

ESTUDO PRELIMINAR DA CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO DE FERRITA DE COBALTO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA EM FOURIER

Arquimedes Lopes Nunes Filho, Daysianne Kessy Mendes Isidorio, Antônio Augusto Martins Pereira Júnior, Sergio Neves Monteiro e Wesley Oliveira Da Silva

RESUMO: Com o advento da nanotecnologia, fica evidente a importância de estudar e desenvolver novos materiais nanoestruturados e suas combinações. O grafeno é foco de diversas tecnologias devido às suas excelentes propriedades, que possibilitam seu uso em componentes elétricos, biomateriais, sistemas antibacterianos e células solares. Como o grafeno é um material de caráter anfílico, sua combinação com outros nanomateriais (como nanopartículas) apresenta propriedades sinérgicas de ambos os materiais. A ferrita de cobre (CuFe_2O_4) possui propriedades ferrimagnéticas, de armazenamento de energia elétrica, antimicrobianas e de biocompatibilidade. A síntese de um nanocompósito constituído de nanopartículas de CuFe_2O_4 depositadas em nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) é um processo ecologicamente correto e este nanocompósito pode ser aplicado em um amplo campo desde o setor elétrico a medicina. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar, por espectroscopia de infravermelho por transformada em Fourier (FTIR), a síntese hidrotermal de um nanocompósito de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$. Neste estudo, foi possível observar as bandas vibracionais referentes ao cobre e ferro presentes na ferrita, bem como a confirmação da redução do óxido de grafeno.

Palavras-chave: ferrita de cobre; grafeno; óxido de grafeno; FTIR.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento técnico-científico configura-se como um dos principais pilares que estruturam o progresso da humanidade nas mais diversas esferas, dentre as quais vale citar: saúde, infraestrutura, economia e indústria. A partir disso, torna-se importante evidenciar que a integração de novas metodologias, assim como o aprimoramento de tecnologias já existentes apresentam-se como fatores cruciais para a melhoria contínua de processos de produção e na mitigação de dilemas socioambientais (SCHÖGGL; BAUMGARTNER; HOFER, 2017).

Com vislumbre para este cenário pode-se destacar que um dos principais desafios da indústria se refere a idealização, concepção e por conseguinte fabricação de materiais de alto desempenho que assegurem os requisitos relativos à viabilidade econômica e exequibilidade técnica do projeto. Um exemplo disso são os nanocompósitos que consistem em materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas, quando comparados com compósitos convencionais os nanocompósitos apresentam melhores propriedades físicas e mecânicas devido, sobretudo, às interações na interface entre matriz/reforço que tendem a aumentar em escala nanométrica (YIN *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2017).

Os nanocompósitos são, comumente, empregados na fabricação de dispositivos automotivos, painéis solares, turbinas eólicas, aparatos esportivos, equipamentos aeroespaciais, indústria petroquímica, desenvolvimento de músculos artificiais, sistemas de filtragem, entre outros (SHARMA *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2017; BVESFAHANI *et al.*, 2019). Esses materiais são constituídos por uma fase matriz (metálica, cerâmica ou polimérica) e uma fase dispersa (com dimensões na escala nano) que podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou orgânica/orgânica (SANTOS *et al.*, 2016). Com vislumbre para este cenário pode-se dizer que o óxido de grafeno (GO), o óxido de grafeno reduzido (rGO) e ferrita de cobre (CuFe_2O_4) são exemplos de nanopartículas empregadas na fabricação de nanocompósitos.

O GO é uma das formas cristalinas do carbono composto por folhas formada de carbonos dispostos em hexágonos planos e com um átomo de espessura. Essa estrutura lhe confere propriedades mecânicas e elétricas de alta performance, como alta condutividade térmica e elétrica, impermeabilidade, elevada dureza e resistência mecânica, flexibilidade, as quais fazem com que o GO seja um material de interesse industrial (LIN; PENG; LIU, 2019).

As ferritas por outro lado são materiais cerâmicos magnéticos com fórmula molecular MFe_2O_4 , em que "M" representa um cátion de um metal divalente, tal como: cobre, zinco, cobalto, níquel, entre outros. Pode-se dizer que as ferritas apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio e apresentam estruturas de granadas e hexaferritas. As ferritas podem ser aplicadas para diversos fins como, por exemplo, materiais adsorventes, aparatos eletrônicos, indutores, isolantes de radiação de micro-ondas e outras, o que as tornam materiais (NAVGARE et al.,2020).

Assim, este trabalho teve como objetivo sintetizar nanocompósitos a base de pelo método hidrotérmico e caracterizar esse material por Espectroscopia de infravermelho por transformada em Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy - FTIR).

MATERIAIS E MÉTODOS

O GO foi doado e previamente sintetizado pelo Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo método Hummer adaptado por Da Silva et al. (2020).

A síntese do nanocompósito de $CuFe_2O_4/rGO$ foi realizada pelo método hidrotérmico. Para o preparo do nanocompósito, os cálculos foram baseados em uma concentração inicial de 4,02 mg/ml em GO. A estequiometria da reação utilizando os precursores da $CuFe_2O_4$ e o GO baseou-se em uma proporção de 10:1. O equivalente de 300 mg em massa de GO foi diluído em 200 ml de água deionizada obtendo uma concentração final de 1,5 mg/ml. Abaixo estão os cálculos realizados para preparo da solução.

O volume da dispersão de GO (V_{GO}) adicionado para realizar a diluição de 300 mg foi calculado utilizando a Eq. 1:

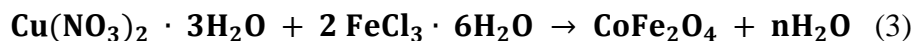
$$\frac{4,02 \text{ mg}}{300 \text{ mg}} = \frac{1,00 \text{ ml}}{V_{GO}} \rightarrow V_{GO} = 74,63 \text{ ml} \quad (1)$$

O volume de água deionizada ($V_{ÁguaDI}$) inserida na dispersão para completar um volume total de 200 ml segue de acordo com a Eq. 2:

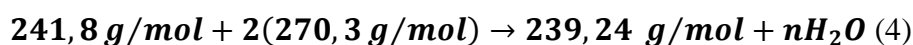
$$V_{ÁguaDI} = 200 \text{ ml} - 74,63 \text{ ml} = 125,37 \text{ ml} \quad (2)$$

Para a estequiometria da síntese de $CuFe_2O_4$, 30,3215 mg de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (marca Sigma Aldrich e peso molecular 241,8 g/mol) e 67,7908 mg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

(marca Sigma Aldrich e peso molecular: 270,3 g/mol) foram adicionados à dispersão de GO, seguindo o cálculo estequiométrico indicado a partir das equações Eq. 3 e Eq. 4, a manter uma proporção de massa de rGO:CuFe₂O₄ igual a 10:1, ou seja, massa de CuFe₂O₄ = 30 mg.



Na Eq. 4 segue os cálculos estequiométricos em massa (mg) para obtenção de CuFe₂O₄ de acordo com a reação da Eq. 3:



$$\frac{241,80}{m \text{ Cu(NO}_3)_2} = \frac{239,24}{30 \text{ mg}} \rightarrow \text{Massa de Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 30,71 \text{ mg}$$

$$\frac{540,6}{m \text{ FeCl}_3} = \frac{239,24}{30 \text{ mg}} \rightarrow \text{Massa de FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 67,79 \text{ mg}$$

Após a mistura do GO com os precursores de CuFe₂O₄, a solução foi agitada mecanicamente por 1 h. Após isso, foi adicionado ao sistema uma solução aquosa de NaOH a uma concentração de 1 M, até que a solução final alcançar o pH = 11, seguido de agitação manual. O sistema foi direcionado ao mini reator Parr, ver Fig. 1a, e condicionado a uma temperatura de 200 °C com rotação de 160 rpm durante 6 h.

O produto obtido de cor preta, que se refere a nanopartículas de CuFe₂O₄ depositadas em folhas de rGO, de cor preta, foi lavado com água DI, para eliminação dos produtos químicos que não reagiram. Posteriormente, esse produto foi seco em um sistema à vácuo, Fig. 1b em temperatura ambiente.



Figura 1 - a. Reator Parr; b. sistema de secagem à vácuo.

Caracterização

O sistema nanocompósito $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (Fig. 2.a), na faixa de número de onda 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A amostra foi conformada em uma pastilha por prensagem utilizando boreto de potássio (KBr) como ligante. Na Fig. 2(a & b), pode-se observar, respectivamente, o equipamento e a porta amostra FTIR.

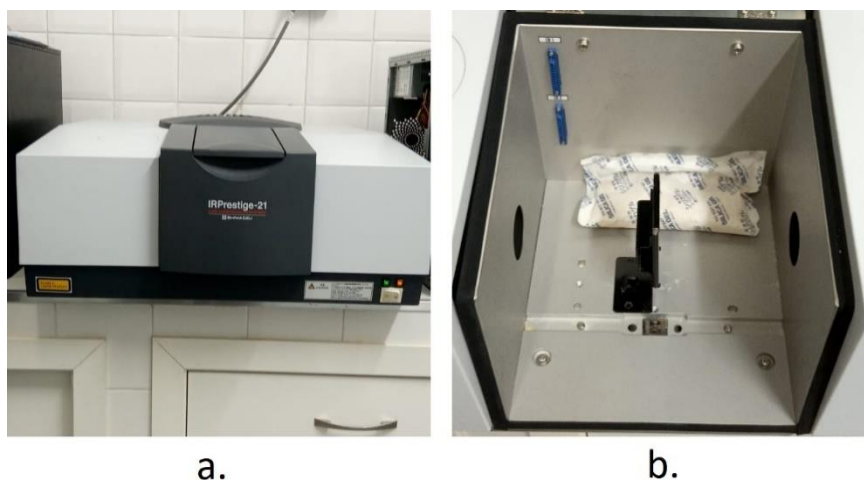


Figura 2 - a. Espectrômetro; b. porta amostra.

RESULTADOS E DICUSSÃO

Na Fig.3 está presente a curva de FTIR do nanocompósito $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$. Nas bandas referentes a CuFe_2O_4 , o intervalo de 648 cm^{-1} a 400 cm^{-1} corresponde ao estímulo das ligações entre oxigênio e metal contidos na ferrita (MANJU & RAJI, 2020; ROMAN et al., 2019). A banda observada em 540 cm^{-1} sugere vibrações de alongamento

intrínsecas do Fe-O, enquanto que ligações no sítio tetraédrico são observadas em uma banda mais fraca em 408 cm^{-1} , possivelmente atribuída à vibração de alongamento Cu-O (RAHMAN; BORAH; GOGOI, 2020; MEIDANCHI & ANSARI, 2020). Em relação aos modos vibracionais do rGO, a vibração de flexão das ligações C-H é perceptível em torno de 1226 cm^{-1} , bem como a vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxila (COO-) em 1566 cm^{-1} e 1234 cm^{-1} , respectivamente. As bandas de 2368 cm^{-1} possivelmente correspondem ao estímulo vibracional do grupo metileno, característico da ferrita de cobre. Não foi observado vibração do grupo hidroxila na banda centralizada em 3500 cm^{-1} , indicando o processo de redução do óxido de grafeno (SOUZA et al., 2017).

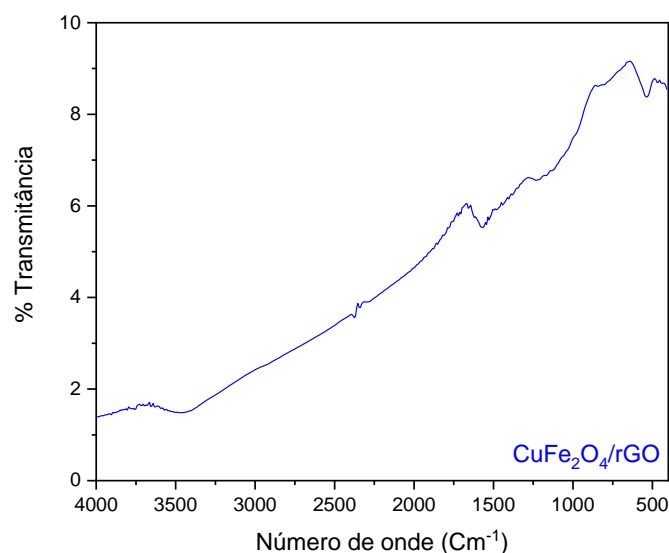


Figura 3 - Espectrômetro da ferrita de cobre e óxido de grafeno reduzido.

CONCLUSÃO

Através deste estudo, pode-se concluir a formação da CuFe_2O_4 pela banda 540 cm^{-1} e 480 cm^{-1} correspondentes, respectivamente, ao estiramento da ligação e a vibração de estiramento do Cu-O. Observou-se também o processo de redução do óxido de grafeno pela ausência da banda em 3500 cm^{-1} . Assim, sugere-se que síntese pelo método hidrotérmico foi eficiente na produção de um nanocompósito de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$.

Agradecimentos

A Capes pelo o apoio financeiro e ao Instituto Militar de Engenharia por proporcionar os recursos necessários para a síntese e caracterização do nanocompósito.

REFERÊNCIAS

SCHÖGGL, J.; BAUMGARTNER, R. J.; HOFER, D. Improving sustainability performance in early phases of product design: a checklist for sustainable product development tested in the automotive industry. *Journal Of Cleaner Production*, v. 140, p. 1602-1617, 2017.

YIN, J. & DENG, B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 479, p. 256-275, 2015.

ZHENG, Y. *et al.* Energy related CO₂ conversion and utilization: advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. *Nano Energy*, v. 40, p. 512-539, 2017.

SHARMA, G. *et al.* Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. *Environmental Chemistry Letters*, v. 16, p. 113-146, 2017.

ZHAO, Z. *et al.* Bioinspired Nanocomposite Hydrogels with Highly Ordered Structures. *Advanced Materials*, v. 29, p. 1-16, 2017.

BVESFAHANI, M. R. *et al.* Nanocomposite membranes for water separation and purification: fabrication, modification, and applications. *Separation And Purification Technology*, v. 213, p. 465-499, 2019.

SANTOS, L. M. *et al.* Preparation and properties of aromatic polyester/TiO₂ nanocomposites from polyethylene terephthalate. *Materials Research*, v. 19, p. 158-166, 2016.

LIN, L.; PENG, H.; LIU, Z. Synthesis challenges for graphene industry. *Nature Materials*, v. 18, p. 520-524, 2019.

NAVGARE, D. L. *et al.* Superparamagnetic cobalt-substituted copper zinc ferrialuminate: synthesis, morphological, magnetic and dielectric properties investigation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 93, p. 633-642, 2020.

DA SILVA, A. O. *et al.* Effect of graphene oxide coating on the ballistic performance of aramid fabric. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, p. 2267-2278, 2020.

MANJU, B. G. & RAJI, P. Green synthesis, characterization, and antibacterial activity of lime-juice-mediated copper–nickel mixed ferrite nanoparticles. *Applied Physics A*, v. 126, p. 156-167, 2020.

ROMAN, T. *et al.* Structural changes of cerium doped copper ferrites during sintering process and magneto-electrical properties assessment. *Ceramics International*, v. 45, p. 17243-17251, 2019.

RAHMAN, T.; BORAH, G.; GOGOI, P. K. Spinel Structured Copper Ferrite Nano Catalyst with Magnetic Recyclability for Oxidative Decarboxylation of Phenyl Acetic Acids. *Catalysis Letters*, v. 150, p. 2267-2272, 2020.

MEIDANCHI, A. & ANSARI, H. Copper Spinel Ferrite Superparamagnetic Nanoparticles as a Novel Radiotherapy Enhancer Effect in Cancer Treatment. *Journal of Cluster Science*, v.32, p. 657-663, 2021.

SOUZA, C. B. *et al.* Análise morfológica-estrutural de óxido de grafeno reduzido produzido por método térmico e químico. In: 7º Congresso Brasileiro de Carbono Campos do Jordão, 2017, São Paulo.