cor preta, foi lavado com água deionizada, para eliminação dos produtos químicos que não reagiram e se precipitaram na forma  $rGO : CoFe_2O_4$ .

Na Tabela 4.2 observamos os parâmetros de síntese por reação hidrotérmica (SRH) usados para produção do composto híbrido.

Tabela 4.2 – Parâmetros de síntese por reação hidrotérmica in situ

SRH	GO (50 mg)								
	180°			240°			300°		
in situ	1° SRH	2° SRH	3° SRH	4° SRH	5° SRH	6° SRH	7° SRH	8° SRH	9° SRH
Tempo	10h	7h	4h	10h	7h	4h	10h	7h	4h
Produto	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>								

Os produtos obtidos pela SRH foram caracterizados por MEV, MET, DRX, Raman, EDS, RFM, AFM e Perdas por Reflexão.

## 4.3 Caracterização das Amostras

### 4.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização que permite identificar o grafeno a partir das análises das bandas D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), assim como avaliar a quantidade de camadas de grafeno nas amostras produzidas (131).

A preparação das amostras consistiu em pipetar o GO sobre um substrato de vidro, que foi previamente limpo, com posterior secagem em vácuo para análise. Já o nanocompósito foi depositado por spin coating em substrato de silício (Si).

A análise foi realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Foi utilizado o espectrômetro confocal NT-MDT NTEGRA, com comprimento de onda do laser de 473 nm, faixa de varredura entre 198 e  $3326\text{ cm}^{-1}$  e tempo de radiação de 100 s. Além disso, outra análise, de espectroscopia Raman, foi realizada na Universidade Federal do Paraná no equipamento RENISHAW RAMAN IMAGE com um microscópio ótico LAICA acoplado, o comprimento de onda utilizado foi de 532 nm.

### 4.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O Microscópio de Força Atômica (AFM, *atomic force microscopy*) é uma ferramenta de investigação de superfícies em escala nanométrica. Por meio das imagens fornecidas por microscopia de força atômica (AFM) é possível obter dados importantes a respeito da superfície do material, o que a torna um instrumento importante para a caracterização de materiais cuja superfície apresenta estruturas de dimensões nanométricas. As amostras de GO e do nanocompósito foram depositadas por spin coating em um substrato de silício. O equipamento utilizado foi da Park Systems modelo XEI 7, no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME), e o modo utilizado para aquisição da imagem foi do tipo tapping.

### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas da composição química das amostras foram realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV FEG – FEI, Quanta 250), no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (LME-IME). Essas análises permitiram avaliar a dispersão das folhas de GO e a morfologia do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$ . Tanto as amostras de GO quanto do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  foram depositadas por spin coating em substrato de silício.

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite avaliar uma porção menor da amostra, extraíndo informações com maior profundidade e resolução. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é fundamental para caracterização de materiais nanoestruturados, já que permite não só visualizar morfologia como também relações de orientação entre fases e a estrutura cristalina, além de permitir a identificação de defeitos, dentre outras análises. Os resultados foram obtidos no equipamento JEOL modelo JEM 2010 de 300 keV, no LME-IME. As amostras de GO e do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  foram depositadas por *dip coating* em grades de cobre, específicas para MET.

#### 4.3.5 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização que permite a obtenção de diversas informações a respeito do material analisado, como estrutura cristalina, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, densidade de discordâncias e textura, entre outras. A análise consiste em detectar os fótons que emergem da amostra quando ela é submetida a um feixe de raios X. As ondas sofrem interferência construtiva, para certo ângulo de incidência, dão origem a picos de um padrão de difração que contém informações relativas ao material analisado (132).

As amostras foram confinadas em vácuo até a secagem e o pó resultante foi acomodado no porta-amostra do difratômetro. Os dados foram obtidos no equipamento X'Pert Pro da PANalytical, no Laboratório do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), utilizando um tubo com fonte de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), com tensão de 45 kV, corrente de 40 mA e técnica de rotação  $\theta - 2\theta$  acoplados. A varredura em  $2\theta$  foi executada em um intervalo angular de 5 a  $80^\circ$ .

#### 4.3.6 Ressonância Ferromagnética

Na caracterização via Ressonância Ferromagnética a amostra é submetida a um campo magnético estático fornecido por um eletroímã e a uma radiação eletromagnética fornecida por uma vácuola. A medida acontece quando a amostra é posicionada na região de máxima amplitude de intensidade do campo magnético da radiação numa cavidade ressonante. Nessas condições, ela pode absorver energia da onda eletromagnética e as alterações que essa absorção provoca na onda são a origem do sinal detectado experimentalmente, com base no qual são feitos os estudos das características físicas das amostras. As perdas de energia da onda são medidas monitorando a amplitude do seu campo elétrico refletido por meio de um diodo detector.

### 4.3.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)

A Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) é um método analítico usado para caracterizar a estrutura de ligação de átomos com base na interação da radiação infravermelho com a matéria, e mede as frequências da radiação na qual a substância absorve e conduz para a produção de vibrações em moléculas. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de rápida identificação e caracterização de estruturas químicas para obter informações de materiais (133).

A análise foi realizada no LAPIN1 do IMA-UFRJ, através do equipamento espectrômetro Frontier FT-IR/FIR, fabricante Perkin Elmer, com acessório ATR, 60 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3.8 Perdas por Reflexão

As medidas de perdas por reflexão foram realizadas por de sinais com varredura na de faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz. O analisador de redes mede a amplitude do sinal refletido (em um sistema montado para impedir perdas de retorno) e a amplitude do sinal transmitido (em um sistema montado para medir perdas de injeção).

O analisador compara a amplitude dos sinais obtidos para a amostra que está sendo investigada e os sinais refletidos por um metal (considerado um refletor perfeito) e pelo ar (considerado um transmissor perfeito) Etse sistema de medição está disponível no Laboratório de Medidas Eletromagnéticas do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), modelo KEYSIGHT PNA-L N5232A para medidas na faixa de 300 KHz a 20 GHz.

#### 4.3.8.1 Parâmetros S

Devido à necessidade de analisar sistemas que funcionam em altas frequência, foram criados em 1967 os parâmetros S, parâmetros de espalhamento que apresentam como principal vantagem o fato de não necessitarem de conexões em curto-circuito ou em circuito aberto para serem determinados, possibilitando medidas precisas em altas frequências (134).

Os parâmetros S representam a radiação eletromagnética refletida e transmitida pelo material. Esses parâmetros podem ser determinados por equipamentos que realizam análises de sinais eletromagnéticos (analisadores de espectro, redes escalar e analisador de redes vetorial). Sendo assim, os parâmetros S são determinados por meio de um cálculo matemático matricial que contém informações sobre as propriedades de espalhamento das ondas eletromagnéticas que são:

S11 e S22 - Onda Refletida

S12 e S21 - Onda Transmitida



A partir dos sinais medidos é possível calcular os parâmetros de reflexão ( $S_{11}$ ) e transmissão ( $S_{21}$ ), de acordo com as equações 4.8 e 4.9. Tornando possível calcular os coeficientes de reflexão e transmissão.

$$|S_{11}| = \left| \frac{\text{Refletida}_1}{\text{Incidente}_1} \right| = R \text{ (Reflexão) (Equação 4.8)}$$

$$|S_{21}| = \left| \frac{\text{Transmitida}_2}{\text{Incidente}_1} \right| = T \text{ (Transmissão) (Equação 4.9)}$$

Toda a compreensão abordada pode ser observada no esquema da Figura 4.2, que esclarece a dinâmica do equipamento KEYSIGHT PNA-L N5232A para medidas na faixa de 300 KHz a 20 GHz do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

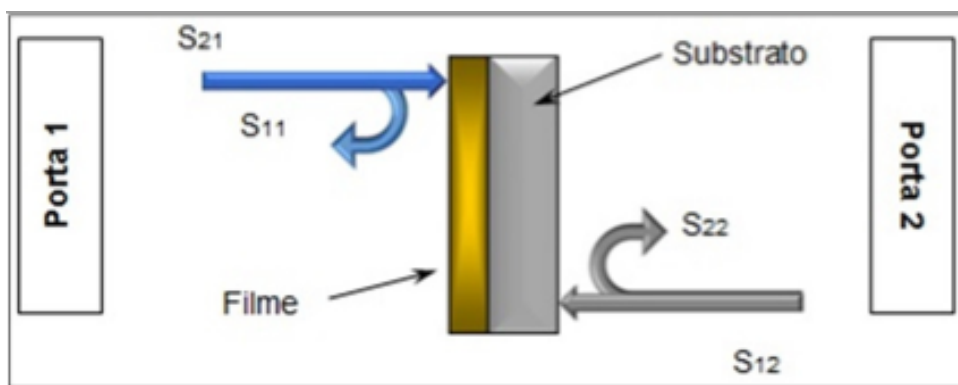


Figura 4.2 – Ilustração do guia de Ondas

Fonte – Adaptado de Silva e Ferreira(135)

#### 4.3.8.2 Calibração do Guia de Ondas

A calibração do sistema tem importância fundamental nas medidas, evitando possíveis erros de funcionamento do equipamento. Dessa forma, a calibração segue algumas etapas.

A calibração completa de ambas as portas completas ( $S_{11}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{12}$  e  $S_{22}$ ). Na calibração completa das duas portas são corrigidos alguns erros, como: reflexão, carga, transmissão. Nesta metodologia são calibradas ambas as portas do equipamento (porta 1 e porta 2), conforme a Figura 4.2, analisando-se a reflexão e a transmissão da porta 1 para a porta 2 e vice-versa. Em seguida é realizada a calibração somente da porta 1 ( $S_{11}$ ) e somente da porta 2 ( $S_{22}$ ) com o uso de uma placa metálica que reflete 100% da radiação. Vale destacar que as calibrações para as caracterizações das tintas foram feitas com o isopor, a fim de descontar qualquer influência do substrato na medida.

## 4.4 Preparação das Amostras

Para preparação das amostras, depositadas por spin coater (POLOS modelo SPIN 150i, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, os seguintes parâmetros foram

utilizados: 3000 rpm de rotação, 300 rpm/s de aceleração e tempo 1 min. Os substratos de vidro foram submetidos ao procedimento de limpeza que podem ser resumido como se segue:

1. retirada de gordura com um tecido umedecido com éter de petróleo;
2. imersão em uma solução aquecida constituída de água deionizada e sabão neutro;
3. retirada do sabão por meio da agitação ultrassônica durante 15 minutos;
4. imersão em água deionizada aquecida tantas vezes quanto necessária para a retirada do sabão remanescente;
5. secagem em estufa.

Os substratos de silício foram submetidos aos procedimentos de limpeza que podem ser resumidas como se segue:

1. imersão em uma solução constituída de água deionizada e sabão neutro sob agitação ultrassônica durante 10 min;
2. imersão em solução constituída de acetona sob agitação ultrassônica durante 20 min;
3. lavagem das amostras com água deionizada;
4. secagem dos substratos em estufa a 60 °C;
5. imersão em solução constituída por água, hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio com proporção em ml de 5:1:1;
6. Secagem em placa quente a 80°C por 10 min.

#### 4.4.1 Preparação das Tintas

As tintas à base de  $CoFe_2O_4/rGO$  e resina epóxi foram preparadas seguindo o procedimento abaixo:

**Passo 1:** secagem em vácuo da suspensão obtida na descrição da seção 4.2;

**Passo 2:** solubilizar 24 g de resina epóxi em 7 mL do solvente NMP sob agitação mecânica por 1 h;

**Passo 3:** misturar o produto seco com a resina solubilizada por meio de agitação mecânica durante 2 h.

O aspecto final da mistura pode ser observado na Figura 4.3, sugerindo que houve solubilização satisfatória livre de aglomerados.

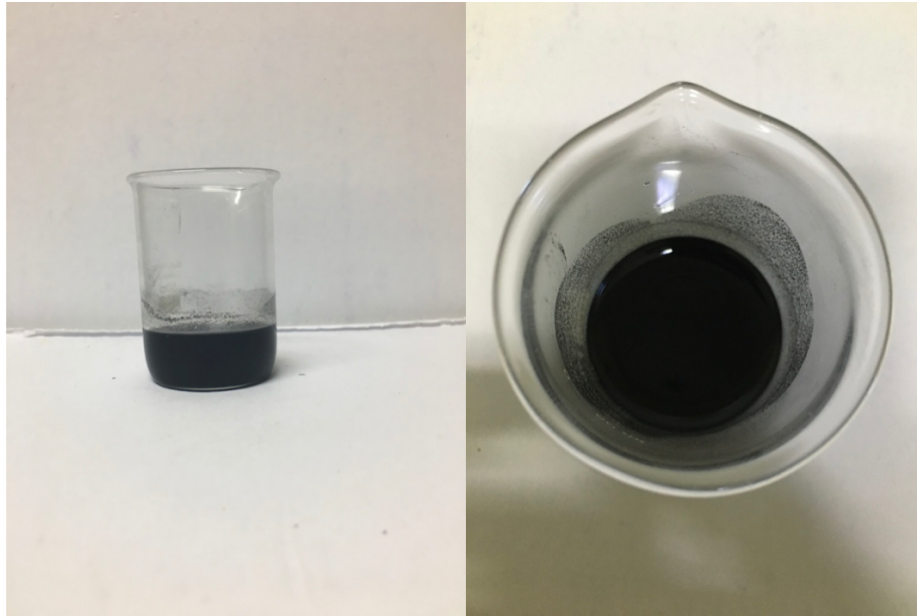


Figura 4.3 – Tinta à base de  $CoFe_2O_4/rGO$  e resina epóxi.

#### 4.4.2 Dip Coating

A obtenção de camadas a partir de suspensões em fase líquida apresenta diferentes vantagens sobre outras rotas de recobrimento: (i) diferentes precursores; (ii) materiais com diferentes estruturas podem recobrir substratos variados com diferentes dimensões; e (iii) os equipamentos utilizados para deposição são mais simples e baratos que os similares para a deposição a partir de precursores gasosos, quando comparado ao processo de CVD, por exemplo.

Uma das técnicas utilizadas para o recobrimento de superfícies a partir de suspensão em fase líquida é a técnica de dip coating, cuja metodologia baseia-se na imersão perpendicular do substrato dentro da solução contendo a suspensão e depois retirá-lo desta. O processo de imersão e emersão do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir um recobrimento uniforme. Além disso, o tempo de permanência do substrato na solução também é um fator importante a ser controlado. Contudo, para que a deposição resulte em um recobrimento de qualidade, é importante a utilização de um equipamento que condicione a imersão e emersão do substrato de maneira controlada e estável.

Sendo assim, o método de deposição via dip coating pode ser dividido em algumas etapas:

- imersão do substrato na dispersão com velocidade controlada;
- tempo de imersão;
- emersão do substrato com velocidade controlada para determinação da espessura;

- drenagem do volume em excesso;
- formação do recobrimento contínuo.

Apesar de sua aparência simples, o processo de revestimento por imersão envolve uma interação complexa e muitos fatores adversos: a viscosidade no líquido de arraste no substrato em movimento, força da gravidade no recobrimento úmido, tensão superficial no menisco de forma côncava, tensão superficial gradiente ao longo da altura do recobrimento devido aos efeitos de secagem, à pressão de desconexão (ou junção), importante para filmes com espessura menor que 1 mm e outros (136).

A deposição da tinta, preparada de acordo com a seção 4.4.1, por dip coating foi realizada manualmente em substratos de isopor com dimensões de 23 mm x 10 mm x 10 mm. Uma camada foi obtida, com tempo de imersão e emersão de 30 s, tempo de permanência na solução de 15 s. As espessuras foram determinadas por meio de um degrau (área recoberta vs área descoberta) formado ao se colar fitas adesivas em uma das extremidades do substrato, como mostra a Figura 4.4.

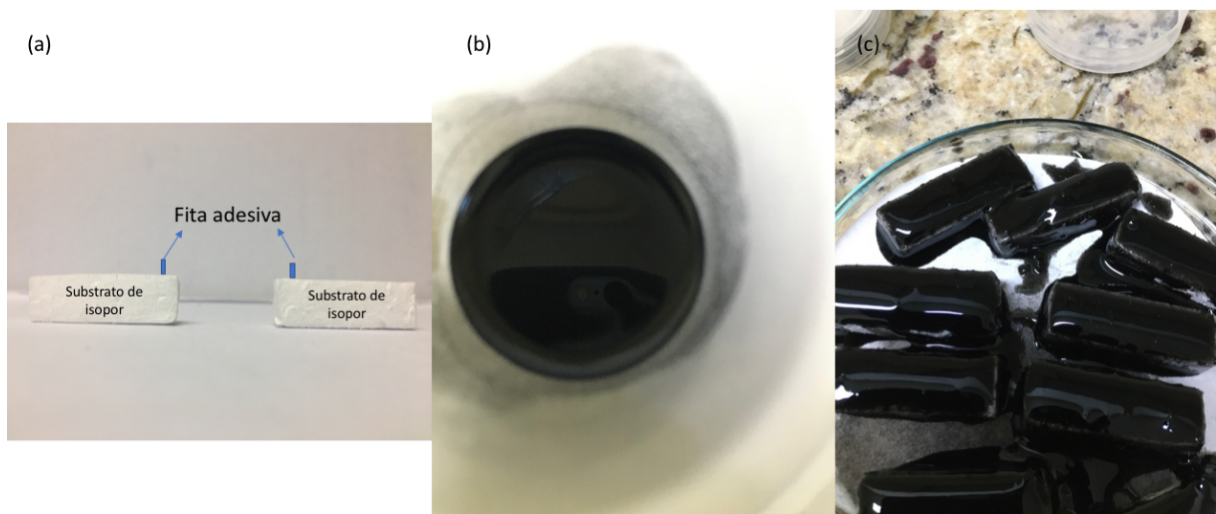


Figura 4.4 – (a) Substrato de isopor; (b) tinta  $CoFe_2O_4/rGO$  + resina epóxi; (c) substratos recobertos via dip coating

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espectroscopia Raman

#### 5.1.1 GO

O GO produzido pelo método Hummers modificado apresentou o espectro Raman mostrado na Figura 5.1.

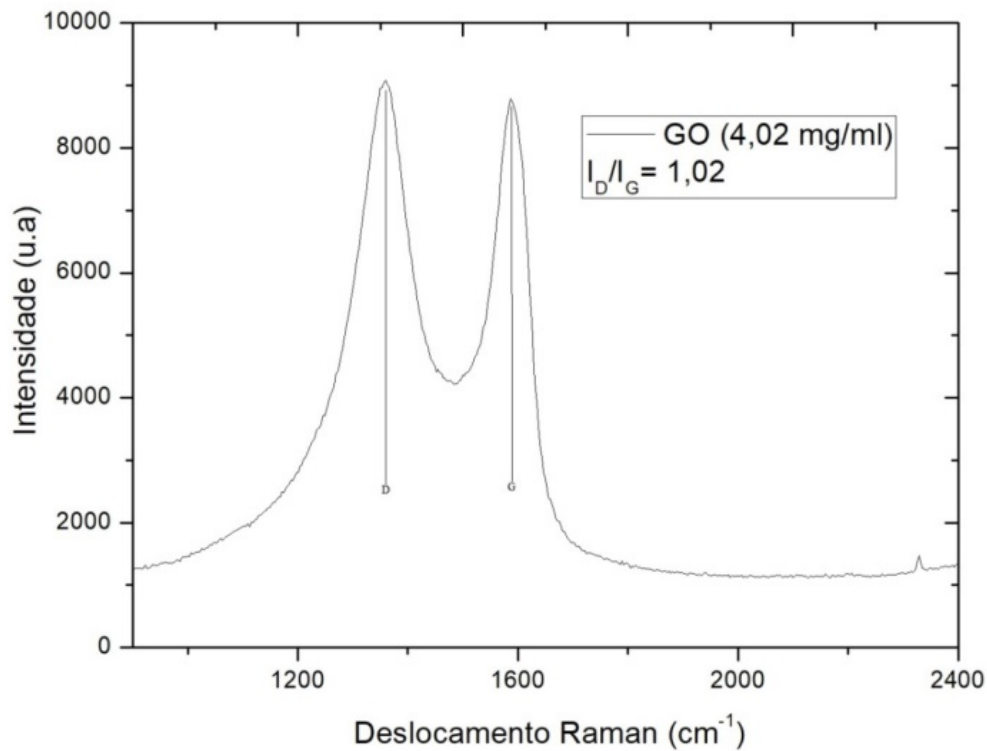


Figura 5.1 – Espectro Raman da amostra de GO.

O espectro Raman apresenta as bandas D e G, características do GO, em aproximadamente  $1351\text{ cm}^{-1}$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$ . É possível inferir que o GO apresenta uma grande quantidade de defeitos provenientes dos grupos funcionais presentes no plano basal, sugerido pela elevada intensidade da banda D, de defeitos, sendo a relação de intensidade  $I_D/I_G$  de 1,02.

A característica principal nos espectros Raman de materiais à base de grafeno são as bandas G (que corresponde a fônons de simetria  $E_{2g}$ ), D (que corresponde aos modos de vibração coletivos dos anéis dentro da rede do grafeno) e 2D (que corresponde a um

processo de segunda ordem). Qualquer mudança levando em consideração a forma, posição e intensidades relativas justificam a evolução estrutural e propriedades eletrônicas (137).

A banda D geralmente é encontrada na faixa de 1330-1355  $\text{cm}^{-1}$  e a banda G em torno de 1580  $\text{cm}^{-1}$ . A banda D é conhecida como banda de desordem ou defeito, podendo representar átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de átomos com hibridização  $sp^2$  (configurações de borda para o grafeno).

A banda G é conhecida como a banda do grafite ou banda tangencial e refere-se aos átomos de carbonos com hibridização  $sp^2$  na configuração planar (138). A banda 2D encontrada em torno de 2700  $\text{cm}^{-1}$  é a banda significativamente utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno (137).

É o pico mais intenso para espectros Raman de grafeno, além de possuir largura de meia altura (FWHM) próxima de 30  $\text{cm}^{-1}$ . Ela é de forma simétrica e resulta do espalhamento de um elétron por dois fônons (138). Essa banda é muito importante para caracterizar e distinguir os diferentes tipos de grafeno em termos de número de camadas e tipos de empilhamento (138) (139).

Para as amostras caracterizadas é possível associar os resultados de Raman com os de AFM, que serão apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10. Nas imagens de AFM pode-se estimar o empilhamento das folhas de GO entre 0,8 e 2,7 nm, como mostrado na seção 5.4, sugerindo estruturas entre 1 e 4 camadas, corroborando o aparecimento da banda 2D no compósito do espectro Raman da Figura 5.1. A relação  $I_D/I_G$  entre as intensidades das bandas D e G permite fazer uma estimativa da desordem ou defeitos da estrutura (139).

### 5.1.2 Compósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO

Para o nanocompósito produzido têm-se como resultado os espectros Raman apresentados na Figura 5.2.

A Figura 5.2 apresenta o espectro Raman do nanocompósito, em que as bandas D, G, 2D1 e 2D2 são observadas em cerca de 1377, 1632, 2749 e 2894  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. A banda G a 1632  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração dos átomos  $sp^2$  ligados em uma rede hexagonal bidimensional, enquanto a banda D a 1377  $\text{cm}^{-1}$  está associada aos átomos de carbono nas bordas da camada ou com hibridização  $sp^3$ . Nota-se que a relação de intensidade  $I_D/I_G$  varia de acordo com o aumento da temperatura e do tempo de síntese como mostra a TAB 5.1.

O aumento da temperatura faz com que a relação de intensidade  $I_D/I_G$  diminua. Isto pode ser resultado da diminuição do número de defeitos e aumento da quantidade dos domínios  $sp^2$ , associado a redução, com conseqüente diminuição de domínios  $ssp^3$ . Já a variação do tempo de síntese não apresentou significância na relação da intensidade  $I_D/I_G$ .

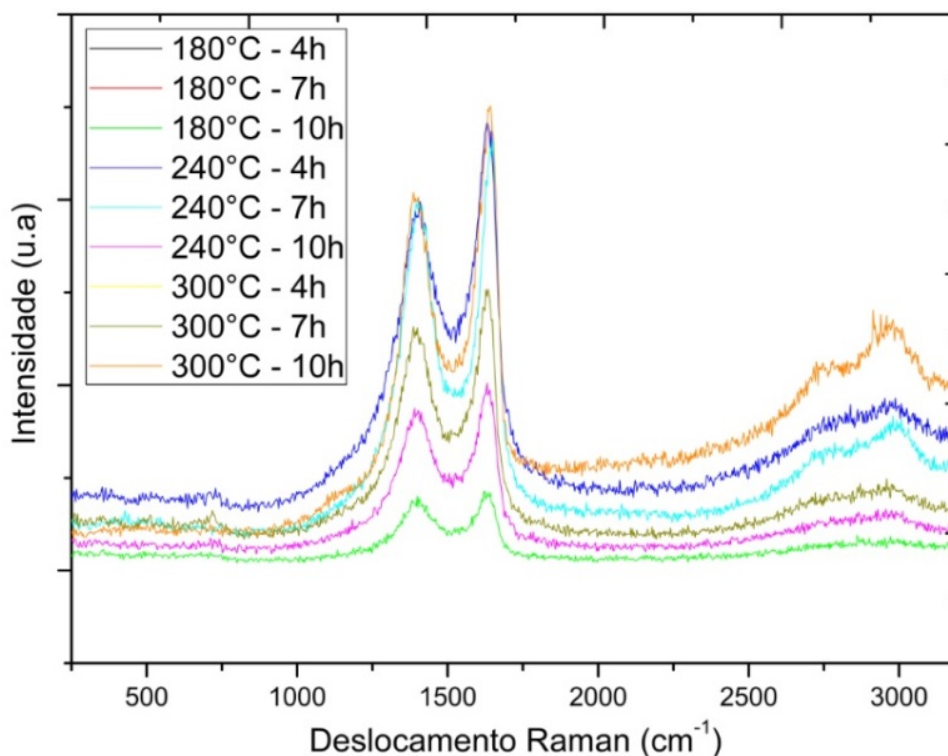


Figura 5.2 – Espectros Raman das amostras do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/rGO$ , com diferentes temperaturas e tempos de tratamento hidrotérmico.

Tabela 5.1 – Dados da relação de Intensidade em função do tempo e temperatura do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$

Temperatura (°C)	Tempo (h)	ID/IG	ID/IG médio
180	4	0,993	0,974
180	7	0,962	
180	10	0,968	
240	4	0,933	0,936
240	7	0,929	
240	10	0,946	
300	4	0,851	0,863
300	7	0,857	
300	10	0,881	

Comparando o gráfico da Figura 5.1 com a Figura 5.2 é possível perceber a diminuição abrupta da banda D e um aumento significativo da banda G, o que comprova a redução do GO para rGO, visto que a diminuição da banda D ocorre mediante a diminuição do número de defeitos no GO quando este é reduzido a rGO. O rGO apresenta menor número de defeitos estruturais, constatando um comportamento que se aproxima ao do grafeno puro.

A imagem da FIG 5.3 apresenta a espectroscopia Raman realizada sob a condição do laser 532 nm, faixa de varredura entre 30 e 3326  $cm^{-1}$  e tempo de radiação de 100 s, o

que permitiu observar a ferrita de cobalto junto com o óxido de grafeno reduzido e assim, confirmar a produção do compósito.

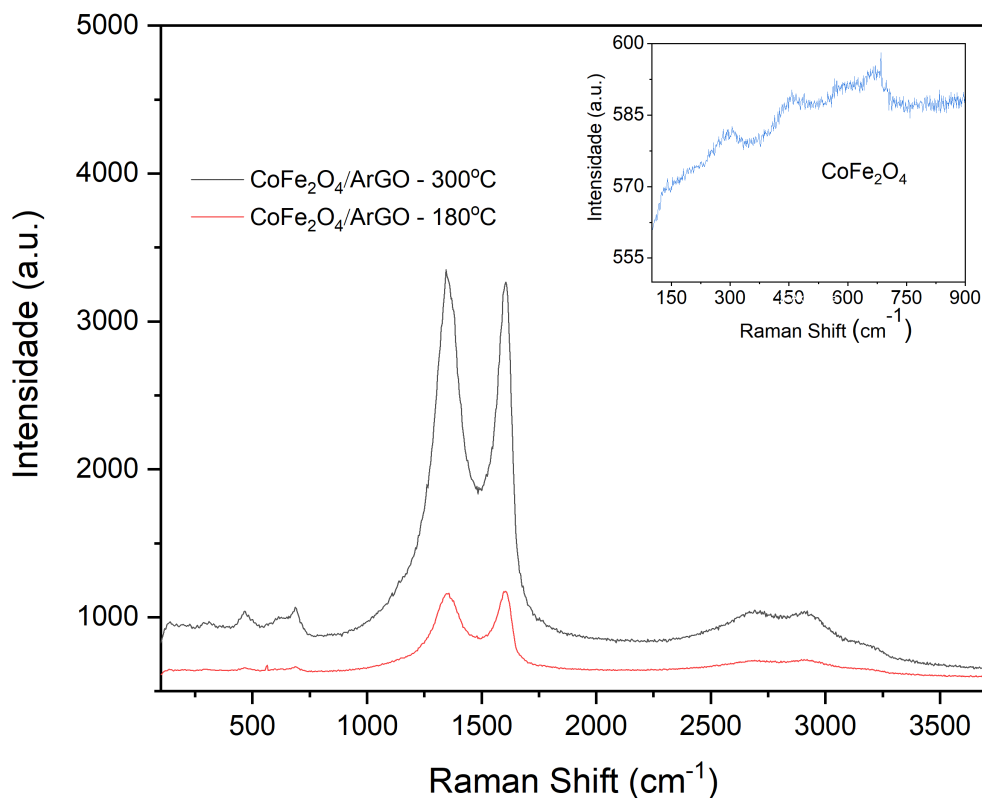


Figura 5.3 – Espectros Raman das amostras do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/rGO$  300°C e 180°C a 10h e da nanopartícula  $CoFe_2O_4$  300°C 10h produzidas via reação hidrotérmica.

O espectro Raman da  $CoFe_2O_4$  sintetizada a 300°C 10h, realizado na região dos modos vibracionais característicos das ferritas cúbicas (30 a 900  $cm^{-1}$ ), é mostrado em destaque na Figura 5.3. Os picos observados (299, 335, 467, 558, 615, 683) estão próximos dos relatados por Ferrari e Basko(137). Os modos vibracionais encontrados estão previstos para uma ferrita de espinélio cúbica do grupo espacial ( $Fd3m$ ), para a qual são previstas cinco modos vibracionais com simetrias  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $3T_{2g}$ .

Fazendo uma comparação entre os espectros Raman (reportada pela literatura vs experimental) das amostras do compósito contendo ferritas de cobalto aqui estudadas, verifica-se que ambas apresentam modos vibracionais semelhantes. Porém, pode-se observar que as energias vibracionais das amostras funcionalizadas estão deslocadas para maiores energias relatadas na literatura. Segundo Yadav et al.(140) os deslocamentos dos modos vibracionais podem estar relacionados com tamanho do grão e mudanças estruturais nas características magnéticas, dielétricas, massa dos átomos, constantes de força entre os



átomos e o tamanho das partículas.

Sugere-se que os deslocamentos Raman observados estão relacionados a anisotropia de forma e tamanho da partícula, condição observada por meio da caracterização por DRX, que pode ser observada na Figura 5.5.

Deslocamentos dos modos vibracionais para maiores energias podem estar relacionadas ao fortalecimento das ligações interatômicas, que por sua vez estão associadas com a redução da distância entre os átomos metálicos Fe/Co e os oxigênios (140).

De acordo com Ferrari e Basko(137) a razão ID/IG é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito. A Tabela 5.1 apresenta diminuição da relação de ID/IG com o aumento da temperatura, para tal situação sugere-se que a estrutura do compósito se encontra com certa desordem. Porém, o aumento desta desordem provoca a diminuição da contribuição de diferentes defeitos. Neste presente trabalho a banda D diminui à medida que a temperatura aumenta sugerindo um aumento do tamanho de cristalito. Tal condição pode ser corroborada com as imagens de AFM onde observa-se que o aumento da temperatura provoca um aumento no tamanho das partículas. Dentro de uma situação hipotética, é possível estimar e associar o tamanho de cristalito ao tamanho da partícula.

Sendo assim, a relação proposta por Ferrari e Basko(137), pode ser observada neste trabalho de tese correlacionando diminuição da relação ID/IG, da Tabela 5.1, com as imagens de AFM e resultados de DRX. Cançado et al.(141) propôs a equação 5.1 em que é possível elucidar tal condição.

$$L_D^2(nm) = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda \left( \frac{ID}{IG} \right)^{-1} \text{ Equação 5.1}$$

em que:

$L_D$  - Tamanho de cristalito

$\lambda$  - Comprimento de onda

ID - Intensidade de defeitos

IG - Intensidade Grafeno (hibridização  $sp^2$ )

A partir da Equação 5.1 foi possível estimar o tamanho de cristalito através da espectroscopia Raman, como mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Correlação entre a razão ID/IG com tamanho de cristalito

Temperatura (°C)	ID/IG médio	$L_D$ (nm) – 1,3	$L_D$ (nm) – 2,3
180	0,974	25,1	33,4
240	0,936	25,6	33,8
300	0,863	26,7	36

É sabido que os valores observados na tabela 5.2 não são absolutos pois a equação utilizada não possui fatores de correção ou descontos instrumentais. Porém, esta meto-

dogia pode ser utilizada para observar uma determinada tendência. Sendo assim, o comportamento descrito por Cançado et al.(141) e Ferrari e Basko(137), é observado neste trabalho de tese onde a relação de ID/IG mostra-se inversamente proporcional ao tamanho de cristalito corroborando os dados obtidos via DRX e AFM.

Vale destacar que esta metodologia apresenta um limite em sua medida, relacionado ao tamanho do cristalito. Cançado et al.(141) estimou que para cristalitos menores que 5 nm este comportamento não é observado.

## 5.2 Difração de Raios X

A quantificação da proporção entre as fases presentes em cada amostra não é viável através de microscopia. Para fins qualitativos, a análise de Difração de Raios X foi utilizada. Os resultados foram confirmados por Microscopia Eletrônica de Transmissão, já que o limite de detecção do difratômetro de raios X nas condições utilizadas é de 5%.

### 5.2.1 GO e rGO

De acordo com a literatura, a difração de raios X do óxido de grafeno resulta em um pico proeminente em aproximadamente  $2\theta$  igual a  $10^\circ$  referente ao plano (002) (141) (40). Vale ressaltar que essa posição pode ser descolada em razão do grau de oxidação ou hidratação da amostra de GO e pela umidade relativa durante a realização do ensaio de difração de raios X.

Para o óxido de grafeno reduzido, é possível observar o deslocamento do pico para  $2\theta$  igual a  $25,3^\circ$ . Isso se deve ao grau de redução, comprovando assim a possibilidade da reestruturação da estrutura gráfica (137).

Segundo Budyka, Sheka e A.(142), o pico de difração do plano (002), referente ao grafite puro, é observado em  $2\theta$  igual a  $26^\circ$ , de acordo com a ficha ICDD 25-0284. O deslocamento do ângulo de difração observado no GO está associado à maior distância interplanar em relação ao material original, causado pela intercalação de grupos funcionais de oxigênio. A Figura 5.4 apresenta o difratograma do GO e do rGO reduzido na condição de  $180^\circ\text{C}$  à 4 h via rota hidrotérmica. Além de um deslocamento de pico de difração do GO para o rGO, resultante da diminuição da distância interplanar, pode-se observar uma notável diminuição da intensidade do feixe difratado para o rGO, o que pode ser explicado com base na esfoliação causada pela agitação da dispersão durante o tratamento hidrotérmico, gerando folhas de rGO com menos camadas que no GO.

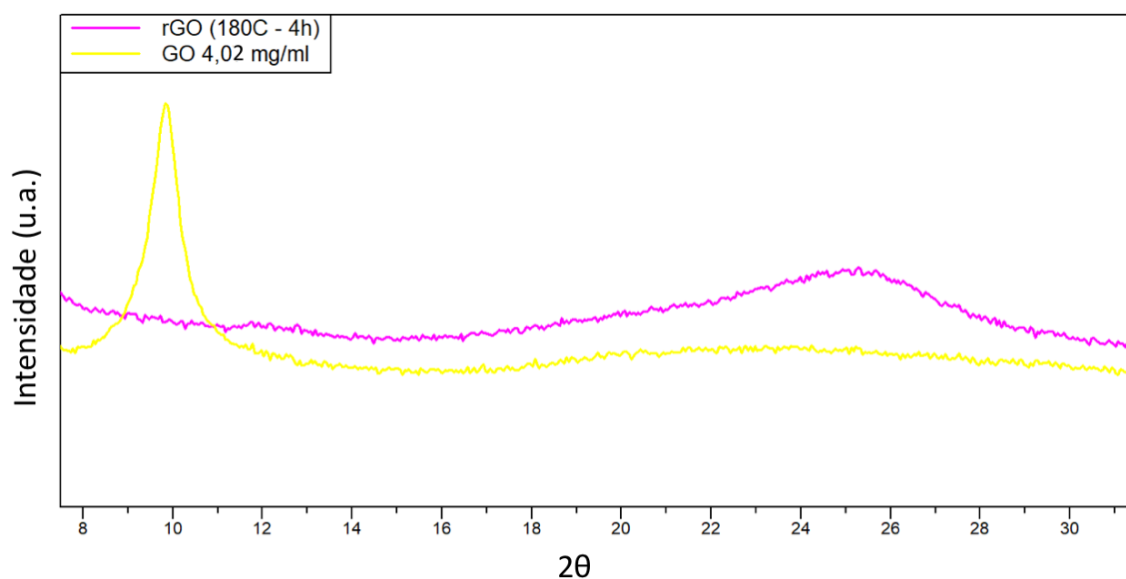


Figura 5.4 – Estrutura do óxido de grafeno

### 5.2.2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO

Tipicamente o padrão de difração da ferrita de cobalto exibe oito picos. Esses picos estão localizados em  $2\theta$  como segue:  $30,03^\circ$ ,  $35,63^\circ$ ,  $37,05^\circ$ ,  $43,30^\circ$ ,  $53,64^\circ$ ,  $57,01^\circ$ ,  $62,87^\circ$ , o que está de acordo com o trabalho de Zi et al.(143) para a ficha ICDD 22-1086. O rGO exibe tipicamente pico único em  $2\theta$  igual a  $25,3^\circ$ . Para os nanocompósitos sintetizados sob as condições de  $180^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$  nos tempos de 4 e 10 h, os difratogramas podem ser vistos na Figura 5.5.

Os picos em  $2\theta$  e os respectivos planos de difração são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Ângulos ( $2\theta$ ) e planos de difração dos nanocompósitos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  produzidos.

Plano	180°C-4h	180°C-10h	240°C-4h	240°C-10h	300°C-4h	300°C-10h
(220)	$30,2^\circ$	$30,3^\circ$	$30,2^\circ$	$30,2^\circ$	$30,3^\circ$	$30,3^\circ$
(311)	$35,5^\circ$	$35,8^\circ$	$35,4^\circ$	$35,6^\circ$	$35,4^\circ$	$35,7^\circ$
(400)	$43,4^\circ$	$43,3^\circ$	$43,3^\circ$	$43,4^\circ$	$43,1^\circ$	$43,3^\circ$
(422)	$53,1^\circ$	$53,1^\circ$	$53,3^\circ$	$53,6^\circ$	$53,2^\circ$	$53,6^\circ$
(511)	$56,8^\circ$	$56,9^\circ$	$56,8^\circ$	$57,06^\circ$	$56,1^\circ$	$57,1^\circ$
(440)	$62,7^\circ$	$62,7^\circ$	$62,7^\circ$	$62,7^\circ$	$62,7^\circ$	$62,7^\circ$

Os planos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  foram indexados com base em uma estrutura tipo espinélio; todos os picos observados coincidiram com  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de acordo com a ficha ICDD 22-1086. Isso mostra que a adição de grafeno não afeta a estrutura cristalina na reação. Notavelmente, pode-se observar que nenhum pico de difração do rGO foi observado, o que é um indício de que o GO foi efetivamente reduzido, exceto os picos atribuídos ao  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

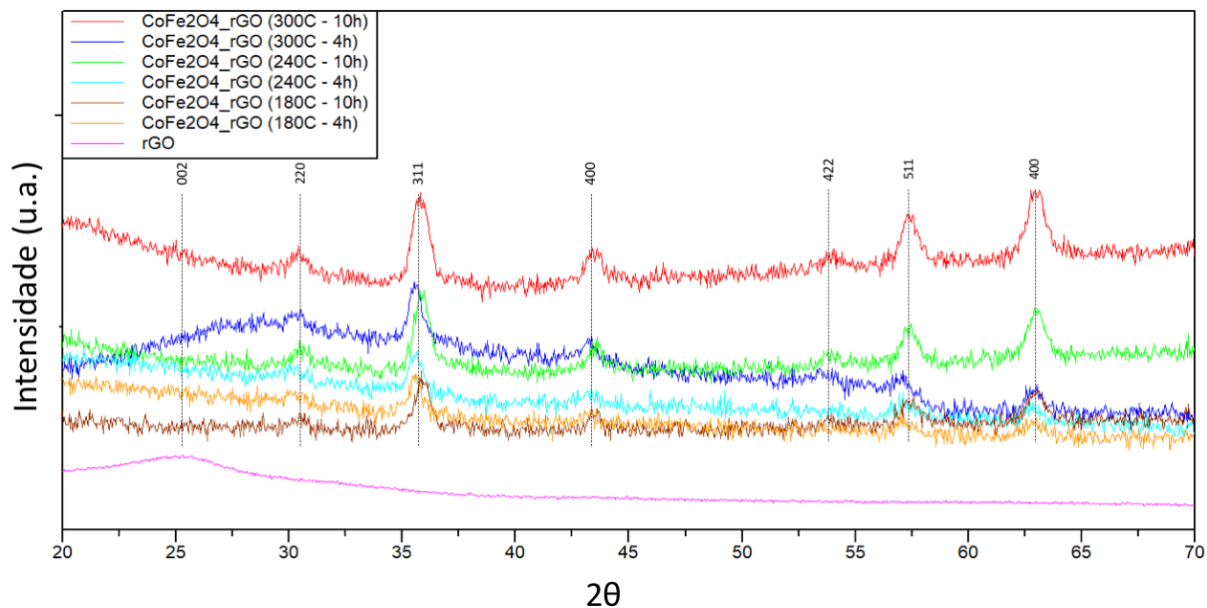


Figura 5.5 – Difratogramas dos nanocompósitos  $CoFe_2O_4/rGO$

Outra observação que pode ser feita é a ausência do pico a  $2\theta$  igual a  $37,05^\circ$ , que pode ser atribuído a sua baixa intensidade; sendo assim, eventualmente seu aparecimento pode ser observado, porém, sua ausência não descaracteriza o nanocompósito como  $CoFe_2O_4/rGO$ . Segundo Das et al.(144), alguns deslocamentos de picos observados na difração de raios X da  $CoFe_2O_4$  podem estar associados a anisotropia de forma e magneto cristalina, que pode mudar de acordo com a variação da temperatura (144). A condição de anisotropia de forma da  $CoFe_2O_4$ , para diferentes temperaturas, pode ser observada nas imagens de MET da Figura 5.17. Desta forma, torna-se possível sugerir que os deslocamentos dos picos do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  podem estar associados à anisotropia de forma, sendo que tal condição está ligada à variação de temperatura (144).

#### 5.2.2.1 Tamanho de Cristalito

Percebe-se que o aumento da temperatura da síntese de  $CoFe_2O_4/rGO$  via rota hidrotérmica provoca o aumento da largura dos picos e da intensidade do difratograma. Esse fato pode ser relacionado com a modificação do tamanho de cristalito e/ou da microdeformação da estrutura cristalina na incorporação do  $CoFe_2O_4$  nas folhas de rGO.

##### 5.2.2.1.1 Williamson-Hall

Para avaliar esta informação, é possível utilizar o método de Williamson-Hall, assumindo que os perfis e alargamento são curvas Lorentzianas (145). O comportamento das amostras foi analisado utilizando a Equação 5.2 de Williamson-Hall.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \text{ Equação 5.2}$$

em que:

- $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM);
- $\lambda$  é comprimento de onda dos raios X;
- $k$  é a constante que depende da simetria da reflexão, para a qual em geral adota-se  $k = 1$ ;
- o coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$  em que função do  $\sin \theta$  podem ser aproximados por uma reta (regressão linear:  $y = b + ax$ ), fornecendo o valor aproximado para microdeformação e para o tamanho de cristalito, respectivamente;
- o coeficiente linear  $b$  é igual a  $1/D$  onde  $D$  é o diâmetro médio do tamanho de cristalito e o coeficiente angular  $a$  é igual a  $4\varepsilon$ , em que  $\varepsilon$  é a microdeformação e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X, que é igual a  $1,54 \text{ \AA}$ .

O Anexo1 apresenta os gráficos de Williamson-Hall para as amostras sintetizadas à temperatura de  $180^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$  nos tempos de 4 h e 10 h.

A aplicação prática do método supracitado resulta em um gráfico em que o valor da microdeformação pode ser obtido a partir da inclinação da reta e o tamanho médio da partícula a partir da intersecção da reta com o eixo  $y$ . A inclinação da reta pode ser positivo, negativo ou nulo. Uma inclinação positiva indica uma expansão da rede, enquanto uma inclinação negativa indica uma compressão. A inclinação nula indica partículas livres de deformações. Ao longo dos últimos anos o método gráfico de Williamson-Hall tem sofrido algumas modificações, em que a equação final da reta é constituída por funções mais sofisticadas do tamanho de grão e da microdeformação (146). Além disso, esse método pode apresentar maiores erros para amostras nanocristalinas com medidas próximas ao limite de detecção do equipamento.

Sendo assim, seria mais adequado aplicar as correção do tamanho de cristalito utilizando o método Halder-Wagner-Langford (HWL) (146). De acordo com Xiangfeng et al.(146), para nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas via rota hidrotérmica, para o modelo Williamson-Hall a microdeformação é uniforme em todos os planos cristalográficos, e, portanto, todas as propriedades estruturais do material são independentes do eixo de zona, levando em consideração suas medidas (146). Por isso, considera-se que o método Halder-Wagner-Langford seja o mais adequado, pois o tamanho do cristalito é dado por uma equação de Lorentz do pico de difração, e que a deformação é dada por uma equação Gaussiana. A tabela 5.4 apresentam os valores dos tamanhos do cristalito.

De acordo Das et al.(144), as medidas de difração de raios X em partículas nanométricas apresentam padrões diferentes dos padrões encontrados em cristais macroscópicos, devido ao reduzido número de planos refletores em cada partícula, causando um alarga-

Tabela 5.4 – Tamanho de cristalito do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  obtido via síntese hidrotérmica.

	Equação de regressão linear	D	$\epsilon$
180°C-4 h	$Y = 0,00408X + 0,04310$	23,2 nm	0,00157
240°C-4 h	$Y = 0,00455X + 0,03101$	32,2 nm	0,00174
300°C-4 h	$Y = 0,00292X + 0,04975$	20,1 nm	0,00112
180°C-10 h	$Y = 0,00341X + 0,07739$	12,9 nm	0,00131
240°C-10 h	$Y = 0,00262X + 0,02141$	46,7 nm	0,001
300°C-10 h	$Y = 0,0045X + 0,01953$	51,2 nm	0,00173

mento nos picos de difração, principalmente para valores de  $2\theta$  maiores, como visto no difratograma da Figura 5.5.

Na análise citada, não foi realizada a subtração do alargamento devido ao instrumento, o que impede que os valores citados sejam considerados quantitativamente. Contudo, pode-se utilizar os valores obtidos para fins de análise qualitativa. Por meio da tabela 5.3, é possível observar que os aumentos da temperatura e do tempo provocam um aumento no tamanho do cristalito, sendo que as amostras produzidas a 180°C por 10 h (na comparação com a 180°C - 4 h) e a 300°C por 4 h destoam desta observação. Isto pode estar associado ao limite de detecção da técnica de DRX para amostras nanoestruturadas e a inadequação do método de Williamson-Hall para medida do tamanho de cristalito, apesar de o processo de síntese produzir um sistema monofásico e com formação de nanocristais. Outro fator que pode estar ligado ao comportamento comentado anteriormente é a anisotropia de forma. A anisotropia de forma está diretamente relacionada à forma ou condição geométrica das nanopartículas magnéticas, sendo que tal condição pode ser observada nas imagens de MET da Figura 5.17. Porém, o método de Williamson-Hall não leva em consideração a forma das partículas.

No contexto comparativo, das amostras sintetizadas a 10 h, é observado o comportamento de crescimento das partículas, ao passo que ocorre o aumento da temperatura. Tipicamente, as partículas são submetidas ao processo de nucleação, que se inicia pela formação de pequenos aglomerados, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos das partículas (104). O mecanismo de fixação é denominado adsorção física quando não ocorre a transferência de elétrons entre partícula depositada sobre a superfície do rGO. As partículas adsorvidas interagem entre si formando núcleos e à medida que a interação aumenta os núcleos crescem. Tal processo de nucleação, que é realizado sobre substratos, que são as folhas de rGO, é chamado de heterogêneo (147) escência, que resulta em partículas ainda maiores. O processo de formação de núcleos com maiores raios críticos ocorre à medida que a temperatura aumenta (147) (148), além de haver uma maior mobilidade das espécies presentes, resultando em maiores nanopartículas. A variação da microdeformação,

do ponto de vista quantitativo, confirma a presença de microdeformação positiva devido a inclinação da reta, além disso, é possível observar também que a microdeformação diminui com o aumento da temperatura de síntese para todas as temperaturas, observado na Figura 5.6 (anexo 2). Este comportamento pode estar associado ao favorecimento de possíveis correções de supostas falhas de empilhamento ao longo do processo de crescimento do cristalito, permitindo um maior ordenamento cristalino nas nanopartículas.

#### 5.2.2.1.2 Rietveld

O refinamento de Rietveld é feito com o auxílio de programas computacionais e o programa utilizado foi o TOPAS (149). O método consiste em ajustar o modelo teórico a um padrão de difração experimental mediante o método dos mínimos quadrados, até que seja obtido o melhor ajuste. O padrão de difração calculado se baseia em um modelo onde estão incluídos aspectos estruturais, microestruturais e instrumentais (149). O anexo 2 apresenta os difratogramas refinados pela análise por Rietveld.

Tal refinamento permite analisar quantitativamente as fases presentes, sendo observada apenas a fase  $CoFe_2O_4$  obtida via síntese hidrotérmica, com GOF de 1,15. O GOF é a medida do quão satisfatório é o modelo. O ajuste é considerado aceitável quando o valor do GOF está entre 1,0 e 1,7. Quando o valor do GOF é maior que 1,7, existe forte indicação de que foram usados parâmetros inadequados; quando o fator é menor que 1, significa que os dados foram obtidos com baixa qualidade. O parâmetro de rede encontrado do compósito  $CoFe_2O_4/rGO$  é de 8,389 Å, levemente inferior ao reportado para a ferrita de cobalto bulk (JCPDS 22-1086,  $a = 8,392$  Å), levando em consideração que o difratograma apresenta um espectro típico da ferrita de cobalto. A divergência entre os parâmetros de rede das NPs com o parâmetro de rede do seu material bulk é fato comum quando se trata de sistemas nanoparticulados (150).

A Tabela 5.5, comparativamente, apresenta os valores de tamanho de cristalito do compósito obtidos a partir do refinamento de Rietveld e pelo método de Williamson-Hall.

Tabela 5.5 – Comparação do tamanho de cristalito do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  via W-H e Rietveld.

	Rietveld (D - nm)	W-H (D - nm)
180°C – 4h	11,6	23,2
240°C – 4h	32,8	32,2
300°C – 4h	39	20,1
180°C – 10h	21,4	12,9
240°C – 10h	52,2	46,7
300°C – 10h	55	51,2

É possível observar uma diferença entre os valores do tamanho médio do cristalito calculados pelos métodos de Williamson-Hall e Rietveld.

Do ponto de vista estrutural, essa diferença pode estar diretamente relacionada à falta de homogeneidade, supostamente devido à distribuição de tamanho dos cristalitos das nanopartículas, principalmente a sua morfologia irregular, fato esse que poderá ser confirmado estruturalmente por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de força atômica. Vale lembrar que o método de Williamson-Hall, usado para calcular o tamanho de cristalito, não considera a forma das nanopartículas, diferentemente do refinamento Rietveld. Além do mais, as amostras preparadas para DRX e refinadas por Rietveld tiveram o desconto do perfil instrumental utilizando um substrato de silício monocristalino, o que não foi feito no método de Williamson-Hall. Tal desconto é importante para que se leve em consideração apenas a contribuição física da amostra.

### 5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Segundo Dhanakotti et al.(151) por meio do espectro de FTIR são observadas duas bandas características da ferrita de cobalto nanoestruturada. A primeira banda, localizada na região entre  $570\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , associada às ligações Me-O (Me = Fe, Co) nos sítios tetraédricos e a segunda banda, localizada na região entre  $388\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ , associada às ligações Me-O nos sítios octaédricos. No caso das amostras sintetizadas, o espectro de FTIR apresentado no anexo 3, é possível identificar a banda atribuída ao modo vibracional da ligação simétrica Me-O nos sítios tetraédricos e octaédricos, característicos da ferrita de cobalto (151).

A partir da análise por FTIR foi possível corroborar que as amostras apresentam uma única fase, como mostrado nas análises de DRX e SAED (seção 5.4.3), em que se identifica fase única, uma vez que, por FTIR, não foram identificados modos de vibração característicos, por exemplo, do  $Fe_3O_4$  e  $Co_3O_4$  (151) (152) (153).

Verificou-se pelo espectro de absorção do rGO a presença de uma banda alargada com centro em  $3402\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo às vibrações de estiramento entre átomos de oxigênio e de hidrogênio em grupamentos O-H.

As bandas de baixa intensidade em  $2359$  e  $2354\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente, entre átomos de carbono e de hidrogênio em grupos -C-H. As bandas na região de  $2300$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  puderam ser identificadas como modos de estiramento em grupos C-O e C=O. Uma banda de média absorção centrada em  $1728\text{ cm}^{-1}$  foi interpretada como sendo uma vibração de estiramento entre átomos de carbono e de oxigênio em C=O, enquanto os picos entre  $1581\text{ cm}^{-1}$  e  $1219\text{ cm}^{-1}$  podem estar associados aos modos de flexão em grupamentos C-(C=O)-C.

A Tabela 5.6 apresenta os modos vibracionais, reportados na literatura, observados



no GO reduzido termicamente (1).

Tabela 5.6 – Modos vibracionais do rGO Tegou et al.(1)

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3950	Estiramento da ligação O–H
2360	Estiramento da ligação C–H de alifáticos
2300 e 1700	Estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos e ligações C-C
1456	Dobramento assimétrico do grupo CH <sub>3</sub>
1241	Deformação axial simétrica em fase das ligações C-C e C-O de anéis epóxi
1176	Deformação axial da ligação C-O acoplada a deformação axial da ligação C-C adjacente
1038	Dobramento simétrico da ligação Ar–O–R
830	Dobramento de anéis aromáticos fora do plano

É possível observar deslocamentos de alguns modos vibracionais, comparados aos da literatura (1) (154). Levando em consideração que os espectros de FTIR de grafite e seus correspondentes GO e rGO (154) com diferentes métodos de preparação, os picos característicos para alongamento OH, alongamento C = O, alongamento aromático C = C, deformação OH, alongamento epóxi CO e vibrações de alongamento CO, podem apresentar dado deslocamento devido ao método de redução ou a incorporação de diferentes estruturas ao rGO (1) (154). A presença dessas estruturas, como a  $FeCo_2O_4$ , provoca um deslocamento pertinente devido à interação que exerce na estrutura do rGO. Tal condição pode ser corroborada com as análises por difração de raios X em que é observado tal deslocamento. Além disso, quase todos os picos característicos enfraqueceram e alguns até desapareceram, o que foi consistente com o resultado de espectroscopia Raman quando observado os valores de intensidade de acordo com a variação de temperatura. Segundo Su et al.(155) Fan et al.(156), o desaparecimento ou a baixa intensidade destes modos vibracionais característicos justifica a condição de restauração da conjugação eletrônica dentro das folhas de grafeno. Os grupos funcionais que contêm oxigênio diminuem até certo ponto, e este resultado é consistente com o descrito na literatura (156). Contudo, sugere-se que as intensidades dos grupos funcionais contendo oxigênio e carbono diminuem consideravelmente, permitindo entender que o efeito sinérgico provocado pela variação de temperatura condicionou a supressão dos grupos funcionais, comprovando e corroborando o efeito da temperatura no processo de redução do GO (156) (157).

## 5.4 Morfologia

A morfologia foi determinada por AFM, MEV e MET. Com o AFM foi possível determinar a espessura e morfologia das folhas de GO e a morfologia do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/rGO$ . Por MEV as imagens corroboraram a morfologia vista por AFM.

Além disso, foi possível confirmar a presença dos elementos químicos Co, Fe, O e C do nanocompósito por EDS. A análise de MET conduziu à confirmação da síntese e a interface ( $CoFe_2O_4 - rGO$ ). Além disso, foi possível verificar a morfologia da ferrita de cobalto permitindo assim determinar tamanho e forma da mesma. Por meio da técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED) obteve-se o padrão de difração do nanocompósito, comprovando assim os resultados obtidos pela caracterização de difração de raios X.

### 5.4.1 AFM

A Figura 5.6 (a) e (b) apresenta imagens de AFM que permitem a determinação da espessura das folhas de GO. As imagens revelam que as folhas apresentam espessura entre 25 e 30 Å, o que indica a presença de GO de 3 camadas. Isso pode ser atribuído ao fato de que o GO apresenta espessura de monocamada em torno de 0,788 nm. Sabe-se que o grafeno puro possui espessura de 0,34 nm, porém essa diferença pode ser atribuída aos grupos funcionais presentes no GO fazendo com que a espessura da monocamada aumente.

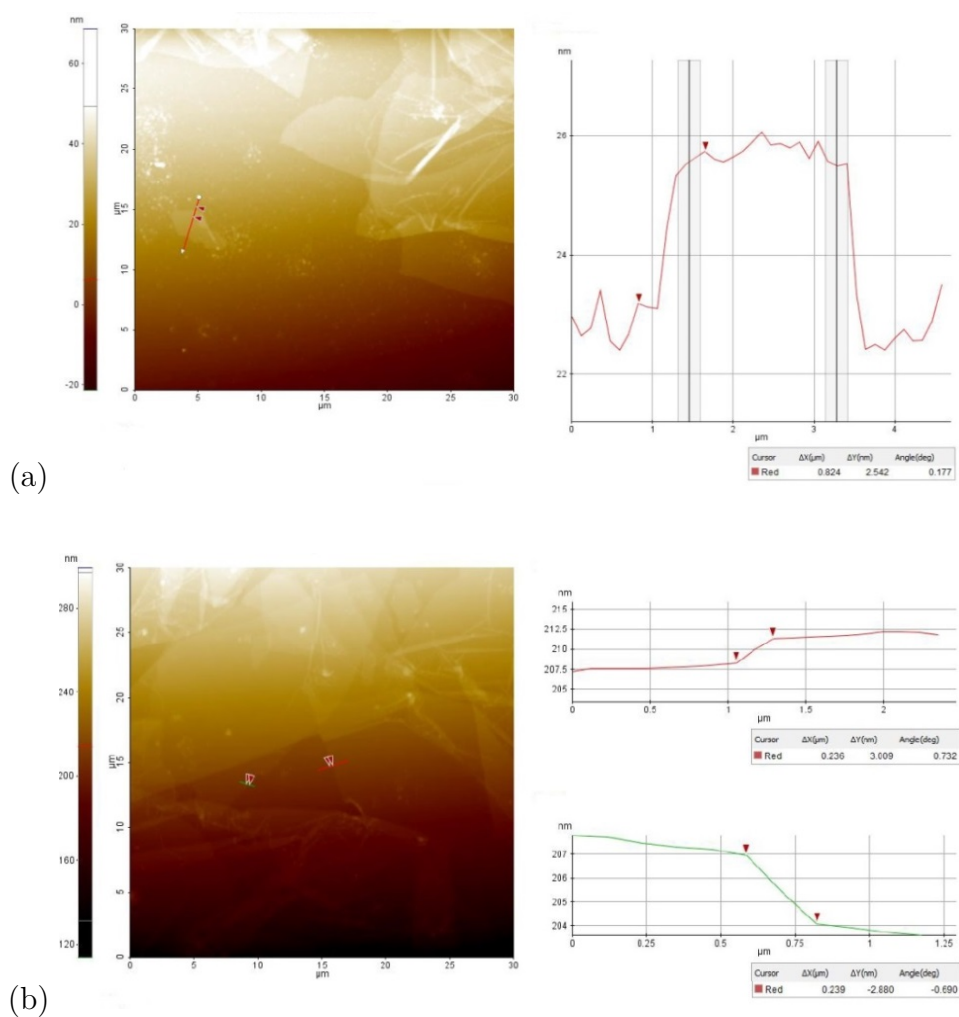


Figura 5.6 – (a) e (b) Imagens de AFM do GO com até 3 camadas.

Na Figura 5.7 (a) e (b) é possível identificar a presença de GO monocamada com espessura entre 0,603 e 0,812 nm. Isso indica que na dispersão há GO com diferentes números de camadas, desde monocamadas até multicamadas.

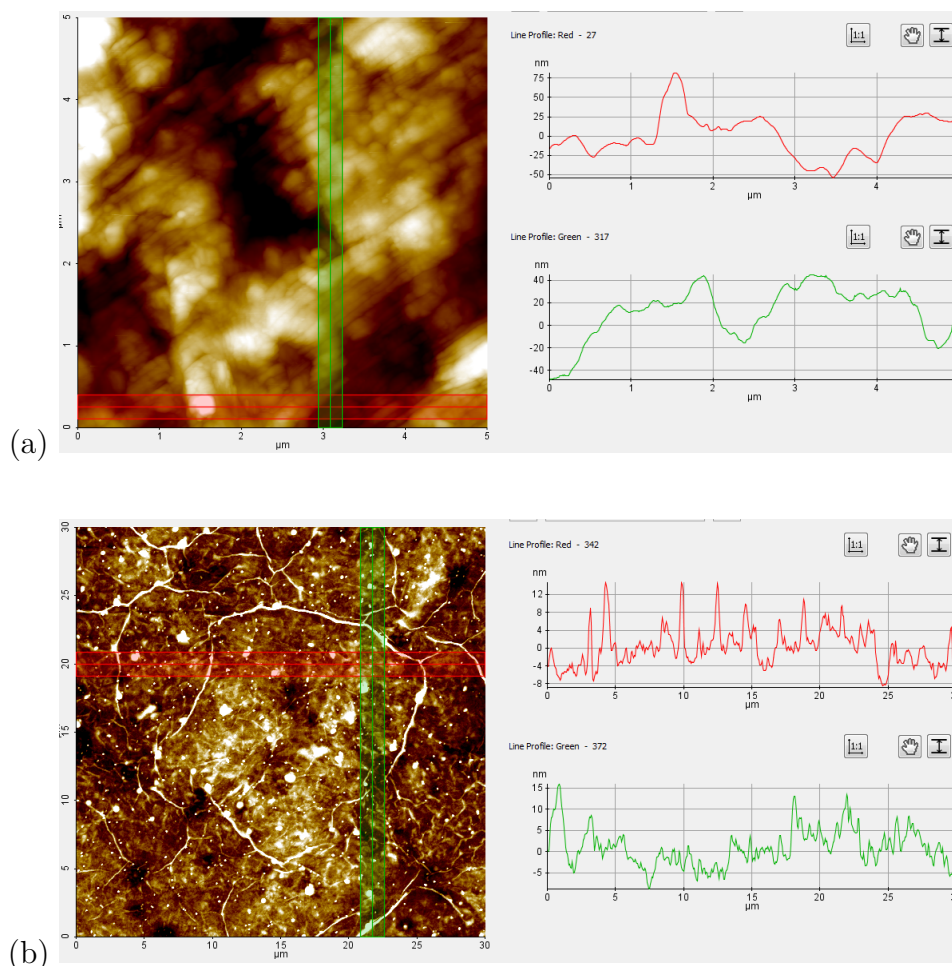


Figura 5.7 – (a) e (b) Imagens de AFM do GO monocamada.

A partir das imagens de AFM na Figura 5.8 (a), (b) e (c) do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/rGO$  é possível estimar o tamanho das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  entre 2 e 75 nm, o que indica a presença de particulados pequenos, grandes e aglomerados, o que remete às medidas obtidas por difração de raios X, permitindo uma associação entre o tamanho da partícula e do cristalito.

Utilizando a imagem (a) da FIG 5.8, criou-se uma imagem em 3D, o que permitiu observar com mais detalhes a dispersão do nanocompósito, com destaque para a estrutura de grãos de  $CoFe_2O_4$ .

Como comentado anteriormente, a imagem da Figura 5.9 corrobora a informação de que as nanopartículas estão dispersas sobre a folha de rGO. É possível visualizar a presença de partículas da ordem de 2 nm, sendo que a folha de rGO atua como substrato, fazendo com que as nanopartículas de  $CoFe_2O_4/rGO$  formem poucos aglomerados, facilitando a dispersão das nanopartículas. Isto pode ser considerada uma vantagem em relação a

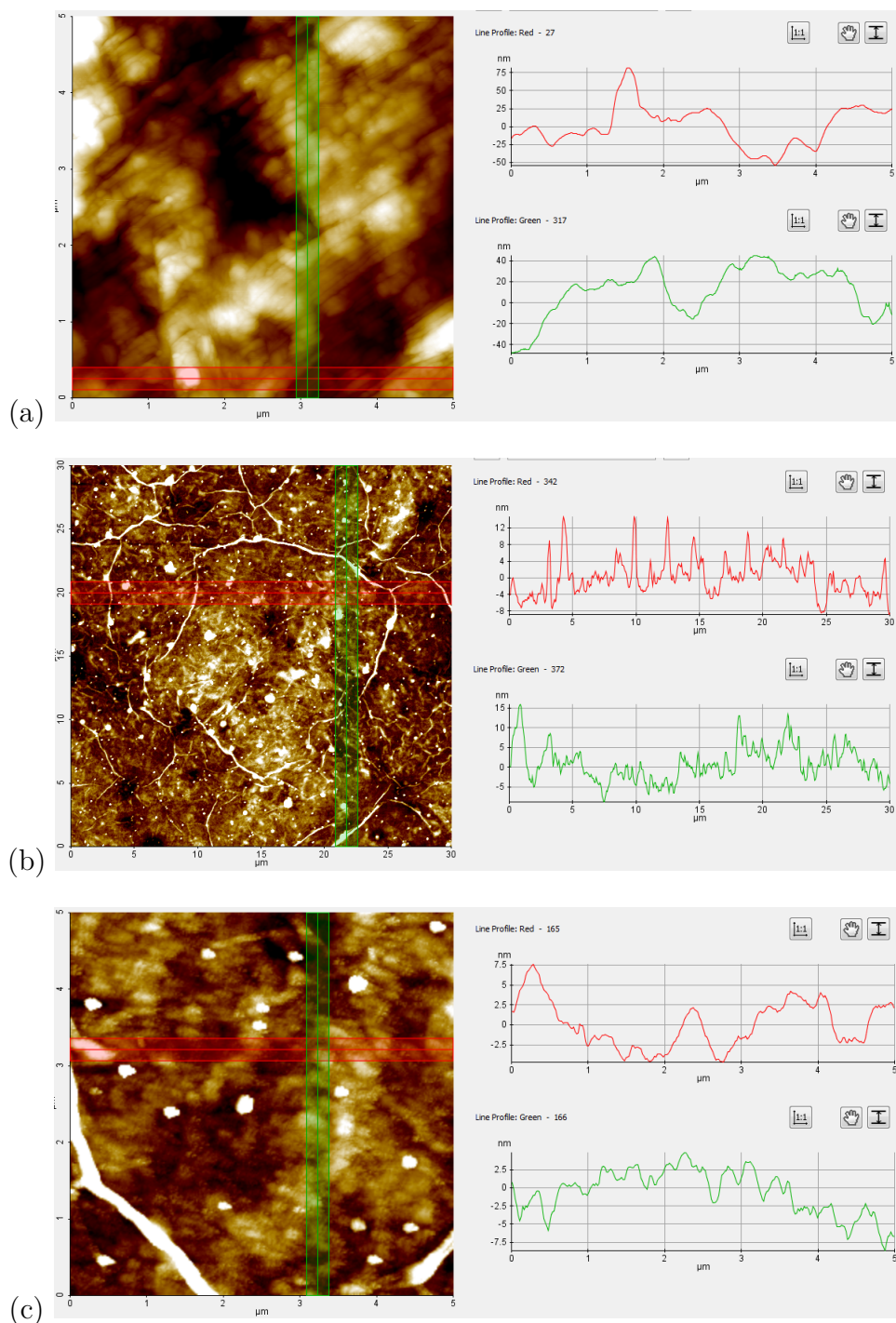


Figura 5.8 – Imagens de AFM dos nanocompósitos de  $CoFe_2O_4/rGO$  com diferentes parâmetros: (a) 300°C, 10 h, (b) 240°C, 10 h e (c) 180°C, 10 h.

outros métodos de produção de nanopartículas de ferrita, que tendem a formar grandes aglomerados observado por Gyergyek et al.(158), em que os autores comparam os métodos de coprecipitação e microemulsão e observaram melhor dispersão das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  por coprecipitação. Outra condição a ser destacada é de que o método de síntese via reação hidrotérmica ocorre em um só passo. À medida que o GO é reduzido, a formação da ferrita se dá preferencialmente nas folhas de rGO, o que facilita a dispersão

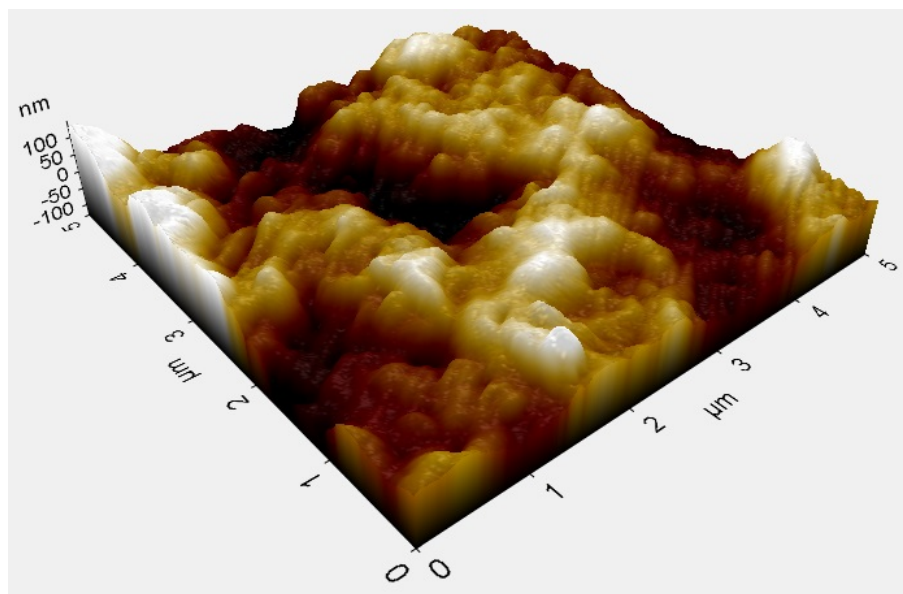


Figura 5.9 – Imagem em 3D da Figura 5.8 (a), do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$ , produzido a  $300^\circ C$  por 10 h.

das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ .

Outra observação é a influência da temperatura no tamanho das nanopartículas. Com o aumento da temperatura nota-se o aumento do tamanho das nanopartículas, já que o crescimento dessas nanopartículas se dá por um processo ativado termicamente.

#### 5.4.2 MEV

No 5.10 (a) e (b) é possível avaliar as folhas de GO produzidas neste trabalho. Já nas FIG 5.10 (c) e (d) com maior aumento é possível dimensionar as folhas de óxido de grafeno, que apresentam tamanho de folha de aproximadamente  $10\ \mu m$  a  $150\ \mu m$ . Isso é um indício de que o processamento foi satisfatório para aplicações como MAM, no qual o tamanho de folha é um fator relevante para o processamento e síntese do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$ , visto que quanto maior o tamanho de folha mais favorável é a dispersão de nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  na folha de GO, favorecendo a adesão e interação na interface  $CoFe_2O_4 - rGO$ .

Por meio das FIG. 5.10 (e) e (f) é possível notar certo padrão de rugosidade que pode ser atribuído aos efeitos causados pela presença de grupos funcionais agregados no GO multicamada. Além disso, é possível ver também, a presença na nanofolhas sob as folhas de GO, o que provavelmente pode ser atribuído à ancoragem dessas nanofolhas nas folhas de GO em função da interface de contato.

O nanocompósito foi caracterizado por MEV, apresentando características de aglomerado de  $CoFe_2O_4/rGO$ , em que o  $CoFe_2O_4$  é depositado sobre as folhas de rGO como visto nas Figuras. 5.11 e 5.12.

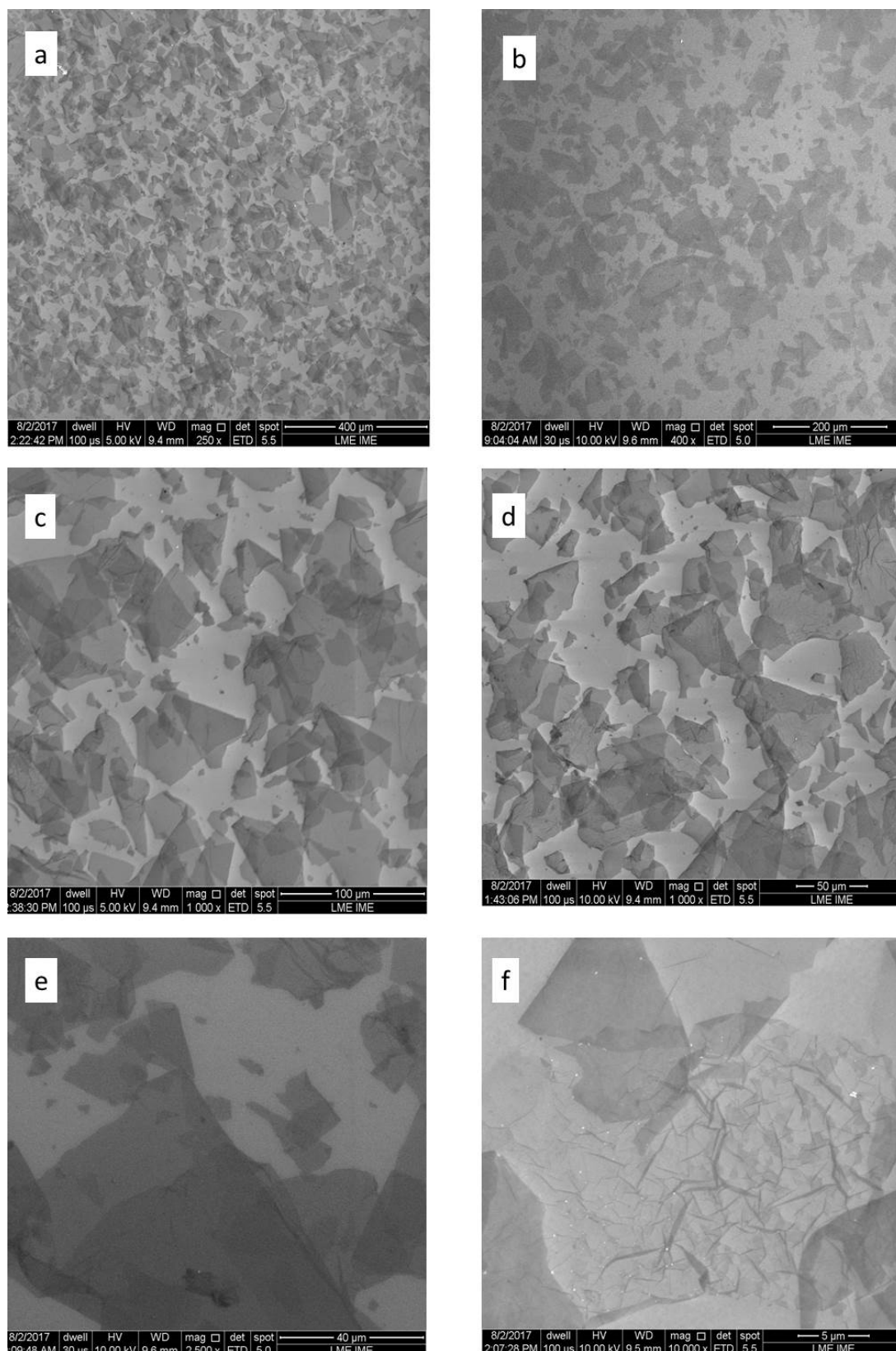


Figura 5.10 – Imagens de MEV do GO (a) aumento de 250x, (b) aumento de 400x (c) e (d) aumento de 1000x (e) aumento de 2500x e (f) aumento de 10000x.

A Figura. 5.11 (a) e (c) apresentam a morfologia de folhas de aglomerados do nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , que lembram “cornflakes refinados”. A partir dessas

imagens foi realizada uma análise de EDS, em que foi possível confirmar a presença apenas dos elementos químicos que constituem o nanocompósito (C, O, Fe, Co). A presença do Si se dá em função do substrato usado de silício.

Avaliando a composição atômica foi possível confirmar a proporção de Fe e Co, sendo de 13,65%a de ferro e 6,82% de cobalto; além disso, oxigênio 27,28%, carbono 15,92% e silício 36,33%, totalizando 100% em proporção atômica. Esse resultado está de acordo com a proporção atômica de dois átomos de ferro para um átomo de cobalto, como esperado para  $CoFe_2O_4/rGO$ . Na FIG 5.11 (d) com um aumento de 500000×, mesmo com baixa nitidez, foi possível estimar o tamanho médio das nanopartículas/aglomerados sintetizados a 180°C por 10 h de 30,41 nm.

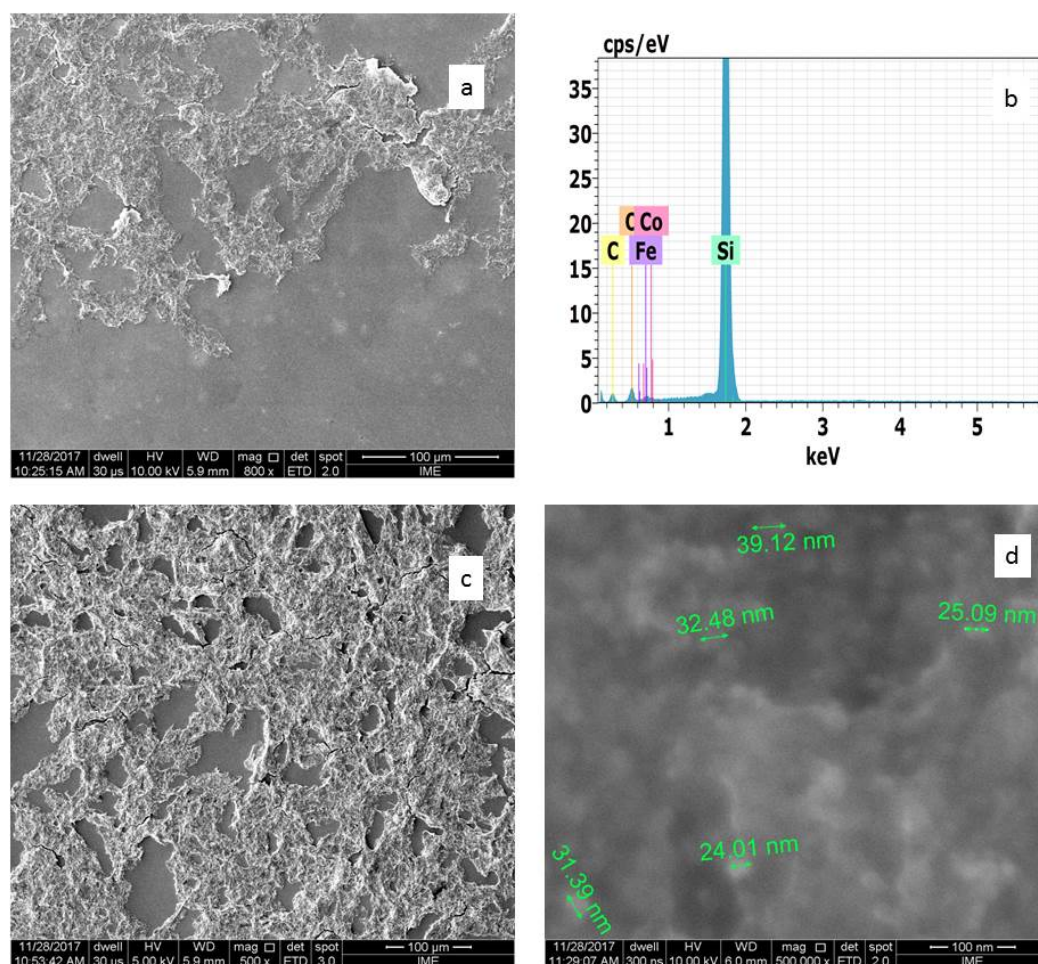


Figura 5.11 – Imagens de MEV do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  sintetizado a 180°C por 10 h. (a) 100× de aumento, (b) EDS da imagem (a), (c) 500× de aumento e (d) 500000× de aumento.

Já na FIG 5.12 (a) e (b) observamos “cornflakes grosseiros” de aglomerados do nanocompósito de  $CoFe_2O_4/rGO$ . A partir da FIG 5.12 (b) foi realizado um mapeamento de EDS (FIG 5.12 (c)), permitindo confirmar a distribuição dos elementos químicos que constituem o nanocompósito (C, O, Fe, Co) sobre o substrato de silício. Esses “cornflakes

grosseiros” ou “pérolas craqueladas” são um indicio de nanopartículas ou aglomerados maiores, constituídos por aglomerados de NPs de  $CoFe_2O_4$  e folhas de rGO.

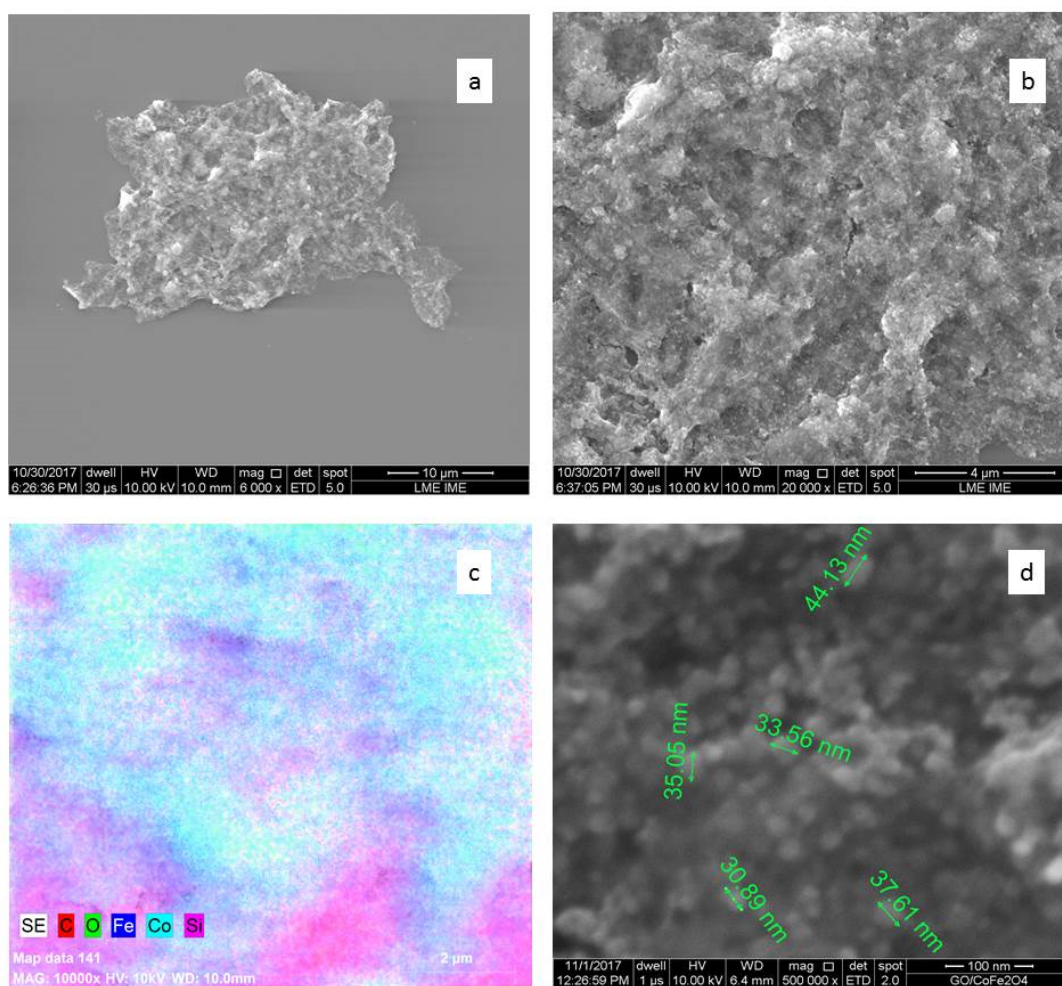


Figura 5.12 – Imagens de MEV do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  sintetizado a  $300^\circ C$  por 10 h. (a)  $6000\times$  de aumento, (b)  $20000\times$  de aumento, (c) mapeamento de EDS da imagem (b), (d)  $500000\times$  de aumento.

Por meio da Figura 5.12 (d) foi possível estimar o tamanho médio das nanopartículas ou aglomerados, que é de  $39,24\text{ nm}$ . Nota-se que essas nanopartículas ou aglomerados aumentaram com o aumento da temperatura como esperado (STEIN et al., 2018). Como observado na Figura 5.9, as imagens de MEV da  $CoFe_2O_4/rGO$  são consistentes com a análise de MET da FIG 5.13. Como já comentado, análises de mapeamento de espectrometria por dispersão de energia (EDS) da  $CoFe_2O_4/rGO$  revelam que os elementos O, Fe e Co têm uma distribuição coerente, o que confirma diretamente que as NPs  $CoFe_2O_4$  estavam bem dispersas sobre a superfície das nanofolhas de rGO.

### 5.4.3 MET

Como pode ser visto a partir da imagem de MET das folhas de GO, houve boa dispersão das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  sobre rGO, confirmando as informações de



MEV, FIG. 5.12 (a) e (b). Na FIG. 5.13 (c) e (d) notamos um padrão de rugosidade que pode ser atribuído a funcionalização do oxigênio no plano basal do grafeno.

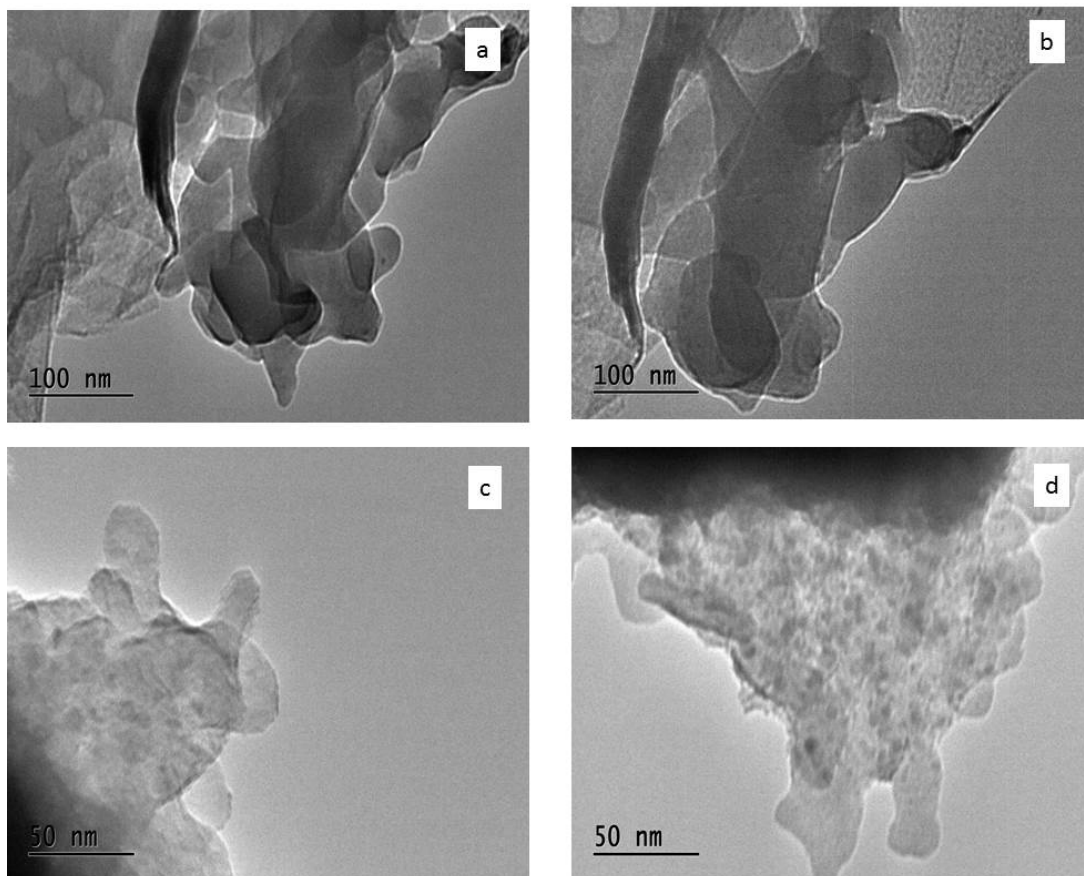


Figura 5.13 – Imagem de MET do GO produzido.

Nas imagens de MET constantes da Figura 5.14 (a), (b) e (c) são observadas nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  ancoradas na superfície das nanofolhas de rGO e (d) o padrão SAED do nanocompósito.

De acordo com Mohallem et al.(159) as nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  apresentam forma de um poliedro e grandes aglomerados quando sintetizadas por coprecipitação. Porém, quando sinterizadas por reação hidrotérmica as nanopartículas apresentam forma esférica e boa dispersão (159).

Na Figura 5.14 (a) são observadas NPs de  $CoFe_2O_4/rGO$  sintetizadas a  $240^\circ C$  por 10 h, em que se destacam as formas esférica e ovalada das NPs. Já na Figura 5.17 (b) as NPs foram produzidas sob as condições de  $180^\circ C$  durante 10 h; daí a diminuição da temperatura provocou maiores mudanças na forma das NPs de ferrita de cobalto, sendo que essas apresentaram forma de bastonetes além das esféricas e ovaladas. Com o aumento da temperatura as NPs apresentaram em sua maioria forma esférica. Com isso, pode-se entender que o tamanho e a forma e distribuição das NPs são influenciados diretamente pela

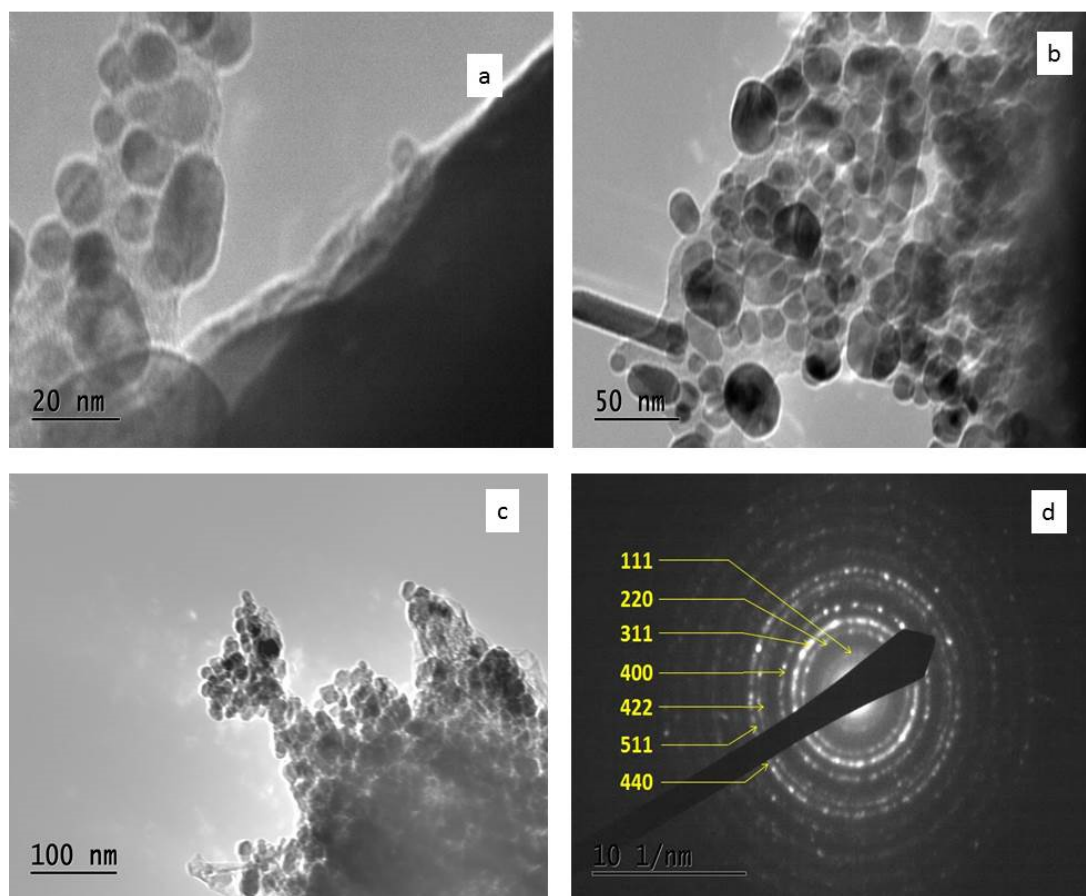


Figura 5.14 – Imagem de MET do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$ : (a) 240°C, 10 h; (b) 180°C, 10 h; (c) 300°C, 10 h; e (d) SAED do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$ .

temperatura (160) (161) (162) (163). Isso pode ser associado ao mecanismo de crescimento em um substrato. Esse crescimento compreende as etapas de adsorção, difusão na superfície, incorporação, nucleação e crescimento.

- Adsorção: átomos e moléculas que chegam adsorvem na superfície.
- Incorporação: envolve a reação química das espécies adsorvidas na superfície (rGO)
- Nucleação: agregação inicial na superfície do substrato e possível existência de sítios especiais mais ativos para adsorção – crescimento preferencial.
- Crescimento: formação e estabilização da nanoestrutura na superfície do substrato.

Com isso, observa-se que as imagens de MET, Figura 5.14, corroboram as informações obtidas por DRX e MEV no que diz respeito ao tamanho das nanopartículas associadas ao tamanho de cristalito. Pode-se observar por MET uma distribuição de tamanho sob as condições apresentadas de (a) 15 nm - 32 nm (b) 5,7 nm - 50 nm e (c) 30

nm - 82 nm.

A partir das imagens de MET foi obtido um padrão de difração do nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  para verificar a estrutura cristalina onde os planos (311) e (440) são os mais intensos do cristal do tipo espinélio cúbico  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . O padrão de difração de elétrons de área selecionada SAED (d) mostra claramente o padrão de anel proveniente do cristal de espinélio cúbico  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , confirmando a natureza cristalina de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , além de confirmar a informação obtida por DRX.

Com base nas caracterizações sugere-se a existência de uma ligação eletrostática entre a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e as nanofolhas de rGO, de acordo com o esquema da Figura 5.15.

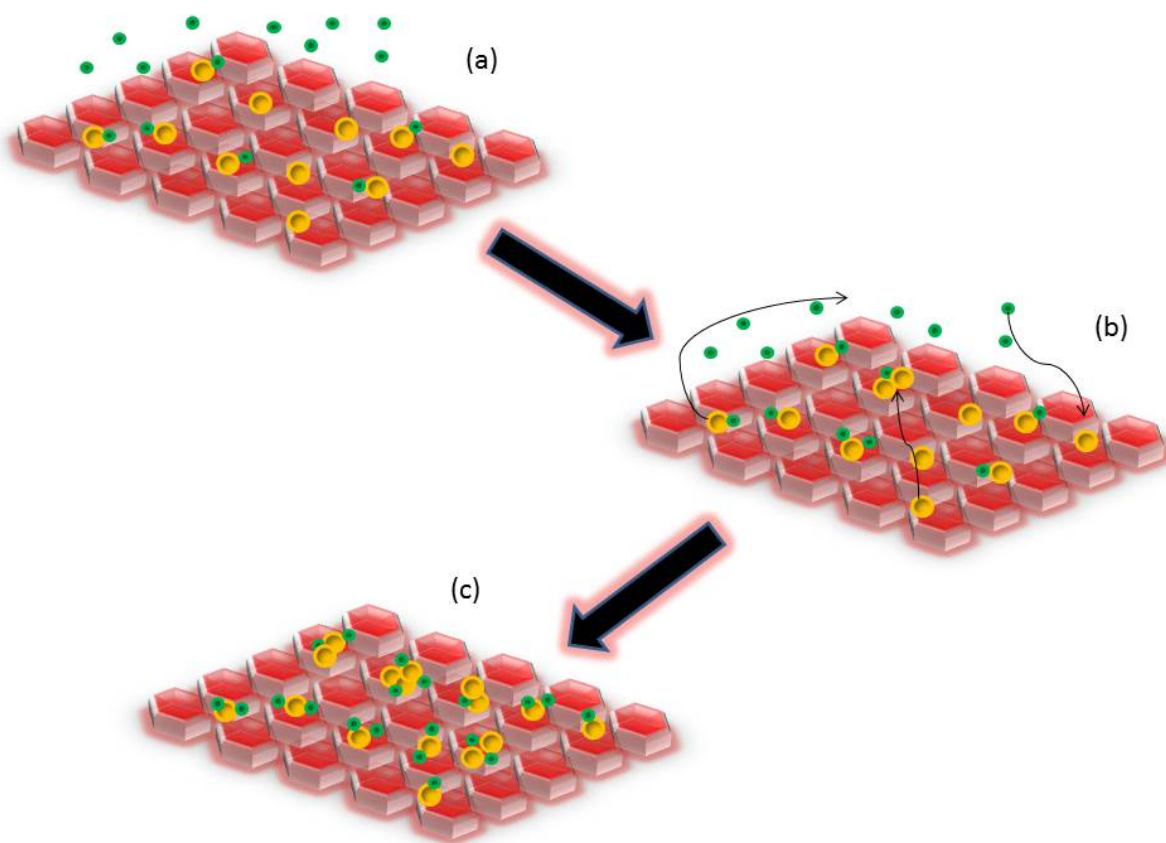


Figura 5.15 – Formação nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ : (a) local oxidado carregado negativamente (amarelo), em que GO atrai íons de metal (verdes) por meio da força coulombiana; (b) durante a redução, um pouco de oxigênio é atenuado do sistema, enquanto os locais oxidados permanecem não reduzidos e atraem o óxido metálico, oxigênio e íons metálicos adicionais; (c) finalmente, a deposição gradual resulta no nanocompósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , em que NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estão ancoradas nas folhas de rGO.

Observam-se respostas sobre a identificação dos mais importantes locais funcionais para fixação dos íons (72). A estrutura atômica e eletrônica de GO apresenta 85% dos átomos de carbono hibridizados  $sp^3$ , oxigenados e associados a grupos epóxi (-O-C) e que

os restantes 15% pertencem a grupos funcionais hidroxila ou carboxila (C-OH, COOH) (72). Levando em consideração esses dados, os locais epoxídicos mais disponíveis são os melhores para fixar íons. Além disso, os grupos epóxi localizam-se no interior da folha de GO, mas a grande maioria das hidroxilas localizam-se nas extremidades. Nas imagens de MET as nanopartículas povoam as folhas de rGO mais ao centro do que na borda indicando sua associação às funções epoxídicas.

Como alternativa, poderia haver um sanduíche onde as NPs são envolvidas pelas folhas de rGO. Como dito anteriormente, as folhas de rGO prendem-se as NPs de  $CoFe_2O_4$  por atração eletrostática. Outra condição observada é de que a acomodação das NPs se dá em termos de eletropositividade e tamanho iônico. A alta carga e menor tamanho facilitam a formação das NPs mais próximas ao centro da folha de rGO. O íon  $Fe^{3+}$  tem mais afinidade com o oxigênio facilmente disperso nas nanofolhas de rGO. A análise de mapeamento por EDS, Figura 5.12 (c), confirma a incorporação de NPs de  $CoFe_2O_4$  mais próximas ao centro das nanofolhas de rGO.

## 5.5 Anisotropia Magnética

Anisotropia magnética pode ser entendida como a perspectiva que um material magnético tem de se magnetizar em certas direções. Existem diferentes contribuições para a anisotropia magnética, entre as quais a anisotropia magnetocristalina e a anisotropia de forma (164). Ambas as condições se apresentam no material estudado, e, desta forma, as imagens de MET da Figura 5.14 contribuem no entendimento da influência da anisotropia de forma e magnetocristalina. A Figura 5.16 colabora na compreensão de comportamento de anisotropia magnética.

A Figura 5.16 apresenta o espectro de ressonância ferromagnética em que é possível observar um deslocamento das curvas para campos magnéticos maiores quando a temperatura aumenta. Desse modo, o deslocamento observado se deve ao aumento da temperatura. O aumento da anisotropia de forma e, conseqüentemente, o aumento da largura de linha pico-a-pico. De acordo com as caracterizações por difração de raio X (tabela 5.5) e análise morfológica (Anexo 3), sugere-se que o aumento da temperatura está associado a um aumento do tamanho médio das partículas. Conseqüentemente, o aumento da largura de linha pico-a-pico são compatíveis com outras caracterizações.

## 5.6 Desempenho do Nanocompósito $CoFe_2O_4/rGO$ como Material Absorvedor de Micro-ondas

Para determinar a capacidade de absorção de micro-ondas do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  300°C 10 h, foi empregada a técnica de medição pelo método da linha de

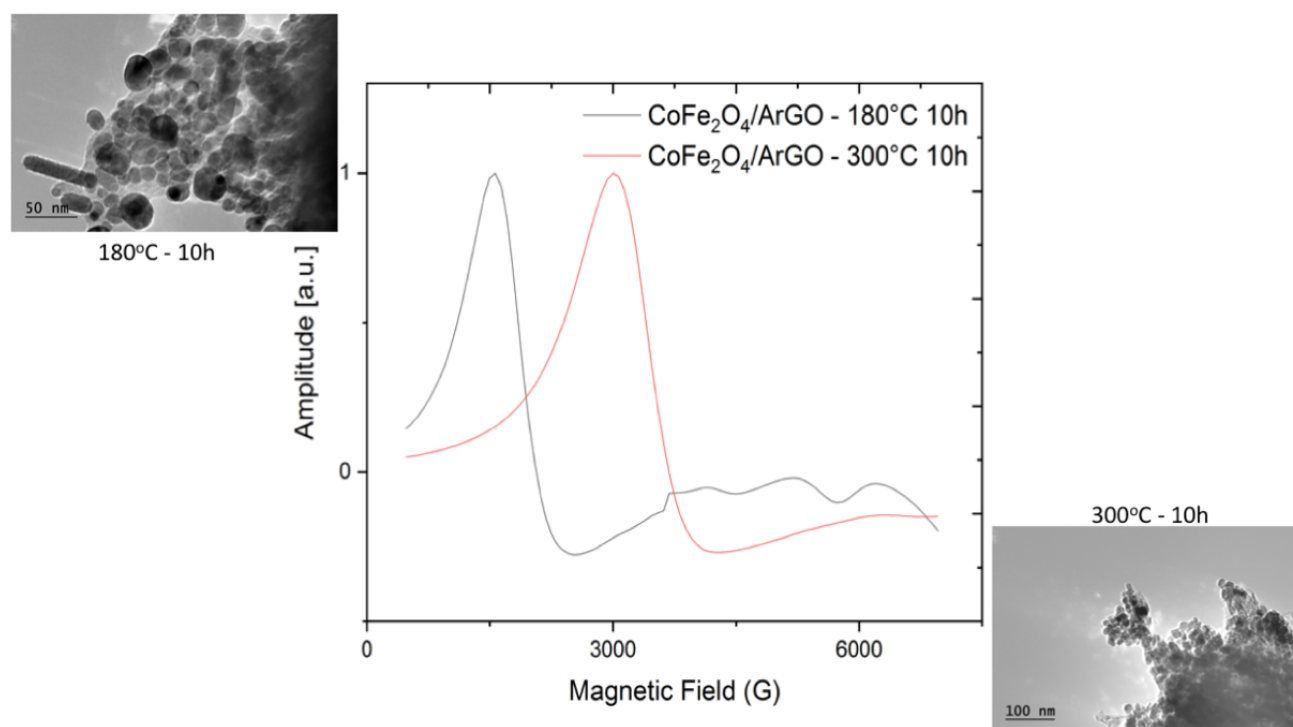


Figura 5.16 – Espectro de RFM dos compósitos  $CoFe_2O_4/rGO$  sintetizados a  $180^\circ C$  e  $300^\circ C$  por 10 h.

transmissão em guia de ondas, sendo os resultados apresentados de perdas por reflexão das amostras em função da frequência da radiação incidente, na faixa de 8,2 a 12,4 GHz, que é a banda X.

Nos gráficos das Figuras. 5.20, 5.21 e 5.22 estão apresentadas as curvas de permissividade e permeabilidade complexa na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz, dos corpos de prova com espessura 2 mm calculados pelo equipamento KEYSIGHT modelo N5236A. O trabalho de Zong et al.(103) reporta os valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  na faixa de 7,2 - 12,0 e 0,9 - 6,5, respectivamente para o compósito  $CoFe_2O_4/rGO$  na faixa de frequência de 2–18 GHz, que são relativamente maiores do que as nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  puras sintetizadas via reação hidrotérmica (103).  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  diminuem gradualmente em decorrência da variação de tamanho das nanopartículas, enquanto  $\mu'$  e  $\mu''$  permanecem em torno de 1 e 0 em toda a faixa de frequência. É possível especular que a concentração de GO, usada neste trabalho, esteja abaixo da ideal, pois os valores obtidos em relação ao compósito estão semelhantes ao da  $CoFe_2O_4$  pura, onde a concentração de GO influenciará diretamente na dispersão da  $CoFe_2O_4$  depositados nas folhas resultantes de rGO. Vale destacar que o processo de síntese permite a obtenção de rGO, além disso, a espectroscopia Raman e FTIR permitem sugerir que houve redução significativa do GO em rGO na formação do compósito  $CoFe_2O_4/rGO$ . Contudo, o comportamento decorrente da variação do tamanho da partícula pode ser observado, assim como no estudo de Zong et al.(103).

A partir dos dados permissividade e permeabilidade foi possível estimar, grafica-

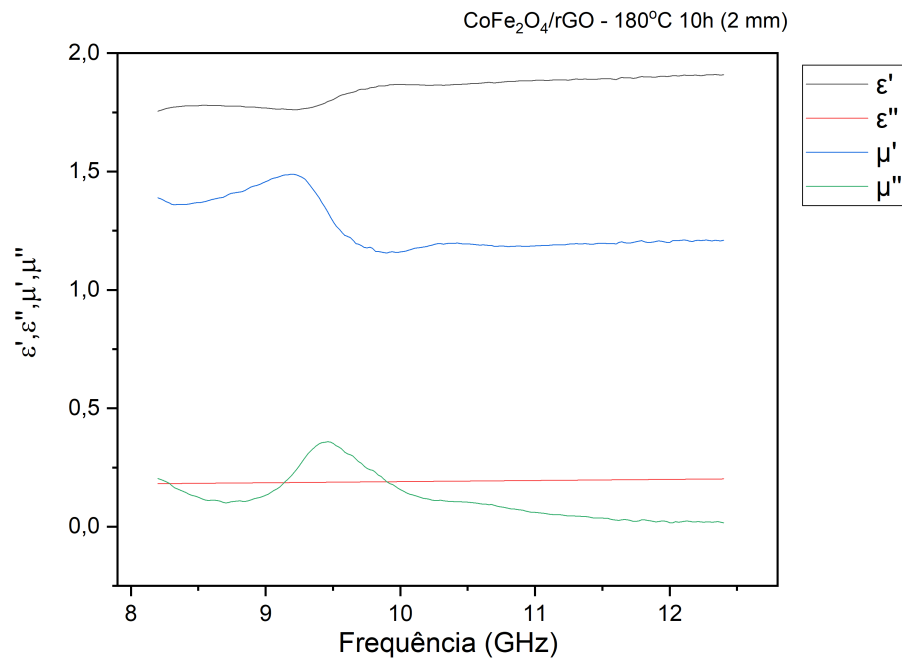


Figura 5.17 – Valores de permissividade e permeabilidade complexas dos corpos-de-prova de *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO* em resina epóxi para espessura de 2 mm a 180°C por 10 h.

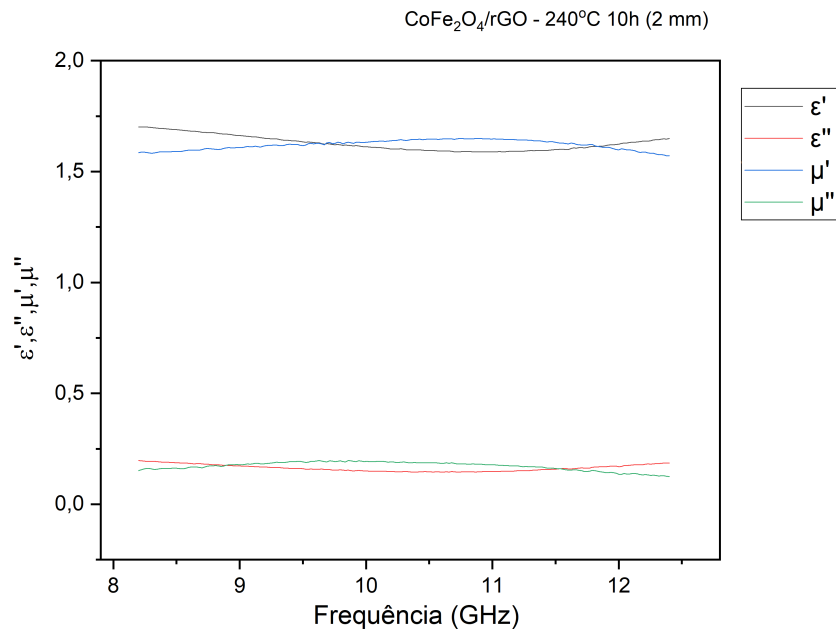


Figura 5.18 – Valores de permissividade e permeabilidade complexas dos corpos-de-prova de *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO* em resina epóxi para espessura de 2 mm a 240°C por 10 h.

mente, o comportamento absorvedor de micro-ondas por meio dos resultados de perdas

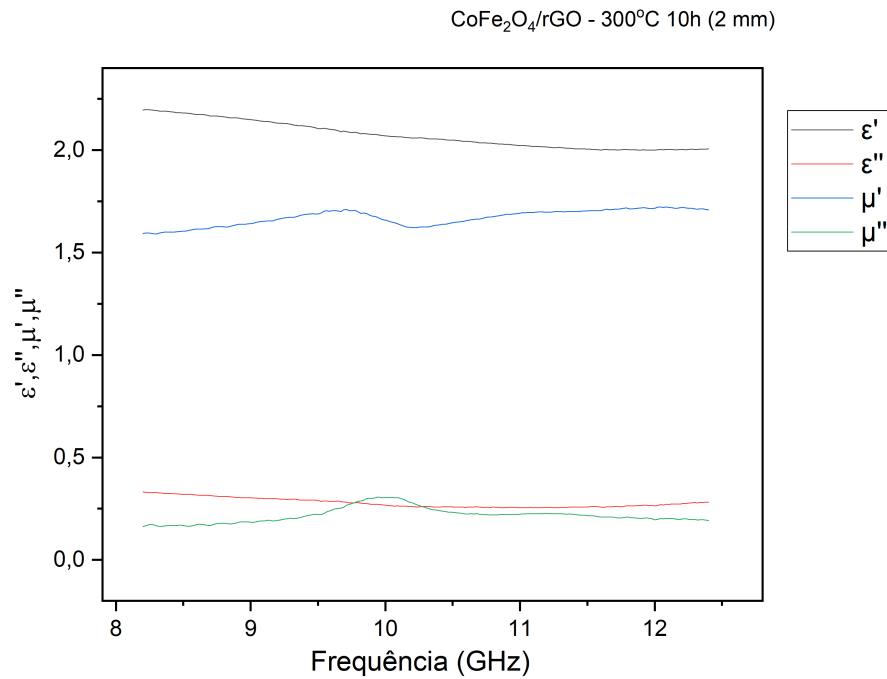


Figura 5.19 – Valores de permissividade e permeabilidade complexas dos corpos-de-prova de  $CoFe_2O_4/rGO$  em resina epóxi para espessura de 2 mm a 300°C por 10 h.

por reflexão. Tais dados são adquiridos a partir dos cálculos apresentados pelas Equações 5.3 e 5.4:

$$R_L(dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1} \right| \quad \text{Equação 5.3}$$

em que:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[ j \left( \frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \right] \quad \text{Equação 5.4}$$

em que:

- $Z_{in}$  (Impedância intrínseca)
- $f$  (Frequência)
- $d$  (Espessura)
- $c$  (Velocidade da Luz)
- $\epsilon_r \mu_r$  (Permissividade e Permeabilidade)
- $R_L(dB)$  (Perdas por reflexão)

A partir da Equação 5.3 foi possível obter os gráficos de refletividade (dB) versus frequência (GHz) para diferentes espessuras de  $CoFe_2O_4/rGO$  em resina epóxi (180°C, 240°C e 300°C) apresentados nas Figura 5.20, 5.21 e 5.22. Os resultados sugerem potencial absorção por parte do nanocompósito dada a variação de espessura. Tal capacidade de

absorção pode estar associada aos mecanismos de absorção por perdas dielétricas, centros espalhadores e múltiplas reflexões, que de acordo com Green e Chen(165), que ocorrem por meio da interação da heteroestrutura do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  com a micro-onda.

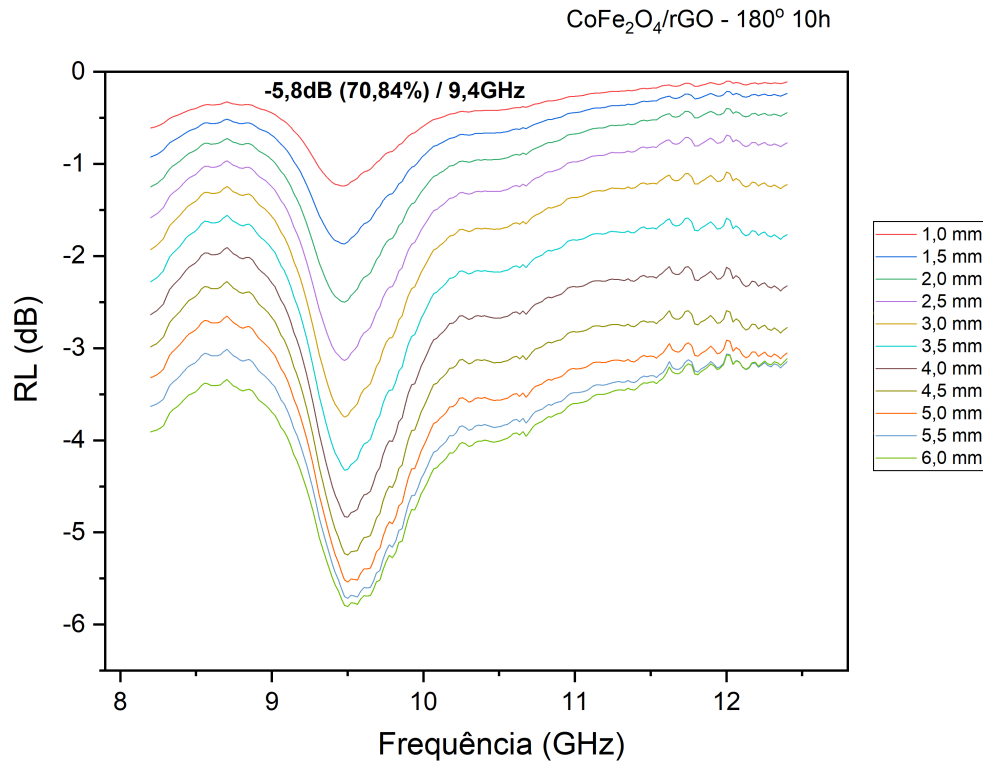


Figura 5.20 – Perdas por reflexão da tinta de  $CoFe_2O_4/rGO$  180°C por 10 h à base de resina epóxi

A partir dos gráficos de perdas por reflexão, sugere-se que ocorra uma sutil melhora na absorção da micro-onda diante do aumento da temperatura. As nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  comportam-se como centros espalhadores, atuando como defeitos, absorvendo a radiação e aprisionando as correntes que são formadas na superfície do material, fazendo com que a energia incidente seja transformada em energia térmica por efeito Joule. Tal relação pode ser observada na Figura 5.23.

De igual modo, as perdas dielétricas ocorrem pela presença das NPs de  $CoFe_2O_4$  por meio da interação da componente elétrica da radiação eletromagnética, o que impede as cargas elétricas de fluírem pelo material, contribuindo assim para a permissividade desse material. Por fim, o mecanismo de múltiplas reflexões ocorre entre as folhas de rGO, pois quando a radiação interage com o nanocompósito a micro-onda sofre um cancelamento de fases por múltiplas reflexões, devido ao espaçamento existente entre as folhas de rGO.

Além disso, as Figuras. 5.20, 5.21 e 5.22, de forma análoga, permitem inferir que a espessura é um fator relevante na absorção de micro-ondas. Admitindo que a variação de espessura influencia na dispersão das nanopartículas, estima-se que para determinadas



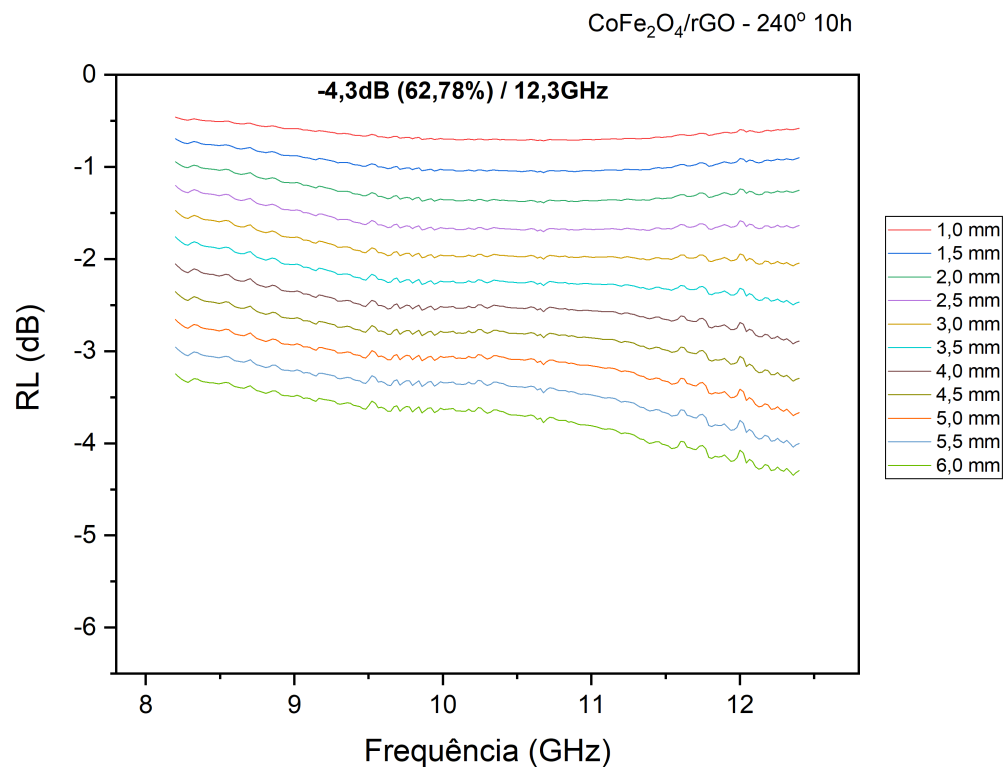


Figura 5.21 – Perdas por reflexão da tinta de  $CoFe_2O_4/rGO$  240°C por 10 h à base de resina epóxi

espessuras haverá maior ou menor dispersão de NPs de  $CoFe_2O_4/rGO$ , buscando-se, portanto, uma espessura ótima a partir da análise. Sendo assim, a espessura de 6 mm apresenta-se como melhor resultado, em comparação com as outras medidas, tornando-a ideal para a absorção com perdas de -5,8 dB a 9,4 GHz (180°C por 10 h), -4,3 dB a 12,3 GHz (240°C por 10 h) e -6,1 dB a 9,9 GHz (300°C por 10 h), com percentual absorção de 70,84%, 62,78% e 74,88%, respectivamente.

Outro fator que pode ser observado, a partir dos gráficos de perda, é o caráter absorvedor, que está relacionado à faixa de absorção dentro do comprimento de onda analisado, podendo ser de banda estreita ou banda larga (166). Para as temperaturas de 180°C e 300°C a tinta apresenta um caráter absorvedor de banda estreita. Já para a temperatura de 240°C, a tinta apresenta um caráter absorvedor de banda larga. Vale ressaltar que absorvedores de ressonantes (banda estreita) são mais comuns do que os absorvedores de amplo espectro. Para fins de aplicação, absorvedores de banda estreita (que absorvem em uma frequência fixa ou em uma banda muito estreita de frequência), são interessantes para as aplicações relacionadas à área de compatibilidade eletromagnética (167). Já os absorvedores de banda larga (capazes de absorver numa extensa banda de frequências), apresentam boa aplicação para a área de redução de seção reta radar de alvos (70) (167).

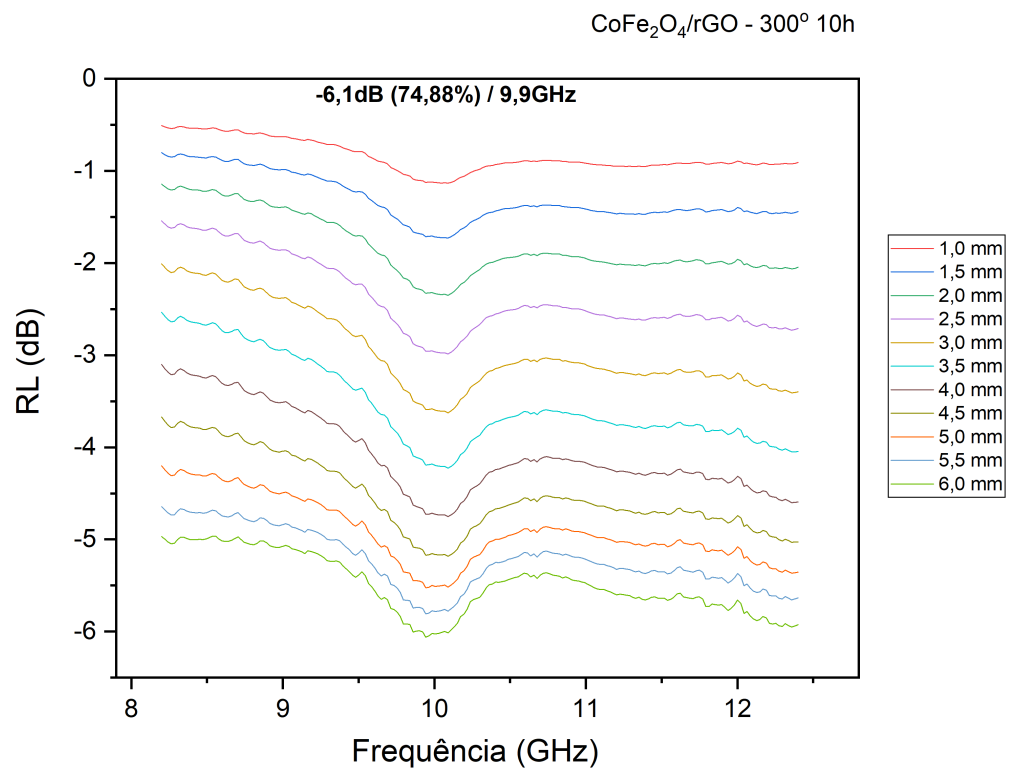


Figura 5.22 – Perdas por reflexão da tinta de  $CoFe_2O_4/rGO$  300°C por 10 h à base de resina epóxi

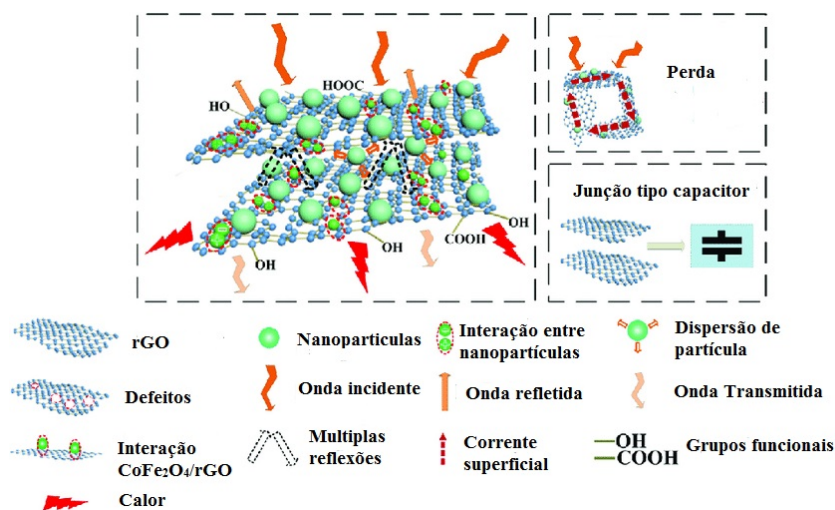


Figura 5.23 – Esquema da interação da micro-onda com o nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  sintetizado via reação hidrotérmica

Dados de refletividade direta foram obtidos a fim de observar o comportamento da tinta como MAM frente aos parâmetros S. As Figuras. 5.24, 5.25 e 5.26 apresentam dos dados de refletividade direta dos parâmetros S.

Pode-se observar que o valor do parâmetro S12 (transmissão) para a espessura depositada apresenta valores de perdas expressivos, sendo que os valores máximos de S12

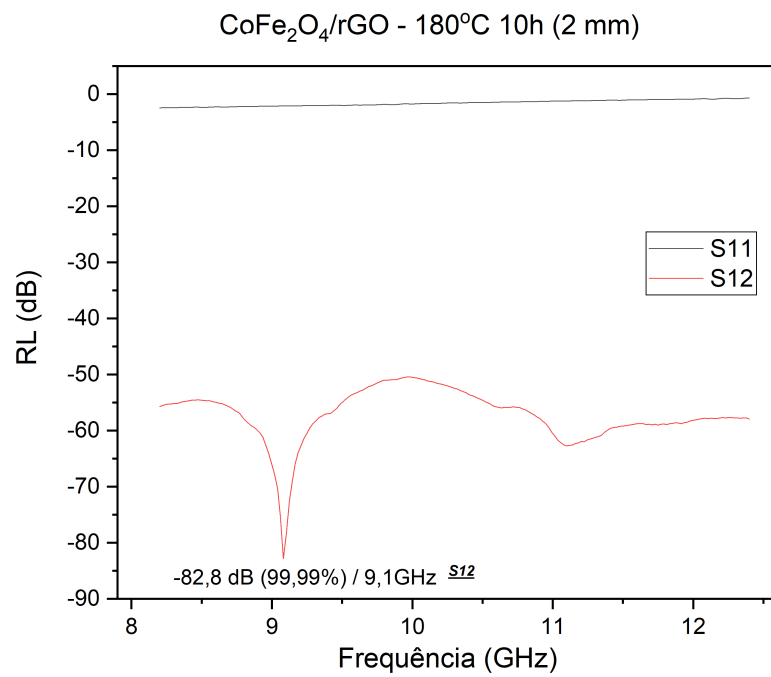


Figura 5.24 – Refletividade direta da tinta de  $CoFe_2O_4/rGO$  180°C por 10 h à base de resina epóxi com 2 mm de espessura.

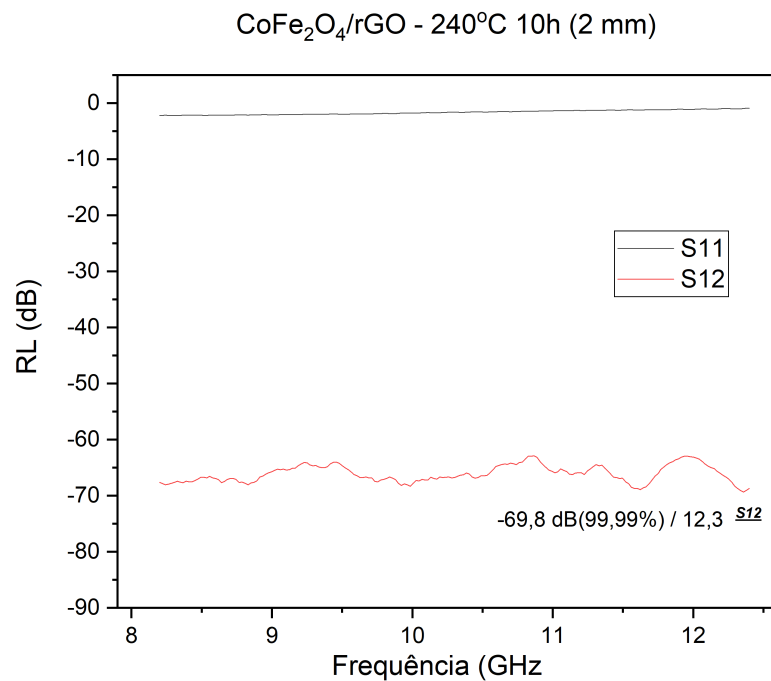


Figura 5.25 – Refletividade direta da tinta de  $CoFe_2O_4/rGO$  240°C por 10 h à base de resina epóxi com 2 mm de espessura.

na banda X para as tintas com composto produzido a 180°C por 10h, 240°C por 10h e 300°C por 10 h são iguais a -82,8 dB, -69,8 dB, -79,8 dB, respetivamente. Conjugando os

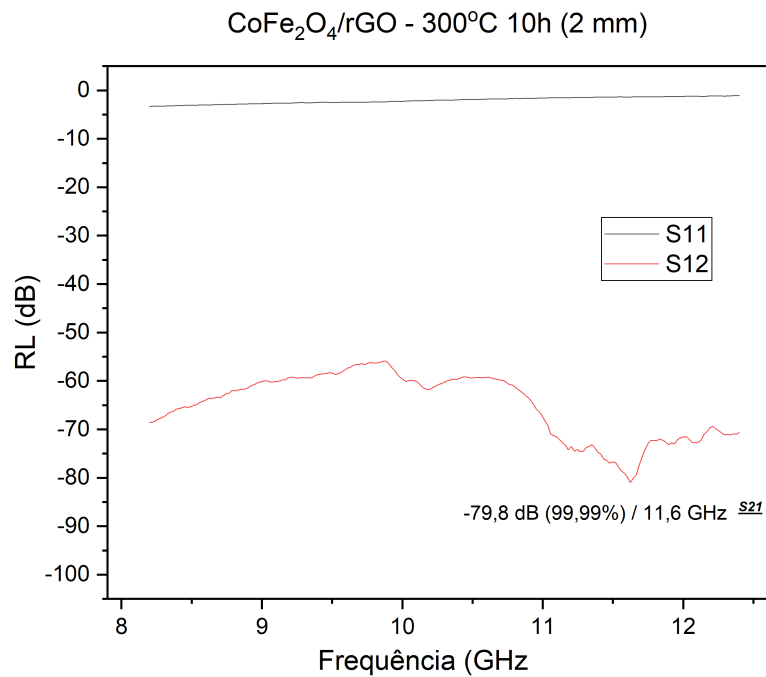


Figura 5.26 – Refletividade direta da tinta de  $CoFe_2O_4/rGO$  300°C por 10 h à base de resina epóxi com 2 mm de espessura.

resultados de refletividade direta com perdas por reflexão, quanto maior a espessura menor a quantidade de energia da onda eletromagnética que atravessa o material. Sendo assim, os valores obtidos demonstram que o compósito é um material relativamente transparente a micro-ondas com baixa interação no que tange a absorção de micro-ondas, como pode ser observado nos gráficos de perdas por reflexão das Figuras. 5.20, 5.21 e 5.22.

Para os resultados de absorção de micro-ondas, as tintas produzidas apresentaram resultados percentuais de 70,84%, 62,78% e 74,88% para o compósito  $CoFe_2O_4/rGO$  em resina epóxi com compósito sintetizado a 180°C, 240°C e 300°C, respectivamente. Porém, quando observados os valores de perda, os resultados estão abaixo do esperado. Segundo Zong et al.(103) Zong et al.(104), o compósito  $CoFe_2O_4/rGO$  sintetizado via rota hidrotérmica apresenta perdas por reflexão máxima de -45 dB e -48 dB, respectivamente, que representa 99% de absorção da micro-onda.

Possivelmente os resultados obtidos neste trabalho não se assemelham aos reportados neste texto de tese devido alguns fatores:

- 1 – tamanho da partícula;
- 2 – variação da concentração de GO e da ferrita de cobalto;
- 3 – multicamada;
- 3 – adição de possíveis etapas de síntese (recozimento do compósito, adição do GO já reduzido no reator hidrotérmico para a formação do compósito e adição de um material

dopante);

4 – estudo de absorção de micro-ondas em outras faixas do espectro.

A justificativa para melhora da absorção, devido ao tamanho da partícula  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  no compósito e à variação de concentração do GO sendo multicamada, pode estar associado a contribuição do mecanismo de múltiplas reflexões devido ao cancelamento de fases. A componente da onda eletromagnética que atravessa a superfície do material absorvedor de micro-ondas, sofre múltiplas reflexões no interior do material (Figura 5.27), devido à reflexão dos centros absorvedores de radiação eletromagnética (materiais dielétricos e/ou magnéticos) que se encontram dispersos homogeneamente em todo o volume interno do MAM (167).

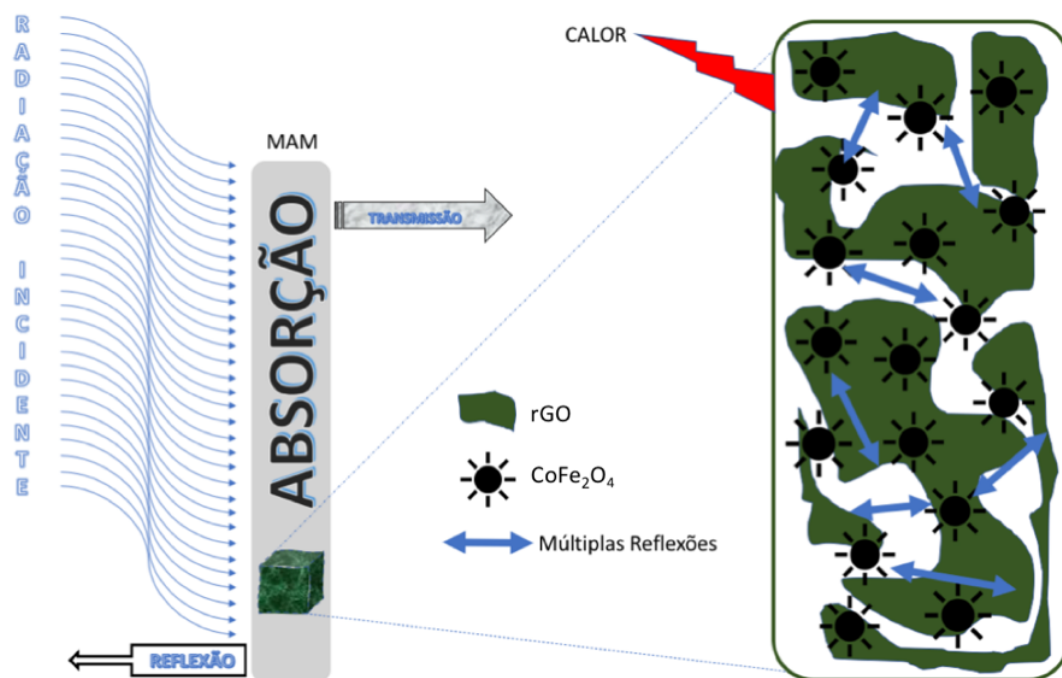


Figura 5.27 – Mecanismo de absorção por múltiplas reflexões.

De igual modo, podem ocorrer múltiplas reflexões entre as superfícies dos materiais absorvedores de micro-ondas (para material multicamada), sendo que essas múltiplas reflexões acontecem simultaneamente, justificando a atenuação da radiação. O mecanismo de absorção, associado a centros espalhadores, pode contribuir de forma significativa para melhora da absorção da micro-onda, e, desta forma, o rGO exerce papel fundamental. Para estruturas com espessura abaixo da espessura de absorção (skin depth), a presença de defeitos na estrutura é acentuada, influenciando diretamente nas propriedades elétricas do material (104). Desta forma, a resistividade elétrica de materiais com espessura reduzida é diferente da resistividade normalmente encontrada em tabelas para materiais volumétricos. Para o rGO, além da relação com a espessura da folha, a contribuição como centro espalhador está ligada a concentração do rGO na solução, como mostra a Figura 5.28. De acordo com Zong et al.(104), para baixas concentrações de rGO, o compósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$

apresentou melhores condições como MAM. Essa condição pode estar associada ao aumento da resistividade do rGO no compósito.

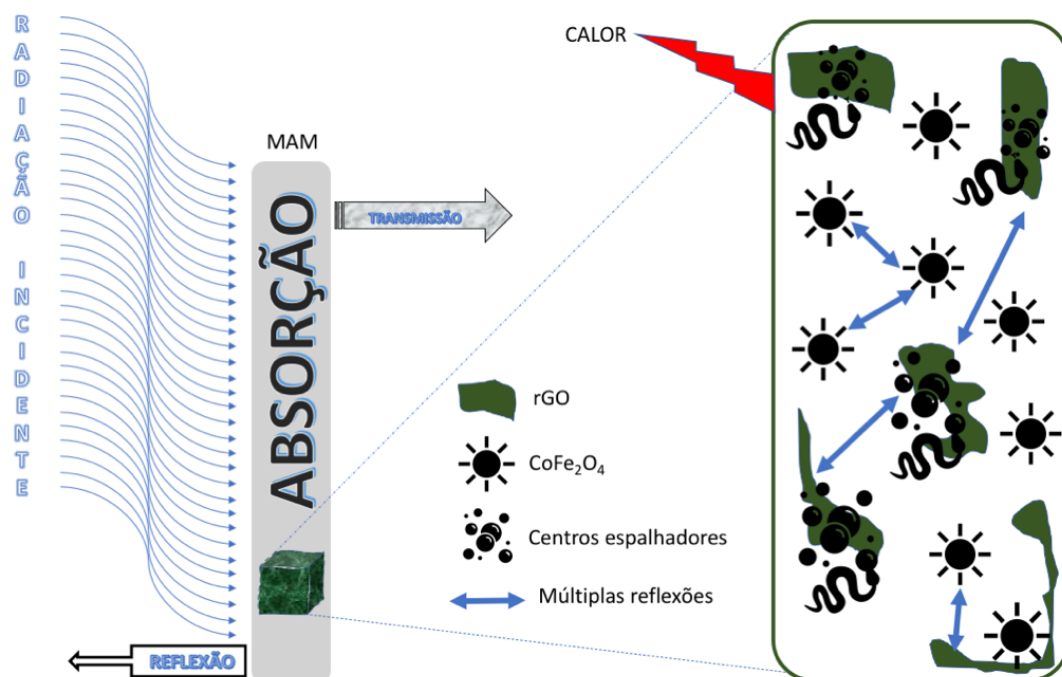


Figura 5.28 – Mecanismo de absorção por centros espalhadores.

Outro fator que pode contribuir na melhora da absorção de micro-ondas é estabelecer uma rota de síntese com uma etapa de recozimento, a fim de produzir partículas maiores para facilitar e potencializar o mecanismo de múltiplas reflexões. Zong et al.(104) sintetizaram o compósito ferrita de cobalto/rGO via rota hidrotérmica com passo adicional em que os pesquisadores recozeram as amostras e tiveram resultados de perdas por reflexão de -25 dB em 16,4 GHz. Sabe-se que as caracterizações de perdas por reflexão, deste trabalho de tese, acontecem na banda X. Porém, alguns trabalhos relatam que o compósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO apresenta um bom comportamento como MAM em diferentes frequências da micro-onda. Zong et al.(104), observaram boa absorção a 16,4 GHz, para avaliação na faixa de 2 a 18 GHz. Zong et al.(103), identificaram excelente absorção do compósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO em 17,4 GHz. Em outro trabalho pesquisadores observaram uma absorção expressiva em 15,8 GHz (103). Sendo assim, sugere-se que, para faixas de frequência acima do estudo neste trabalho de tese, o compósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO apresente melhores respostas como absorvedor de micro-ondas.

## 5.7 Energia de Ativação

Outro dado que pode ser extraído a partir dos resultados obtidos é a energia de ativação, que permite investigar a influência da temperatura no comportamento das amostras. Para obter o valor da energia de ativação do processo de crescimento de grão é

importante considerar o comportamento isócrono e isotérmico da variação do tamanho de grão (168).

Porém, para obter a energia de ativação neste trabalho de tese, foi utilizado um método alternativo. Através dos dados experimentais obtidos, nota-se que as variações de tamanho de cristalito estão em função da temperatura. Então, foi feita uma avaliação do crescimento de cristalitos através da variação da temperatura de síntese, nos tempos de 4 h e 10 h. Através da equação 5.5 foi possível obter uma curva da energia de ativação.

$$\frac{D^2 - D_0^2}{t} = K e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ Equação 5.5}$$

Para a equação supracitada, (D) representa o tamanho de cristalito, (t) tempo, K constante,  $E_a$  energia de ativação, R constante dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e T temperatura. Contudo, o gráfico da figura 5.29 foi obtido a partir da Equação 5.5.

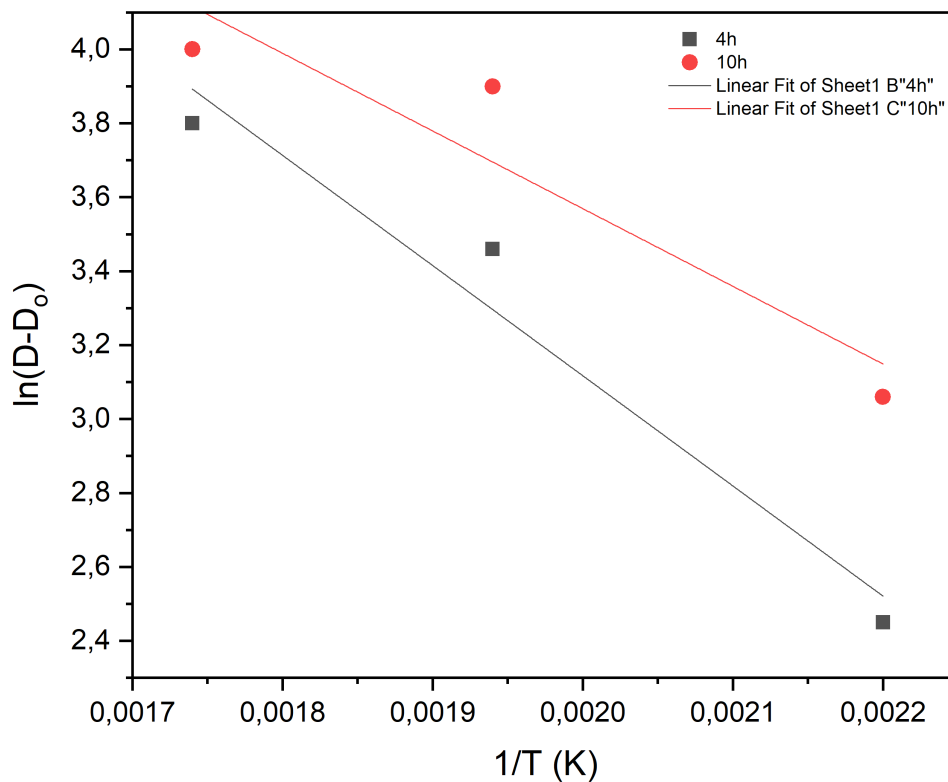


Figura 5.29 – Gráfico de  $\ln(D-D_0)$  dos pontos experimentais para as temperaturas de  $180^\circ\text{C}$  (453K),  $240^\circ\text{C}$  (513K) e  $300^\circ\text{C}$  (573K) em função do inverso da temperatura de reação. O ajuste linear destes pontos permite obter o valor da energia de ativação do processo de crescimento.

A cinética associada a síntese do compósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  nas temperaturas de  $180^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$  nos tempos de 4 h e 10 h, pode ser observada na figura 5.29. As energias de ativação calculadas a partir das equações das retas foram  $37,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) e  $40,3$

KJ.mol<sup>-1</sup>) para 4 h e 10 h respectivamente. Desta forma, os dados de energia de ativação corroboram as informações observadas via FTIR, Raman, DRX e MET, mostrando que o tamanho médio dos cristalitos aumenta quando a temperatura aumenta. Propondo que, o aumento da temperatura é diretamente proporcional ao aumento do tamanho de cristalito.



## 6 CONCLUSÕES

Foram produzidas nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  depositadas sobre rGO pelo método hidrotérmico para aplicação como material absorvedor de micro-ondas na faixa de 8,2 a 12,4 GHz. Foram avaliados diversos aspectos, entre os quais a metodologia de síntese, a adesão das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  às folhas de rGO, a morfologia e a cristalinidade da heteroestrutura e o desempenho como material absorvedor de micro-ondas. Em função dos resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

- a caracterização do óxido de grafeno (GO) confirmou que a metodologia de síntese foi satisfatória e com excelente capacidade de reprodução;
- a produção do compósito nanoestruturado  $CoFe_2O_4/rGO$  via reação hidrotérmica demonstrou-se adequada para deposição da  $CoFe_2O_4$  nas folhas de rGO para formação do compósito.
- a caracterização do compósito por diferentes técnicas permitiu identificar:
  - Difração de Raios X (DRX): as fases presentes, o tamanho de cristalito, a influência da temperatura no processamento e produto final; além de confirmar a composição das nanopartículas de ferrita.
  - por Raman: principal caracterização para matérias como grafeno e seus alótropos, tal técnica permitiu inferir que houve síntese do compósito, tomando por base a presença dos modos vibracionais da  $CoFe_2O_4$  e rGO na heteroestrutura, além da confirmação da redução do GO para rGO.
  - por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): mostrou a dispersão das folhas GO e a forma de “pérola craquelada” do compósito  $CoFe_2O_4/rGO$ , formando pequenos aglomerados.
  - por Microscopia Eletrônica Transmissão (MET): foi possível confirmar que o método de síntese por reação hidrotérmica é eficiente na produção do nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$ ; Além disso, foi possível estimar o tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas.
  - por RFM: confirmou-se a condição de anisotropia magnetocristalina existência na ferrita de cobalto e sua variação devido a anisotropia de forma.
  - por FTIR: foi possível identificar uma condição cinética por meio desta técnica, em que o aumento da temperatura provocou a supressão de grupos funcionais existentes; além disso, os modos vibracionais encontrados confirmam que houve redução do GO e a existência da  $CoFe_2O_4$ .

- o nanocompósito produzido apresenta potencial aplicação como material absorvedor de micro-ondas;
- as variáveis temperatura e tempo são fatores que influenciam no resultado e comportamento final do nanocompósito. A variação de temperatura (180°C, 240°C e 300°C) e tempo (4 h, 7 h e 10 h) de síntese provocou o aumento das partículas aglomeradas e cristalitos;
- os mecanismos de absorção presentes na heteroestrutura são:
  - > *centros espalhadores*: a presença das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  diminui a mobilidade dos elétrons devido a diminuição do livre caminho médio e, conseqüentemente, confinando a radiação na estrutura do nanocompósito;
  - > *perdas dielétricas*: a interação entre a ferrita de cobalto e a componente elétrica da radiação eletromagnética impedem as cargas elétricas de fluírem pelo material em função da permissividade do material;
  - > *múltiplas reflexões*: esse mecanismo está associado ao fato de existir um espaçamento entre as folhas de rGO o que provoca um cancelamento de fases por múltiplas reflexões quando a radiação interage com o compósito.,
- os dados de perdas por reflexão apresentaram valores de perda máxima de -5,8 dB a 9,4 GHz (180°C por 10 h), -4,3 dB a 12,3 GHz (240°C por 10 h) e -6,1 dB a 9,9 GHz (300°C por 10 h), com percentual absorção de 70,84%, 62,78% e 74,88%, respectivamente;
- entre as espessuras calculadas, a espessura de 6 mm é apontada como adequada para a dispersão das NPs de  $CoFe_2O_4/rGO$ , apresentando perdas de -6,1 dB a 9,9 GHz absorção máxima de 74,88%;
- o nanocompósito  $CoFe_2O_4/rGO$  apresentou caráter absorvedor de banda estreita, em que a faixa de absorção seletiva se restringe entre 9,5 e 10,2 GHz;

Contudo, os resultados apontam a necessidade de melhora no processamento e a variação de alguns parâmetros, a fim de potencializar a capacidade da tinta à base de  $CoFe_2O_4/rGO$  em resina epóxi como absorvedoras de micro-ondas até atingir uma absorção desejada próxima ou inferior a -18 dB.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos, neste trabalho de tese, foi possível identificar algumas necessidades que podem ser sanadas, com objetivo de melhorar os resultados de absorção de micro-ondas:

- Estabelecer uma metodologia de recozimento no compósito com a intenção de provocar um aumento das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  e assim contribuir significativamente com o mecanismo de cancelamento de fases.

- Para refinar o tempo e temperatura de recozimento no compósito, sugere-se diminuir a concentração dos precursores cloreto de cobalto e cloreto férrico. Consequentemente, diminuir a concentração de ferrita de cobalto. Ou seja, variar a razão  $CoFe_2O_4/rGO$ .

- Adicionar GO já reduzido no reator hidrotérmico, facilitando a dispersão das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ . Desta forma, o recozimento no material, redução do GO crescimento da ferrita de cobalto seria mais eficaz, o que permitiria conjugar e potencializar os mecanismos absorvedores de micro-ondas, existentes na heteroestrutura.

- Outro possível trabalho, seria avaliar a influência da adição de dopantes ao nanocompósito, como, por exemplo: Ag, Mn, Ni, entre outros buscando melhoria no mecanismo de absorção por centros espalhadores.

- Para considerações futuras, seria desejável o estudo para inferir o número de camadas presentes nas amostras através do estudo da banda 2D, com curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D. Segundo Malard et al., este ajuste se aplica quando há muitas camadas de grafeno, indicando um número de camadas de grafeno maior que cinco não sendo possível. Através dos resultados de AFM e Raman o GO produzido se enquadra nas condições para tal estudo.

## REFERÊNCIAS

- 1 TEGOU, E.; PSEIROPOULOS, G.; FILIPPIDOU, M.; CHATZANDROULIS, S. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications. *Microelectronic Engineering*, Elsevier BV, v. 159, p. 146–150, jun. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.03.030>>.
- 2 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 438, n. 7065, p. 197–200, nov 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature04233>>.
- 3 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat1849>>.
- 4 NOVOSELOV, K. S.; FALKO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 490, n. 7419, p. 192–200, out. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature11458>>.
- 5 NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jul. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>>.
- 6 WANG, Y.; SHI, Z.; YIN, J. Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 4, p. 1127–1133, abr. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am1012613>>.
- 7 PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 90, p. 75–127, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>>.
- 8 SUN, H.; GE, G.; ZHU, J.; YAN, H.; LU, Y.; WU, Y.; WAN, J.; HAN, M.; LUO, Y. High electrical conductivity of graphene-based transparent conductive films with silver nanocomposites. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 5, n. 130, p. 108044–108049, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c5ra24650d>>.
- 9 YANG, H.; KANNAPPAN, S.; PANDIAN, A. S.; JANG, J.-H.; LEE, Y. S.; LU, W. Graphene supercapacitor with both high power and energy density. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, n. 44, p. 445401, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa8948>>.

- 10 TSANG, A. C.; KWOK, H. Y.; LEUNG, D. Y. The use of graphene based materials for fuel cell, photovoltaics, and supercapacitor electrode materials. *Solid State Sciences*, Elsevier BV, v. 67, p. A1–A14, maio 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.015>>.
- 11 BAHADIR, E. B.; SEZGINTÜRK, M. K. Applications of graphene in electrochemical sensing and biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier BV, v. 76, p. 1–14, fev. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.008>>.
- 12 YANG, Y.; ASIRI, A. M.; TANG, Z.; DU, D.; LIN, Y. Graphene based materials for biomedical applications. *Materials Today*, Elsevier BV, v. 16, n. 10, p. 365–373, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.09.004>>.
- 13 WU, M.; HE, H.; ZHAO, Z.; YAO, X. Electromagnetic and microwave absorbing properties of iron fibre-epoxy resin composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 33, n. 19, p. 2398–2401, set. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/19/309>>.
- 14 WEI, J.; LIU, J.; LI, S. Electromagnetic and microwave absorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic films plated on hollow glass spheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 312, n. 2, p. 414–417, maio 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.128>>.
- 15 OHLAN, A.; SINGH, K.; CHANDRA, A.; DHAWAN, S. K. Microwave absorption properties of conducting polymer composite with barium ferrite nanoparticles in 12.4–18 GHz. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 93, n. 5, p. 053114, ago. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2969400>>.
- 16 RAJENDRAN, M.; PULLAR, R.; BHATTACHARYA, A.; DAS, D.; CHINTALAPUDI, S.; MAJUMDAR, C. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 232, n. 1–2, p. 71–83, jun. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00151-2)>.
- 17 ZHOU, P.; DENG, L.; XIE, J.; LIANG, D. Effects of particle morphology and crystal structure on the microwave properties of flake-like nanocrystalline Fe<sub>3</sub>Co<sub>2</sub> particles. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 448, n. 1–2, p. 303–307, jan. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.061>>.
- 18 MOHAMED, R.; RASHAD, M.; HARAZ, F.; SIGMUND, W. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 322, n. 14, p. 2058–2064, jul. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.034>>.
- 19 LIN, K.-Y. A.; HSU, F.-K.; LEE, W.-D. Magnetic cobalt–graphene nanocomposite derived from self-assembly of MOFs with graphene oxide as an activator for peroxymonosulfate. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 18, p. 9480–9490, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c4ta06516f>>.
- 20 KNOTT, E. F. Radar cross section fundamentals. In: *Radar Cross Section Measurements*. Springer US, 1993. p. 1–26. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9904-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9904-9_1)>.

- 21 EMERSON, W. Electromagnetic wave absorbers and anechoic chambers through the years. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 21, n. 4, p. 484–490, jul. 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/tap.1973.1140517>>.
- 22 CHAMBERS, B. Radar absorbing materials from theory to design characterization k.j. vinoy and r.m. jha kluwer academic publishers, po box 322, 3300 ah dordrecht, the netherlands. 1995. 190pp. illustrated. £85.25. *The Aeronautical Journal (1968)*, Cambridge University Press, v. 101, n. 1003, p. 141–141, 1997.
- 23 MACHINERY, N. *Dispositif et procédé pour l'amélioration de dispositifs de production et de réception d'ondes électriques ultra-courtes*. [S.l.], 1936.
- 24 HALPERN, O. *Isotropic absorbing layers*. [S.l.], 1960. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2951247A/en>>.
- 25 QIN, F.; BROSSEAU, C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 111, n. 6, p. 061301, mar 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3688435>>.
- 26 SALISBURY, W. W. *ABSORBENTB9RYE9R.ELECTR9: "MAGNETIC WAVE*. [S.l.], 1952. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2599944A/en>>.
- 27 NEHER, L. *Non-reflecting background for testing microwave equipment*. [S.l.], 1953.
- 28 SILVA, M. W. B.; ARAUJO, H. X.; CAMPOS, A. L. P. S. Design of a narrow band and wideband absorbers using resistive FSS concept for the x and ku band application. *Microwave and Optical Technology Letters*, Wiley, v. 60, n. 9, p. 2128–2132, ago. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/mop.31305>>.
- 29 TILEY, J. W. *Radar wave absorption*. [S.l.], 1944.
- 30 TANNER, H. A. *FIBROUS MiCROWAVE ABSORBER*. [S.l.], 1961.
- 31 MCMILLAN, E. B. *MiCROWAVE RADIATiON ABSORBERS*. [S.l.], 1958.
- 32 SEVERIN, H. Nonreflecting absorbers for microwave radiation. *IRE Transactions on Antennas and Propagation*, v. 4, n. 3, p. 385–392, 1956.
- 33 PETROV, V. M.; GAGULIN, V. V. Inorganic materials. *Inorganic Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 37, n. 2, p. 93–98, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/a:1004171120638>>.
- 34 GAYLOR, K. *RADAR ABSORBING MATERIALS - MECHANISMS AND MATERIALS*. DSTO, 1989. v. 111. 061301 p. Disponível em: <<https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA215068>>.
- 35 NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 1, p. 109–162, jan. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>>.

- 36 THAKUR, P.; CHAHAR, D.; TANEJA, S.; BHALLA, N.; THAKUR, A. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 46, n. 10, p. 15740–15763, jul. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287>>.
- 37 WU, Z.-S.; REN, W.; WEN, L.; GAO, L.; ZHAO, J.; CHEN, Z.; ZHOU, G.; LI, F.; CHENG, H.-M. Graphene anchored with co<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 6, p. 3187–3194, maio 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn100740x>>.
- 38 VAJTAI, R. (Ed.). *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>>.
- 39 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/354056a0>>.
- 40 GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 5, p. 403–408, jul. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nchem.281>>.
- 41 WICAKSONO, Y. *Dynamical mean-field theoretical approach to explore the magnetic field dependence of magnetite-graphene oxide nanoparticle systems*. Tese (Doutorado) — Osaka University, Osaka, osaka, Japan, 2016.
- 42 GOMEZ-NAVARRO, C.; MEYER, J. C.; SUNDARAM, R. S.; CHUVILIN, A.; KURASCH, S.; BURGHARD, M.; KERN, K.; KAISER, U. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 4, p. 1144–1148, abr. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl9031617>>.
- 43 OJHA, K.; ANJANEYULU, O.; GANGULI, A. K. Graphene-based hybrid materials: synthetic approaches and properties. *Current Science*, Current Science Association, v. 107, n. 3, p. 397–418, 2014. ISSN 00113891. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/24103493>>.
- 44 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 8, p. 4806–4814, jul. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn1006368>>.
- 45 CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 39, n. 8, p. 3157, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b923596e>>.
- 46 CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 3157–3180, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B923596E>>.
- 47 YAZDI, G. R.; IAKIMOV, T.; YAKIMOVA, R. Epitaxial graphene on sic: A review of growth and characterization. *Crystals*, v. 6, n. 5, 2016. ISSN 2073-4352. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4352/6/5/53>>.

- 48 NORIMATSU, W.; KUSUNOKI, M. Epitaxial graphene on sic0001: advances and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 3501–3511, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54523G>>.
- 49 MITSUHASHI, F.; OKADA, M.; TATENO, Y.; NAKABAYASHI, T.; UENO, M.; NAGASAWA, H.; FUKIDOME, H.; SUEMITSU, M. Extremely uniform epitaxial growth of graphene from sputtered SiC films on SiC substrates. *MRS Advances*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 1, p. 51–56, dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/adv.2016.635>>.
- 50 HU, B.; AGO, H.; ITO, Y.; KAWAHARA, K.; TSUJI, M.; MAGOME, E.; SUMITANI, K.; MIZUTA, N.; IKEDA, K. ichi; MIZUNO, S. Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD. *Carbon*, Elsevier BV, v. 50, n. 1, p. 57–65, jan. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.002>>.
- 51 BHAVIRIPUDI, S.; JIA, X.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 10, p. 4128–4133, out. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl102355e>>.
- 52 SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c6ra07626b>>.
- 53 DONG, L.; YANG, J.; CHHOWALLA, M.; LOH, K. P. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 46, n. 23, p. 7306–7316, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7cs00485k>>.
- 54 ZAABA, N.; FOO, K.; HASHIM, U.; TAN, S.; LIU, W.-W.; VOON, C. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: Solvent influence. *Procedia Engineering*, Elsevier BV, v. 184, p. 469–477, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>>.
- 55 CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KANG, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Informa UK Limited, v. 35, n. 1, p. 52–71, fev. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408430903505036>>.
- 56 CANO-MÁRQUEZ, A. G.; RODRÍGUEZ-MACÍAS, F. J.; CAMPOS-DELGADO, J.; ESPINOSA-GONZÁLEZ, C. G.; TRISTÁN-LÓPEZ, F.; RAMÍREZ-GONZÁLEZ, D.; CULLEN, D. A.; SMITH, D. J.; TERRONES, M.; VEGA-CANTÚ, Y. I. Ex-mwnts: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Letters*, v. 9, n. 4, p. 1527–1533, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl803585s>>.
- 57 JIAO, L.; ZHANG, L.; WANG, X.; DIANKOV, G.; DAI, H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 458, n. 7240, p. 877–880, abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature07919>>.
- 58 KOSYNKIN, D. V.; HIGGINBOTHAM, A. L.; SINITSKII, A.; LOMEDA, J. R.; DIMIEV, A.; PRICE, B. K.; TOUR, J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 458, n. 7240, p. 872–876, abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature07872>>.



- 59 SMITH, A. T.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B.; SUN, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, Elsevier BV, v. 1, n. 1, p. 31–47, mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>>.
- 60 SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 61 SUGIMOTO, M. The past, present, and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 82, n. 2, p. 269–280, dez. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x>>.
- 62 SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 82, n. 12, p. 3279–3292, dez. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>>.
- 63 JR., D. G. R. W. D. C. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10. ed. England: Winley, 2018. 476 p.
- 64 JUN, Y. wook; SEO, J. wook; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society (ACS), v. 41, n. 2, p. 179–189, fev. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar700121f>>.
- 65 RAMO JONH R. WHINNERY, T. V. D. S. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Brazil: Guanabara Dois, 1981.
- 66 NYFORS, P. V. E. G. *Industrial Microwave Sensors*. 1. ed. England: Artech House, 1981. 364 p.
- 67 AGILENT. *Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*. [S.l.], 2007. 32 p.
- 68 DONALD, M. *Electromagnetic Shielding Handbook Series on Electromagnetic Interference and Compatability*. England: Interference Control Technologies, 1988. 616 p.
- 69 BROSSEAU, C.; YOUSSEF, J. B.; TALBOT, P.; KONN, A.-M. Electromagnetic and magnetic properties of multicomponent metal oxides heterostructures: Nanometer versus micrometer-sized particles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 93, n. 11, p. 9243–9256, jun. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1570935>>.
- 70 CHENG, Y.; HE, B.; ZHAO, J.; GONG, R. Ultra-thin low-frequency broadband microwave absorber based on magnetic medium and metamaterial. *Journal of Electronic Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 46, n. 2, p. 1293–1299, nov. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11664-016-5115-z>>.
- 71 JIA, Z.; LAN, D.; LIN, K.; QIN, M.; KOU, K.; WU, G.; WU, H. Progress in low-frequency microwave absorbing materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 29, n. 20, p. 17122–17136, ago. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9909-z>>.

- 72 MKHOYAN, K. A.; CONTRYMAN, A. W.; SILCOX, J.; STEWART, D. A.; EDA, G.; MATTEVI, C.; MILLER, S.; CHHOWALLA, M. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 3, p. 1058–1063, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl8034256>>.
- 73 DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b917103g>>.
- 74 PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 4, p. 217–224, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>>.
- 75 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 8, p. 4806–4814, jul. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn1006368>>.
- 76 XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society, v. 149, p. 249–259, dez. 1859. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>>.
- 77 STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Wiley, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, maio 1898. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>>.
- 78 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>>.
- 79 SUN, L.; FUGETSU, B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 109, p. 207–210, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.072>>.
- 80 PENG, L.; XU, Z.; LIU, Z.; WEI, Y.; SUN, H.; LI, Z.; ZHAO, X.; GAO, C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, jan. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms6716>>.
- 81 PENDOLINO, F.; ARMATA, N.; MASULLO, T.; CUTTITTA, A. Temperature influence on the synthesis of pristine graphene oxide and graphite oxide. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier BV, v. 164, p. 71–77, ago. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.024>>.
- 82 SCHNIEPP, H. C.; LI, J.-L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 110, n. 17, p. 8535–8539, maio 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp060936f>>.
- 83 YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE, C. A.; RUOFF, R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by x-ray

- photoelectron and micro-raman spectroscopy. *Carbon*, Elsevier BV, v. 47, n. 1, p. 145–152, jan. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>>.
- 84 BECERRIL, H. A.; MAO, J.; LIU, Z.; STOLTENBERG, R. M.; BAO, Z.; CHEN, Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 2, n. 3, p. 463–470, fev. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn700375n>>.
- 85 MCALLISTER, M. J.; LI, J.-L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society (ACS), v. 19, n. 18, p. 4396–4404, set. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm0630800>>.
- 86 WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 1, p. 323–327, jan. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl072838r>>.
- 87 WU, Z.-S.; REN, W.; GAO, L.; ZHAO, J.; CHEN, Z.; LIU, B.; TANG, D.; YU, B.; JIANG, C.; CHENG, H.-M. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 2, p. 411–417, fev. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn900020u>>.
- 88 LI, Z.; LI, W.; XUE, H.; KANG, W.; YANG, X.; SUN, M.; TANG, Y.; LEE, C.-S. Facile fabrication and electrochemical properties of high-quality reduced graphene oxide/cobalt sulfide composite as anode material for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 70, p. 37180–37186, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c4ra06067a>>.
- 89 LÓPEZ, V.; SUNDARAM, R. S.; GÓMEZ-NAVARRO, C.; OLEA, D.; BURGHARD, M.; GÓMEZ-HERRERO, J.; ZAMORA, F.; KERN, K. Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: A route to highly-conductive graphene monolayers. *Advanced Materials*, Wiley, v. 21, n. 46, p. 4683–4686, ago. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200901582>>.
- 90 LARGE-YIELD Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by a Langmuir–Schaefer Approach. *Small*, Wiley, v. 6, n. 1, p. 35–39, jan. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smll.200901120>>.
- 91 SU, Q.; PANG, S.; ALIJANI, V.; LI, C.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Composites of graphene with large aromatic molecules. *Advanced Materials*, Wiley, v. 21, n. 31, p. 3191–3195, ago. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200803808>>.
- 92 AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 33, n. 1, p. 1–8, jan. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>>.
- 93 COPPOLA, P.; SILVA, F. G. da; GOMIDE, G.; PAULA, F. L. O.; CAMPOS, A. F. C.; PERZYNSKI, R.; KERN, C.; DEPEYROT, J.; AQUINO, R. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Science and Business Media LLC, v. 18, n. 5, maio 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>>.

- 94 SAGADEVAN, S.; PODDER, J.; DAS, I. Synthesis and characterization of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by hydrothermal method. Springer International Publishing, p. 145–152, 2017. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-319-44890-9\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-44890-9_14)>.
- 95 ALLAEDINI, G.; TASIRIN, S. M.; AMINAYI, P. Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method. *International Nano Letters*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 4, p. 183–186, maio 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40089-015-0153-8>>.
- 96 ZALITE, I.; HEIDEMANE, G.; KUZNETSOVA, L.; MAIOROV, M. Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite nanosized powders. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, v. 77, p. 012011, mar 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1757-899x/77/1/012011>>.
- 97 SANKAR, K. V.; SHANMUGAPRIYA, S.; SURENDRAN, S.; JUN, S. C.; SELVAN, R. K. Facile hydrothermal synthesis of carbon-coated cobalt ferrite spherical nanoparticles as a potential negative electrode for flexible supercapattery. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 513, p. 480–488, mar. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.054>>.
- 98 BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 110, n. 45, p. 22328–22338, nov. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0641132>>.
- 99 JASUJA, K.; BERRY, V. Implantation and growth of dendritic gold nanostructures on graphene derivatives: Electrical property tailoring and raman enhancement. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 8, p. 2358–2366, jul. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn900504v>>.
- 100 JI, Z.; SHEN, X.; ZHU, G.; ZHOU, H.; YUAN, A. Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 22, n. 8, p. 3471, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c2jm14680k>>.
- 101 OJHA, K.; ANJANEYULU, O.; GANGULI, A. K. Graphene-based hybrid materials: synthetic approaches and properties. *Current Science*, Current Science Association, v. 107, n. 3, p. 397–418, 2014. ISSN 00113891. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/24103493>>.
- 102 XU, H.-L.; BI, H.; YANG, R.-B. Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres/reduced graphene oxide composites. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 111, n. 7, p. 07A522, abr. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3691527>>.
- 103 ZONG, M.; HUANG, Y.; WU, H.; ZHAO, Y.; WANG, Q.; SUN, X. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and its excellent microwave absorption properties. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 114, p. 52–55, jan. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.113>>.

- 104 ZONG, M.; HUANG, Y.; ZHANG, N.; WU, H. Influence of (RGO)/(ferrite) ratios and graphene reduction degree on microwave absorption properties of graphene composites. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 644, p. 491–501, set. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.073>>.
- 105 WANG, Y.; WU, X.; ZHANG, W.; HUANG, S. Synthesis and electromagnetic absorption properties of ag-coated reduced graphene oxide with MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 404, p. 58–63, abr. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.028>>.
- 106 WANG, Y.; SHI, Z.; YIN, J. Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 4, p. 1127–1133, abr. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am1012613>>.
- 107 PHADTARE, V. D.; PARALE, V. G.; LEE, K.-Y.; KIM, T.; PURI, V. R.; PARK, H.-H. Flexible and lightweight Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polymer foam composites for microwave-absorption applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 805, p. 120–129, out. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.048>>.
- 108 YUSUF, J. Y.; SOLEIMANI, H.; YAHYA, N.; SANUSI, Y. K.; ADEBAYO, L. L.; SIKIRU, S.; WAHAAB, F. A. Recent advances and prospect of cobalt based microwave absorbing materials. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 46, n. 17, p. 26466–26485, dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.244>>.
- 109 WANG, Y.; HUANG, Y.; SONG, Y.; ZHANG, X.; MA, Y.; LIANG, J.; CHEN, Y. Room-temperature ferromagnetism of graphene. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 1, p. 220–224, jan. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl802810g>>.
- 110 MILLER, J. S. Organometallic- and organic-based magnets: new chemistry and new materials for the new millennium. *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 39, n. 20, p. 4392–4408, out. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic000540x>>.
- 111 TAMURA, M.; NAKAZAWA, Y.; SHIOMI, D.; NOZAWA, K.; HOSOKOSHI, Y.; ISHIKAWA, M.; TAKAHASHI, M.; KINOSHITA, M. Bulk ferromagnetism in the phase crystal of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 186, n. 4-5, p. 401–404, nov. 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90198-i](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90198-i)>.
- 112 ALLEMAND, P.-M.; KHEMANI, K. C.; KOCH, A.; WUDL, F.; HOLCZER, K.; DONOVAN, S.; GRUNER, G.; THOMPSON, J. D. Organic molecular soft ferromagnetism in a fullerene C<sub>60</sub>. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 253, n. 5017, p. 301–302, jul. 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.253.5017.301>>.
- 113 MAKAROVA, T. Magnetism of carbon-based materials. *ChemInform*, Wiley, v. 34, n. 1, p. no–no, jan. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/chin.200301224>>.
- 114 SERVICE, R. F. A positive spin on semiconductors. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 304, n. 5667, p. 42b–43b, abr. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.304.5667.42b>>.

- 115 ESQUINAZI, P.; SPEMANN, D.; HÖHNE, R.; SETZER, A.; HAN, K.-H.; BUTZ, T. Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 91, n. 22, nov. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.91.227201>>.
- 116 LEE, H.; SON, Y.-W.; PARK, N.; HAN, S.; YU, J. Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 174431, Nov 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.174431>>.
- 117 VOZMEDIANO, M. A. H.; LÓPEZ-SANCHO, M. P.; STAUBER, T.; GUINEA, F. Local defects and ferromagnetism in graphene layers. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 72, n. 15, out. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.72.155121>>.
- 118 QIN, S.; GUO, X.; CAO, Y.; NI, Z.; XU, Q. Strong ferromagnetism of reduced graphene oxide. *Carbon*, Elsevier BV, v. 78, p. 559–565, nov. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.039>>.
- 119 RAO, C. N. R.; BISWAS, K.; SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ, A. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 19, n. 17, p. 2457, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b815239j>>.
- 120 CORREA, M. A. *Laboratório de cor: paradigmas do estudo da cor na contemporaneidade*. 134 p. Mestrado em Artes — UFMG, Minas Gerais, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/JSSS-986FYP>>.
- 121 NUNES, A. C. O. L. Laerce de P. *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. Rio de Janeiro: Interferencia, 1998.
- 122 ALMEIDA, E. Surface treatments and coatings for metals. a general overview. 1. surface treatments, surface preparation, and the nature of coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 40, n. 1, p. 3–14, jan. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie000209l>>.
- 123 SØRENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 2, p. 135–176, jan. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>>.
- 124 SEIDI, F.; JOUYANDEH, M.; TAGHIZADEH, M.; TAGHIZADEH, A.; VAHABI, H.; HABIBZADEH, S.; FORMELA, K.; SAEB, M. R. Metal-organic framework (MOF)/epoxy coatings: A review. *Materials*, MDPI AG, v. 13, n. 12, p. 2881, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma13122881>>.
- 125 KNUDSEN, A. F. O. O. *Corrosion Control Through Organic Coatings*. 2. ed. Rio de Janeiro: CRC Press, 2017. 276 p.
- 126 DIAS, J. de C.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Refletividade de fons microondas por tintas poliuretônicas aditadas com ferritas de nzn e mnzn. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 19, n. 1, p. 24–34, mar. 2005. Disponível em: <[http://sbfisica.org.br/rfai/Vol18/Num1/v18\\_24.pdf](http://sbfisica.org.br/rfai/Vol18/Num1/v18_24.pdf)>.

- 127 OLSZEWSKA-PLACHA, M.; SALSKI, B.; JANCZAK, D.; BAJURKO, P. R.; GWA-REK, W.; JAKUBOWSKA, M. A broadband absorber with a resistive pattern made of ink with graphene nano-platelets. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 63, n. 2, p. 565–572, fev. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/tap.2014.2379932>>.
- 128 JOSEPH, N.; VARGHESE, J.; SEBASTIAN, M. T. A facile formulation and excellent electromagnetic absorption of room temperature curable polyaniline nanofiber based inks. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 5, p. 999–1008, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c5tc03080c>>.
- 129 TAYDE, Y.; SAIKIA, M.; SRIVASTAVA, K. V.; RAMAKRISHNA, S. A. Polarization-insensitive broadband multilayered absorber using screen printed patterns of resistive ink. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 17, n. 12, p. 2489–2493, dez. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/lawp.2018.2879274>>.
- 130 MOMENI-NASAB, M.; BIDOKI, S. M.; HADIZADEH, M.; MOVAHHEDI, M. Ink-jet printed metamaterial microwave absorber using reactive inks. *AEU - International Journal of Electronics and Communications*, Elsevier BV, v. 123, p. 153259, ago. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aeue.2020.153259>>.
- 131 FERREIRA, E. H. M.; MOUTINHO, M. V. O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M. M.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 125429, Sep 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.125429>>.
- 132 CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-ray Diffraction, Third Edition*. [S.l.]: Prentice-Hall, 2001.
- 133 ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Informa UK Limited, v. 46, n. 6, p. 502–520, mar. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>>.
- 134 FAIRCLOTH, D.; BAGINSKI, M.; WENTWORTH, S. Complex permittivity and permeability extraction for multilayered samples using s-parameter waveguide measurements. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 54, n. 3, p. 1201–1209, mar. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/tmmt.2005.864104>>.
- 135 SILVA, W. O. da; FERREIRA, C. L. Filmas ultrafinos de titânio absorvedores de micro-ondas. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, IME, v. 1, n. 6, p. 26–30, set. 2019. Disponível em: <<http://www.ebrevistas.eb.mil.br/CT/article/view/2778/2221>>.
- 136 BRINKER, C.; HURD, A.; SCHUNK, P.; FRYE, G.; ASHLEY, C. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 147-148, p. 424–436, jan. 1992. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(05\)80653-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(05)80653-2)>.
- 137 FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 4, p. 235–246, abr. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>>.

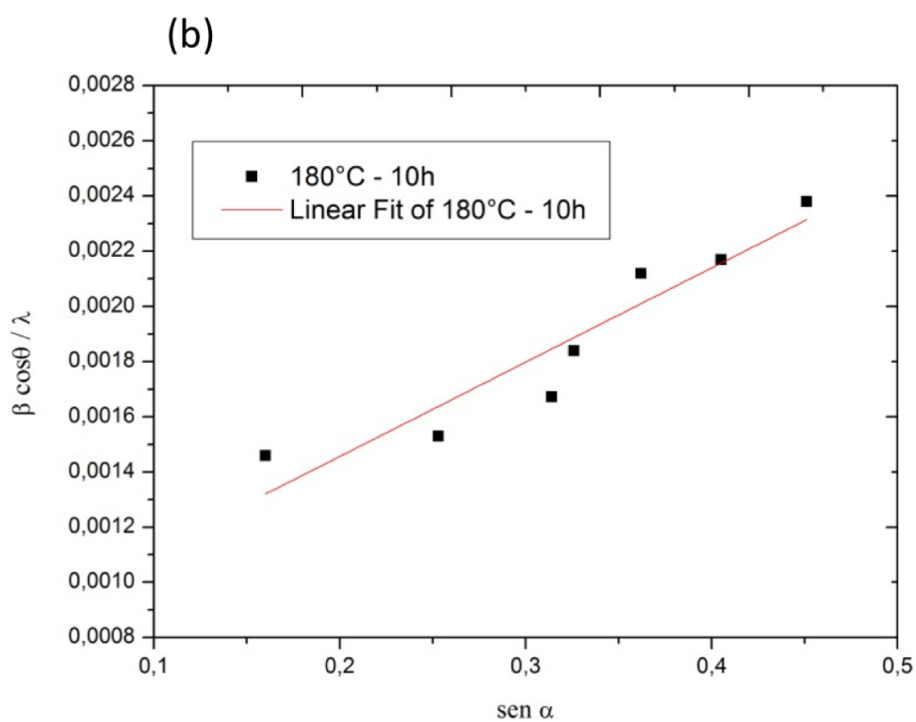
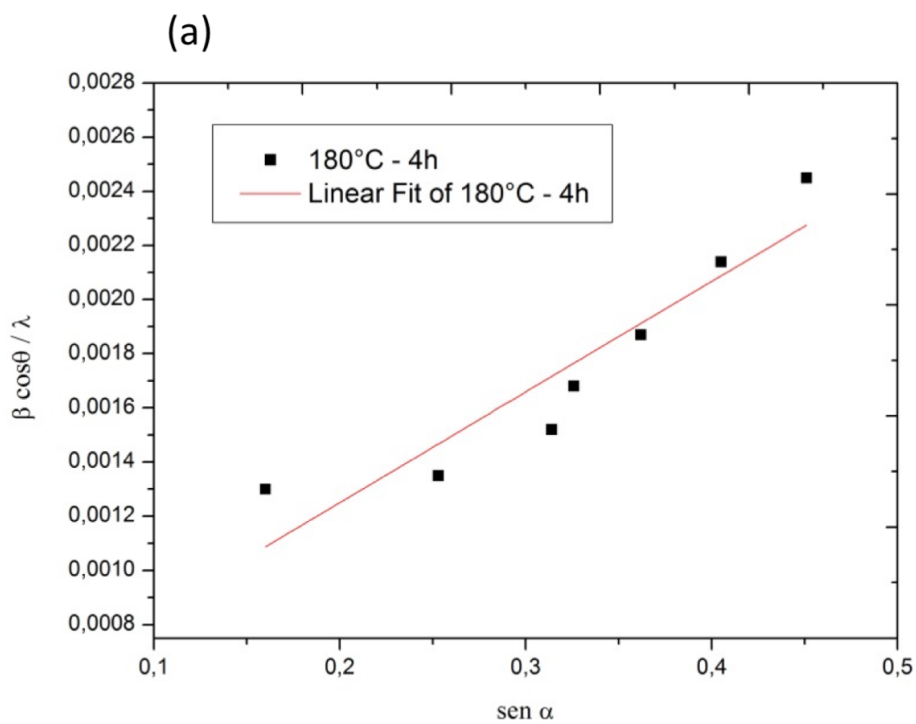
- 138 MALARD, L.; PIMENTA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, Elsevier BV, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>>.
- 139 FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 187401, Oct 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>>.
- 140 YADAV, R. S.; KUŘITKA, I.; VILČAKOVA, J.; HAVLICA, J.; MASILKO, J.; KALINA, L.; TKACZ, J.; ŠVEC, J.; ENEV, V.; HAJDÚCHOVÁ, M. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 8, n. 4, p. 045002, ago. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa853a>>.
- 141 CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 8, p. 3190–3196, jul. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl201432g>>.
- 142 BUDYKA, M.; SHEKA, E.; A., P. N. Graphene quantum dots: Theory and experiment. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 51, p. 35–49, 01 2017.
- 143 ZI, Z.; SUN, Y.; ZHU, X.; YANG, Z.; DAI, J.; SONG, W. Synthesis and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 321, n. 9, p. 1251–1255, maio 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.004>>.
- 144 DAS, A.; BESTHA, K. K.; BONGURALA, P.; GORIGE, V. Correlation between size, shape and magnetic anisotropy of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 31, n. 33, p. 335716, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8fe8>>.
- 145 WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, Elsevier BV, v. 1, n. 1, p. 22–31, jan. 1953. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)>.
- 146 XIANGFENG, C.; DONGLI, J.; YU, G.; CHENMOU, Z. Ethanol gas sensor based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-crystallines prepared by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier BV, v. 120, n. 1, p. 177–181, dez. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.008>>.
- 147 MOZAFFARI, M.; MANOUCHEHRI, S.; YOUSEFI, M.; AMIGHIAN, J. The effect of solution temperature on crystallite size and magnetic properties of zn substituted co ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 322, n. 4, p. 383–388, fev. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.051>>.

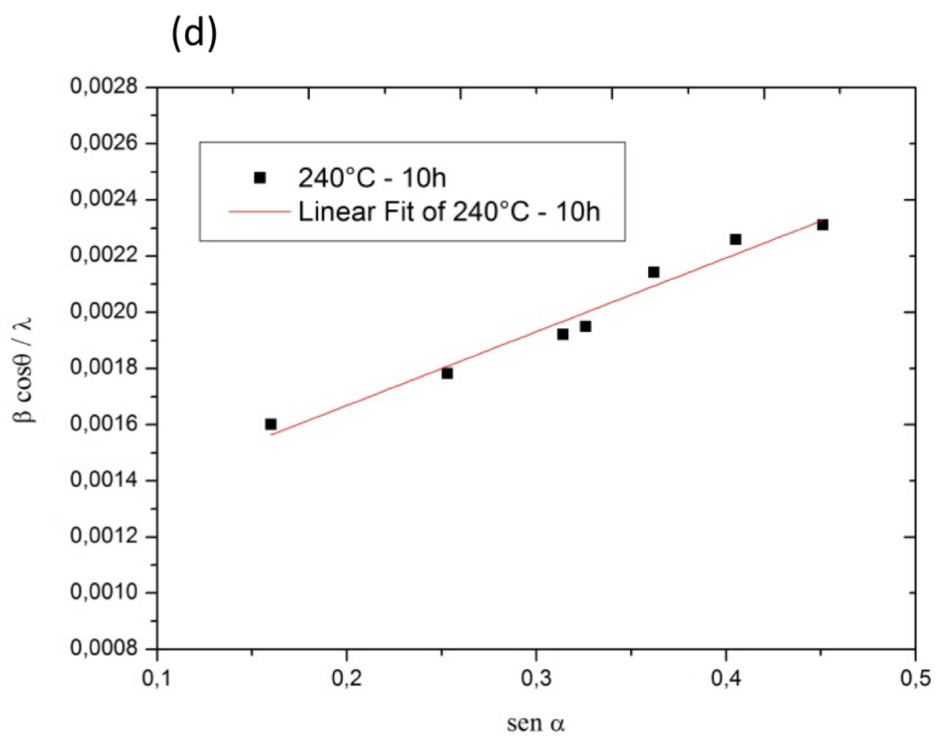
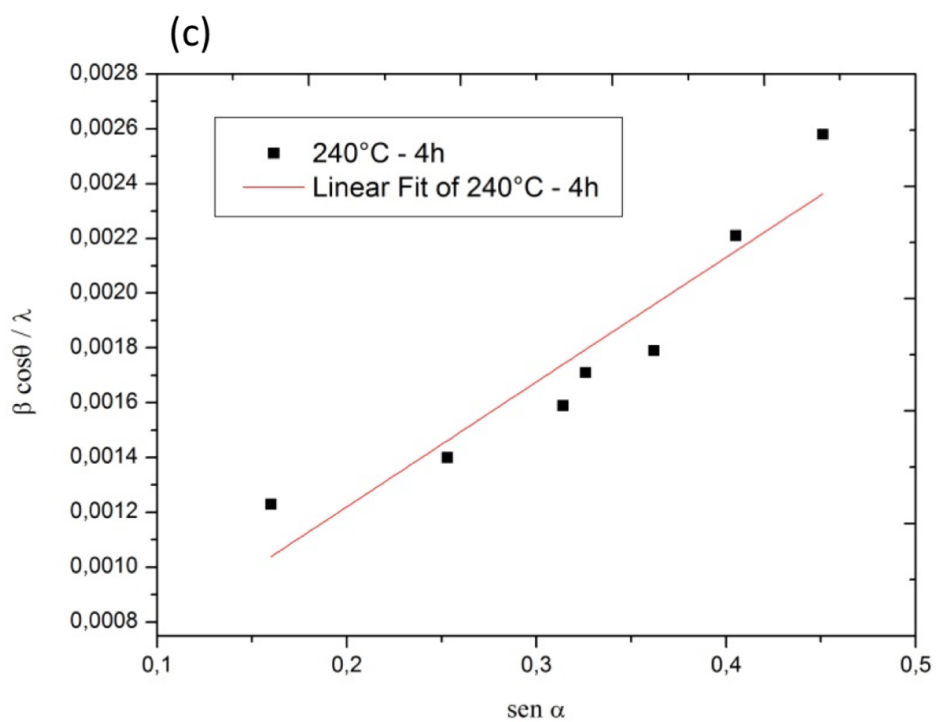


- 148 YAKUBU, A.; ABBAS, Z.; IBRAHIM, N.; HASHIM, M. Effect of temperature on structural, magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared via coprecipitation method. *Physical Science International Journal*, Sciencedomain International, v. 8, n. 1, p. 1–8, jan. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.9734/psij/2015/18787>>.
- 149 RIETVELD, H. M. The rietveld method. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 89, n. 9, p. 098002, ago. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>>.
- 150 GRIGOROVA, M.; BLYTHE, H.; BLASKOV, V.; RUSANOV, V.; PETKOV, V.; MASHEVA, V.; NIHTIANOVA, D.; MARTINEZ, L.; MUÑOZ, J.; MIKHOV, M. Magnetic properties and mössbauer spectra of nanosized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 183, n. 1-2, p. 163–172, mar. 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(97\)01031-7](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(97)01031-7)>.
- 151 DHANAKOTTI, R. B.; KALIYAMOORTHY, V.; PRABHU, K. B. M.; RAVI, S.; RADHAKRISHNAN, V.; SAMINATHAN, M.; PANDURANGAN, A.; MUKANNAN, A.; YASUHIRO, H. Structural and magnetic properties of cobalt-doped iron oxide nanoparticles prepared by solution combustion method for biomedical applications. *International Journal of Nanomedicine*, Informa UK Limited, p. 189, out. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.2147/ijn.s82210>>.
- 152 USAI, V.; MUGADZA, T.; CHIGONDO, F.; SHUMBA, M.; NHARINGO, T.; MOYO, M.; TSHUMA, P. Synthesis and characterisation of cobalt oxide nanoparticles decorated graphene oxide and its electrocatalytic behaviour. *Polyhedron*, Elsevier BV, v. 157, p. 192–199, jan. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.002>>.
- 153 KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier BV, v. 333, p. 308–318, jul. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.054>>.
- 154 XU, C.; SHI, X.; JI, A.; SHI, L.; ZHOU, C.; CUI, Y. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PLOS ONE*, Public Library of Science (PLoS), v. 10, n. 12, p. e0144842, dez. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144842>>.
- 155 SU, X.; WANG, G.; LI, W.; BAI, J.; WANG, H. A simple method for preparing graphene nano-sheets at low temperature. *Advanced Powder Technology*, Elsevier BV, v. 24, n. 1, p. 317–323, jan. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.003>>.
- 156 FAN, X.; PENG, W.; LI, Y.; LI, X.; WANG, S.; ZHANG, G.; ZHANG, F. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation. *Advanced Materials*, Wiley, v. 20, n. 23, p. 4490–4493, dez. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200801306>>.
- 157 ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene-based materials: Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications (adv. mater. 35/2010). *Advanced Materials*, Wiley, v. 22, n. 35, p. n/a–n/a, set. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201090113>>.

- 158 GYERGYEK, S.; MAKOVEC, D.; KODRE, A.; ARČON, I.; JAGODIČ, M.; DROFENIK, M. Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Science and Business Media LLC, v. 12, n. 4, p. 1263–1273, dez. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9833-5>>.
- 159 MOHALLEM, N. D. S.; BATISTA, J.; NASCIMENTO, G. L. T.; L., V. Study of multifunctional nanocomposites formed by cobalt ferrite dispersed in a silica matrix prepared by sol-gel process. In: *Nanocomposites - New Trends and Developments*. InTech, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/51154>>.
- 160 SHARMA, G.; BHATT, S.; KUMAR, R.; KUMAR, M. Size, shape and temperature effect on nanomaterials. v. 53, n. 11, dez. 2015. Disponível em: <<http://op.niscair.res.in/index.php/IJPAP/article/view/5288>>.
- 161 WU, Z.-S.; REN, W.; WEN, L.; GAO, L.; ZHAO, J.; CHEN, Z.; ZHOU, G.; LI, F.; CHENG, H.-M. Graphene anchored with co<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 6, p. 3187–3194, maio 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn100740x>>.
- 162 WU, Z.-S.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; JIANG, C.; CHENG, H.-M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, Elsevier BV, v. 47, n. 2, p. 493–499, fev. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.031>>.
- 163 WU, M.; HE, H.; ZHAO, Z.; YAO, X. Electromagnetic and microwave absorbing properties of iron fibre-epoxy resin composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 33, n. 19, p. 2398–2401, set. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/19/309>>.
- 164 RONDINONE, A. J.; SAMIA, A. C. S.; ZHANG, Z. J. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 76, n. 24, p. 3624–3626, jun. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.126727>>.
- 165 GREEN, M.; CHEN, X. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. *Journal of Materiomics*, Elsevier BV, v. 5, n. 4, p. 503–541, dez. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>>.
- 166 MATTIUCCI, N.; TRIMM, R.; D'AGUANNO, G.; AKÖZBEK, N.; BLOEMER, M. J. Tunable, narrow-band, all-metallic microwave absorber. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 101, n. 14, p. 141115, out. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4757282>>.
- 167 CHEN, K.; LUO, X.; DING, G.; ZHAO, J.; FENG, Y.; JIANG, T. Broadband microwave metamaterial absorber with lumped resistor loading. *EPJ Applied Metamaterials*, EDP Sciences, v. 6, p. 1, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/epjam/2018011>>.
- 168 MEECHAN, C. J.; BRINKMAN, J. A. Electrical resistivity study of lattice defects introduced in copper by 1.25-mev electron irradiation at 80°k. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 103, n. 5, p. 1193–1202, set. 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.103.1193>>.

LISTA DE ANEXO





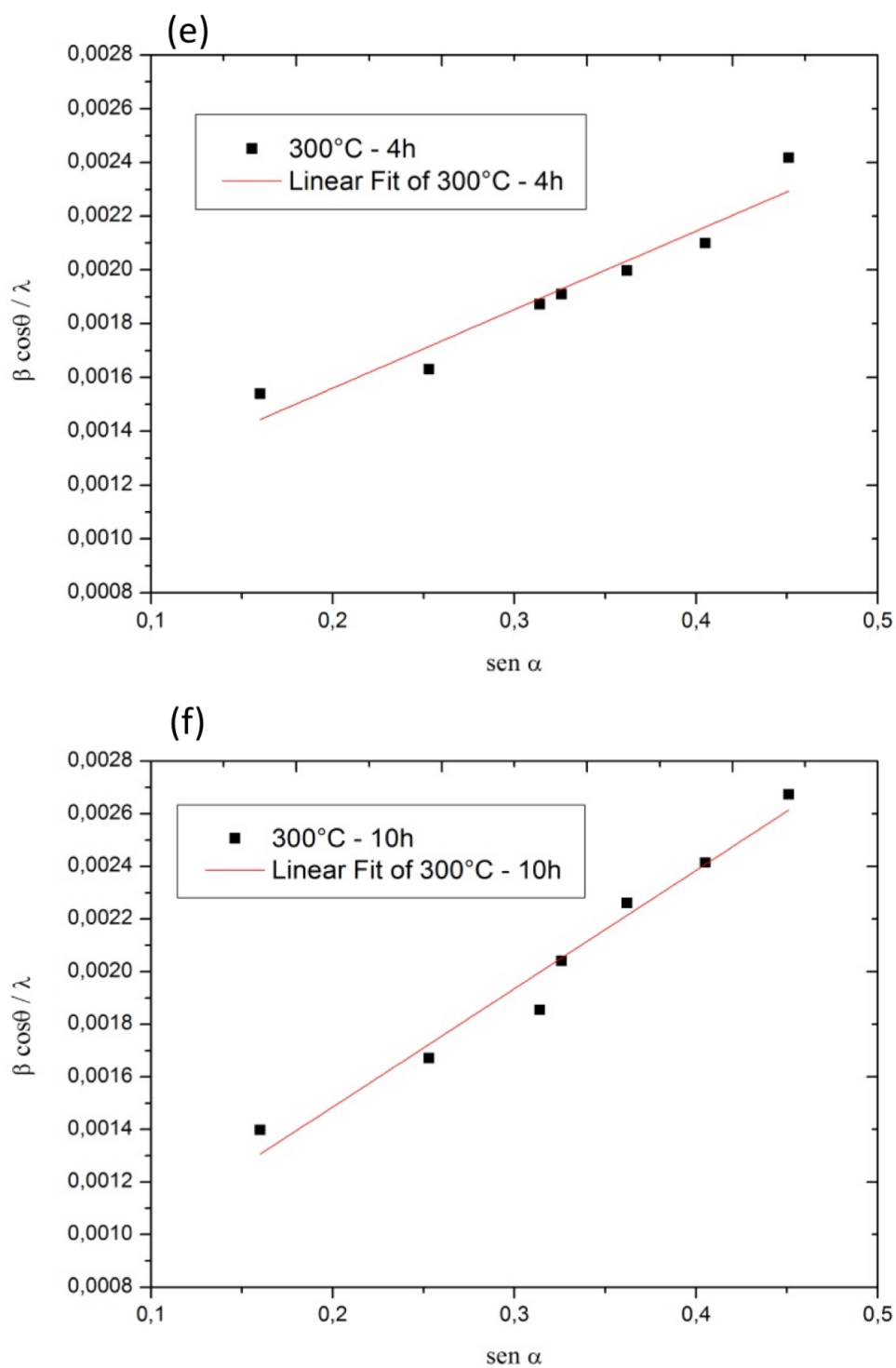


Figura .1 – ANEXO 1 - Tamanho de cristalito (D) nas condições de 180°C (a) e (b), 240°C (c) e (d) e 300°C (e) e (f) nos tempos de 4 h e 10 h

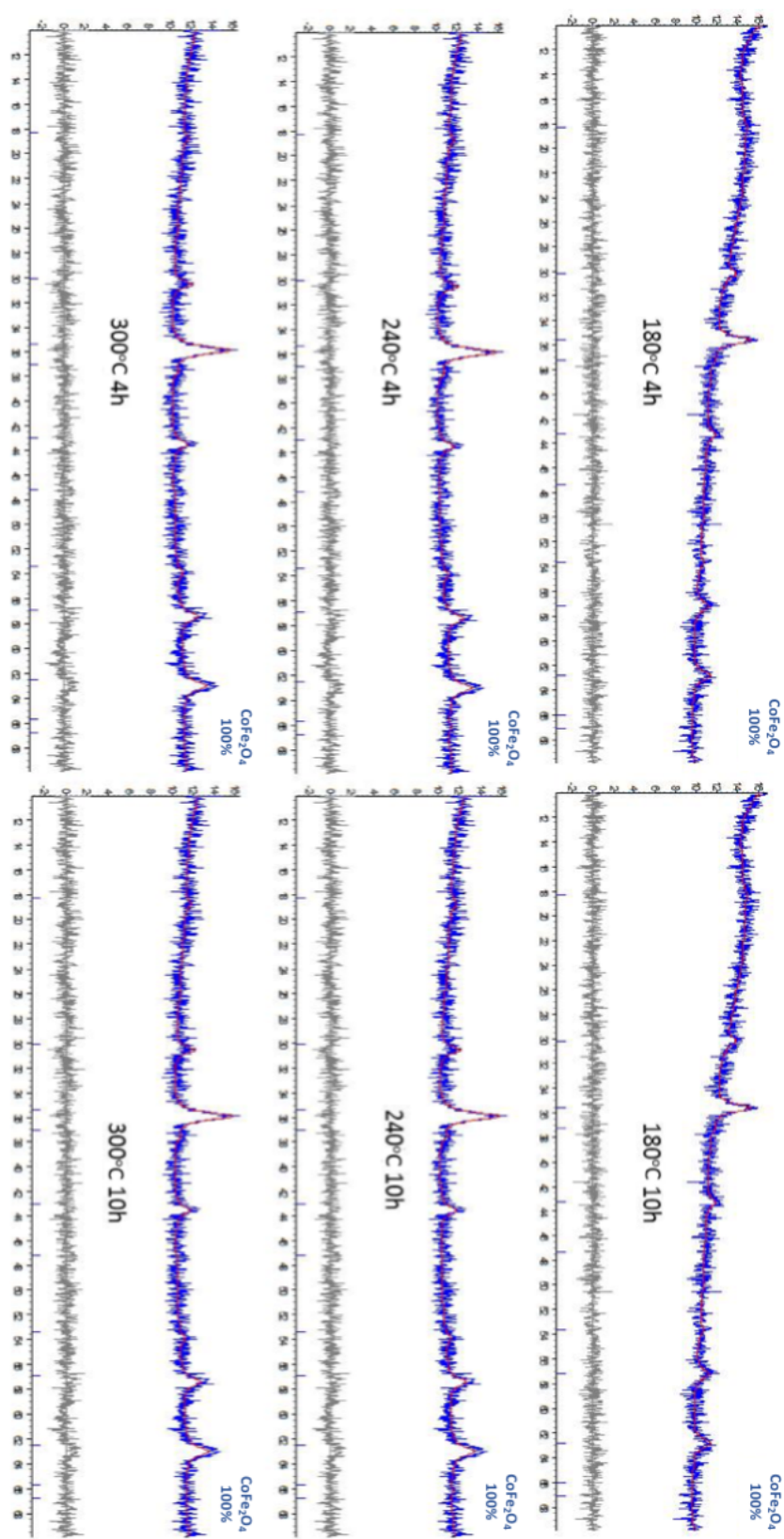
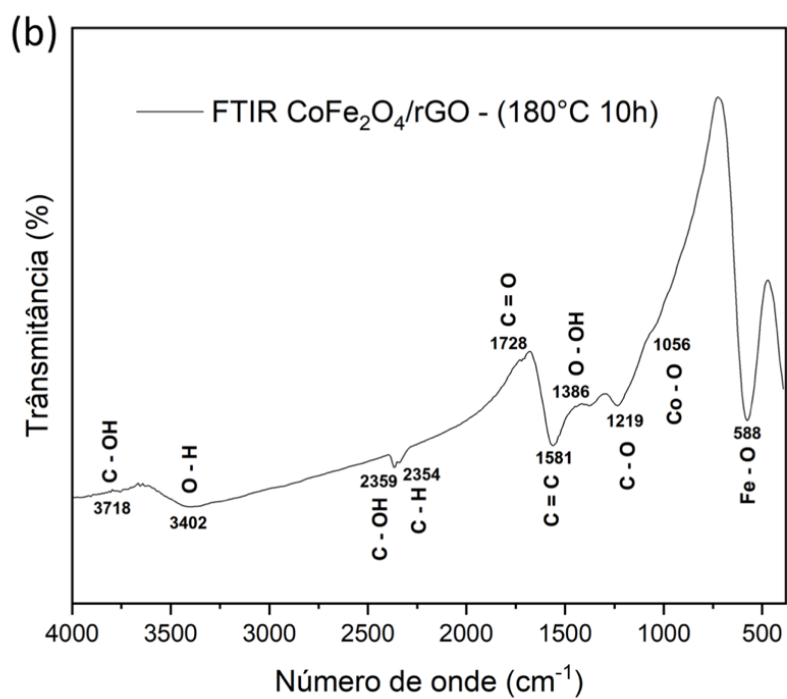
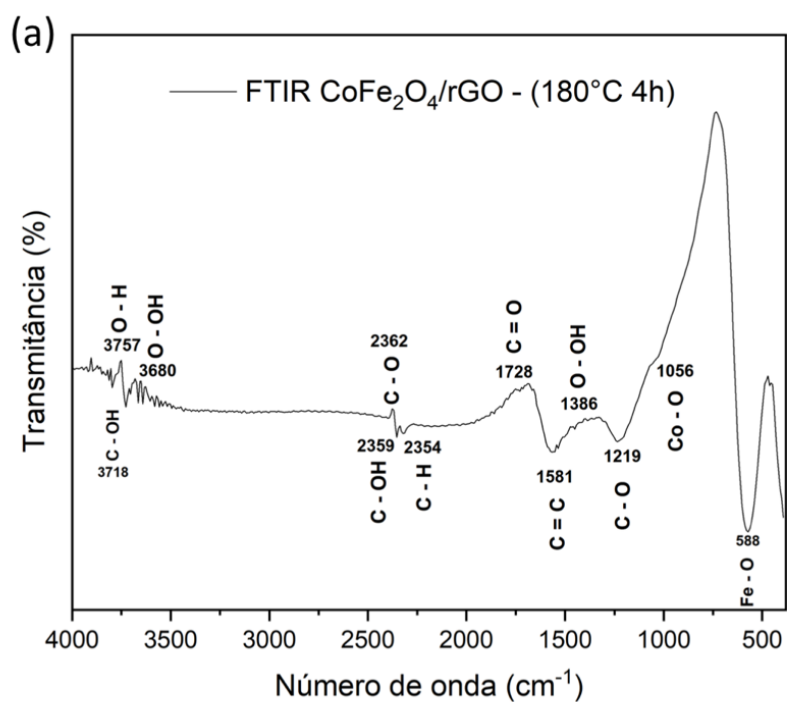
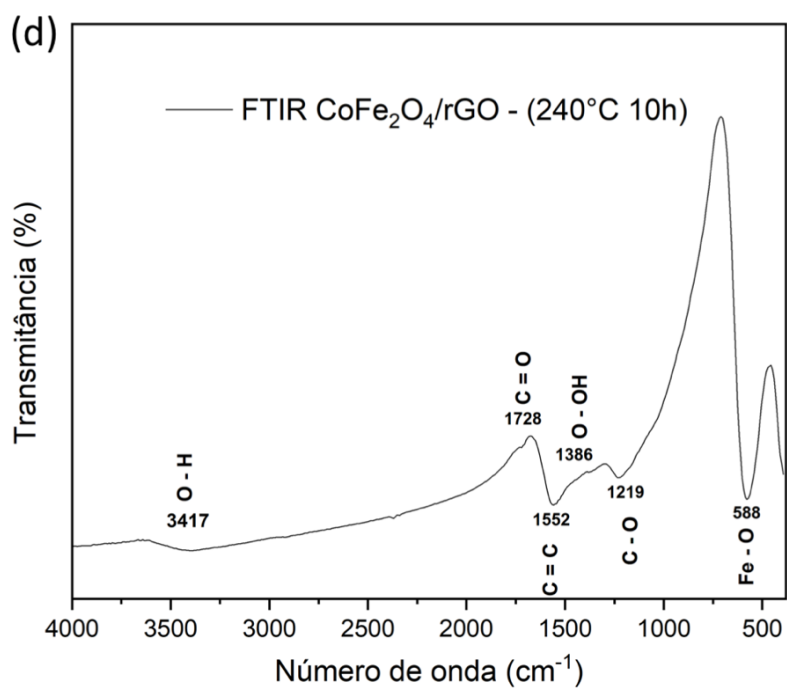
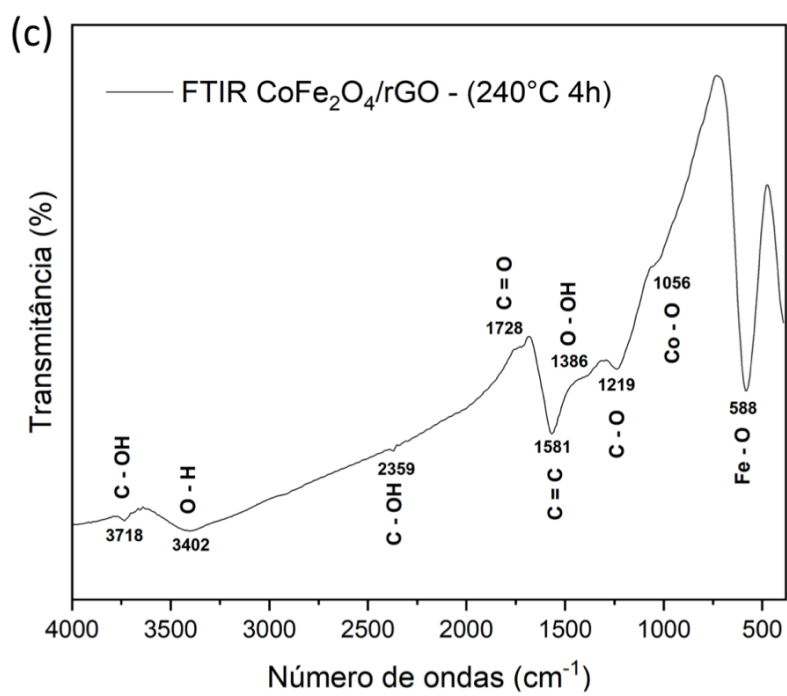


Figura .2 – Anexo 2 - Refinamento de Rietveld do nacomposto  $CoFe_2O_4/rGO$







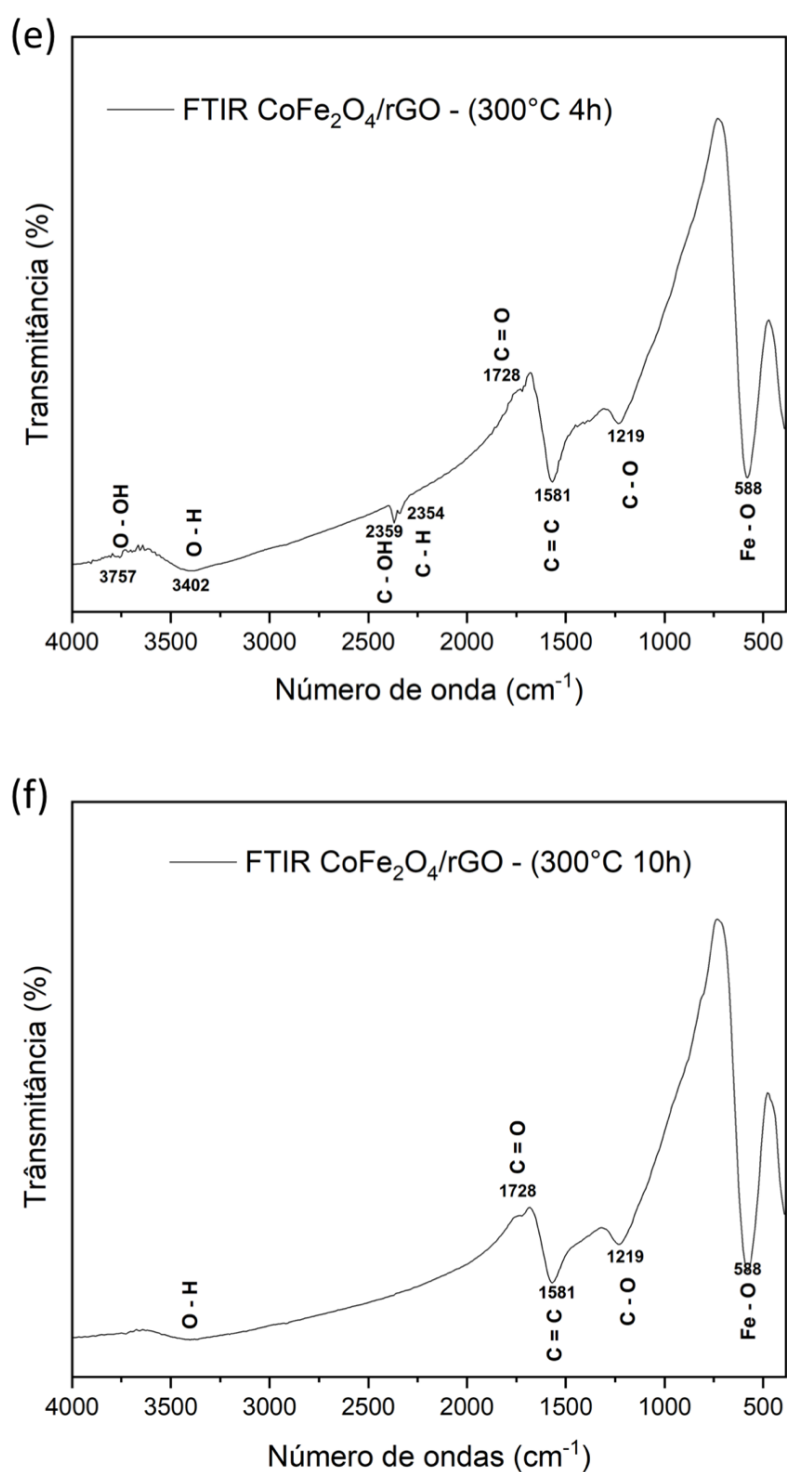


Figura .3 – Anexo 3 - FTIR das amostras sintetizadas nas temperaturas de 180°C (a) e (b), 240°C (c) e (d) e 300°C (e) e (f) nos tempos de 4 h e 10 h.