

# PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO\*

Wesley Oliveira da Silva<sup>1</sup>

Matheus Torquato<sup>2</sup>

André Ben-Hur da Silva Figueiredo<sup>3</sup>

Wagner Anacleto Pinheiro<sup>4</sup>

Luiz Eduardo Pizarro Borges<sup>5</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como proposta produzir e caracterizar nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  obtido pelo processo de síntese direta por reação hidrotérmica (SDRH). Na caracterização foi utilizado a difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman (ER), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM). Utilizando as técnicas, foi possível comprovar a síntese e formação das nanopartículas (NPs) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que se depositaram sobre as folhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) formando o compósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ . Além disso, as nanopartículas apresentaram boa dispersão sobre as folhas de rGO com tamanho médio de partícula entre 5 e 17 nm.

**Palavras-chave:** Nanopartícula; Grafeno; Ferrita de cobalto; Reação Hidrotérmica

## PROCESSING OF THE $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ NANOCOMPOSITE BY THE HYDROTHERMAL METHOD

### Abstract

This work aims to produce and characterize  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$  nanocomposite obtained by direct synthesis by hydrothermal reaction (SDRH). In the characterization, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) were used. Using the techniques, it was possible to prove the synthesis and formation of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles (NPs) that were deposited on the sheets of reduced graphene oxide (rGO) forming the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$  composite. In addition, the nanoparticles showed good dispersion on the leaves of rGO with average particle size between 5 and 17 nm

**Keywords:** Nanoparticle; Graphene; Cobalt ferrite; Hydrothermal Reaction

<sup>1</sup> *Tecnólogo em Metalurgia, Mestre em Ciência dos Materiais, Aluno, SE/4, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro Mecânico, Mestrando em Ciência dos Materiais, Aluno, SE/4, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>3</sup> *Bacharel em Física, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor Associado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>4</sup> *Engenheiro Metalúrgico, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

<sup>5</sup> *Engenheiro Químico, Doutor em Engenharia Química, Professor Associado, Instituto Militar de Engenharia.*

## 1 INTRODUÇÃO

A síntese do nanocompósito Ferrita/rGO representa um conjunto de materiais híbridos que vem sendo estudados para aplicação como absorvedores de micro-ondas, blindagem eletromagnética, transporte de fármacos e recobrimento de superfície [1, 2, 3 e 4]. O óxido de grafeno reduzido 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 [5, 6, 7]. A camada de grafeno permite uma distribuição uniforme das nanopartículas (NPs) de ferrita de cobalto [5]. Além disso, as nanopartículas de ferrita de cobalto poderiam atuar como estabilizador contra a agregação das folhas de grafeno [7]. Em um composto, o grafeno fornece funcionalidade química e compatibilidade durante síntese e a ferrita de cobalto fornece principalmente alta estabilidade dependendo da sua estrutura, tamanho e cristalinidade [6].

Objetivo do trabalho é a síntese do nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , a partir da dispersão aquosa de óxido de grafeno e dos cloretos de ferro e cobalto obtidos por reação hidrotérmica.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Síntese

A formação do compósito se dá a partir do GO que foi obtido através do método de Hummers modificado. Neste trabalho, cloreto de ferro e cobalto foram dispersos em uma suspensão de GO com razão molar de 1:1 e adsorvidos na superfície do GO por atração eletrostática. Íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram transformados em  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pela adição de NaOH. Em seguida, a redução de GO e a formação das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ocorreram através da reação hidrotérmica.

Inicialmente, foi escolhido a massa de 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. Desse modo,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados ao GO de forma a se ter uma proporção em massa de  $\text{rGO}:\text{CoFe}_2\text{O}_4$  igual a 1:1.

### 2.2 Caracterização

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios-X (DRX), utilizando-se o equipamento X'Pert Pro MPD da PANalytical, com um tubo com fonte de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, empregando a técnica de rotação  $\theta$ - $2\theta$  acoplados. A varredura em  $2\theta$  foi executada em um intervalo angular de 5 a  $40^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de 2,5 s por passo. Os ensaios foram realizados na configuração foco linha utilizando o software Data Collector.

A morfologia e o tamanho das amostras sintetizadas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV FEG – FEI, Quanta 250), microscopia eletrônica de transmissão (MET JEOL modelo JEM 2010) e Microscopia de Força Atômica (AFM - Park Systems modelo XEI 7).

As dispersões foram caracterizadas por espectroscopia Raman, 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, para verificar possíveis diferenças entre elas.

## 2.3 Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas do GO e do nanocompósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO.

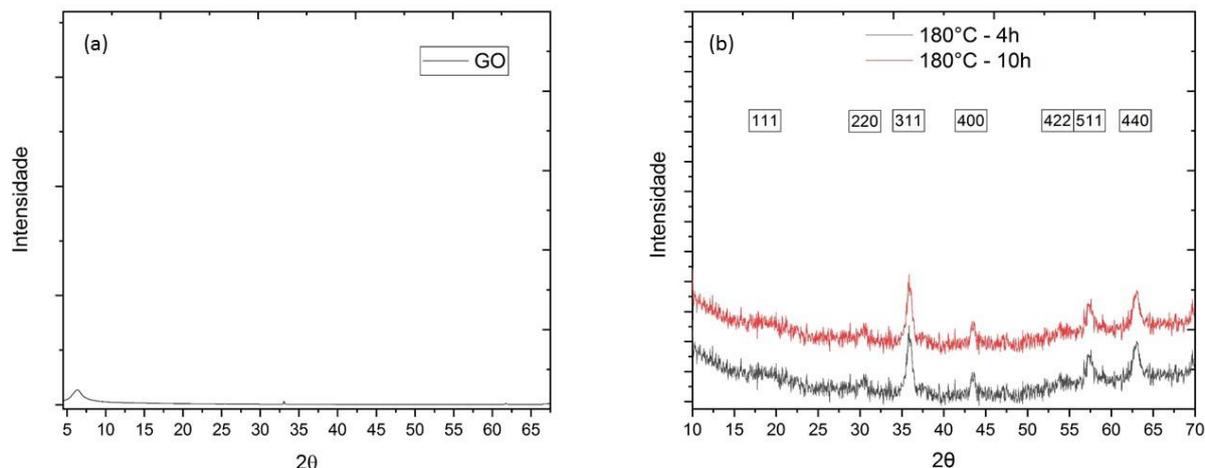


Figura 1 (a) difratograma do GO (b) difratograma do nanocompósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO

Todos os picos observados coincidiram com CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acordo com a ficha ICDD 22-1086 [8]. Isso mostra que a adição de GO não afeta a estrutura cristalina na reação. Notavelmente, pode-se observar que, exceto os picos atribuídos ao CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nenhum outro pico de difração do rGO pode ser encontrado, o que é um indício de que o GO foi efetivamente reduzido para rGO.

A Figura 2 apresenta o espectro Raman da amostra de GO e do nanocompósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO.

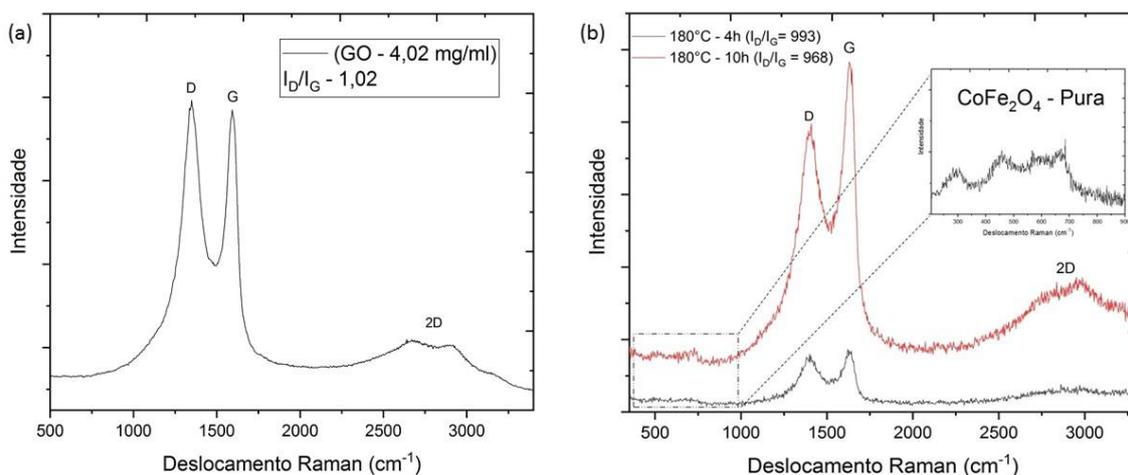
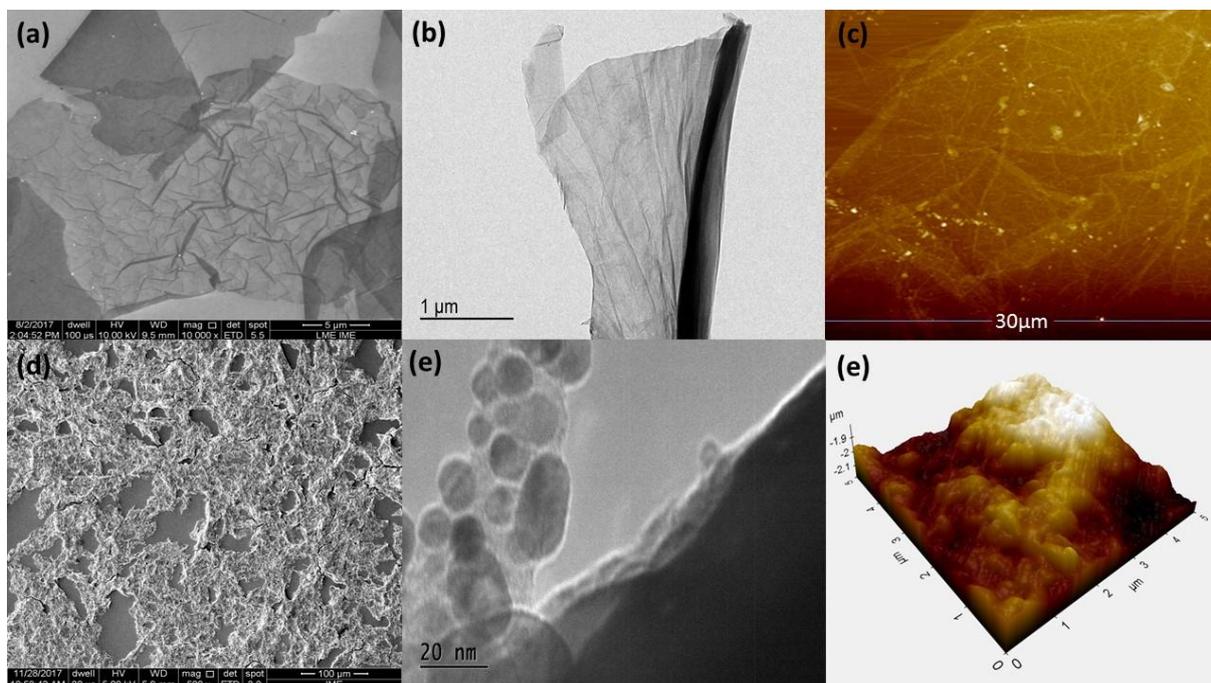


Figura 2 (a) Espectro Raman da amostra de GO (b) Espectro Raman do nanocompósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO.

A figura 2(a) apresenta o espectro raman das bandas D e G características do GO [9], onde é possível verificar que o GO apresenta uma grande quantidade de defeitos provenientes dos grupos funcionais presentes no plano basal, o que é expresso pela elevada intensidade da banda D, de defeitos, sendo a relação de intensidade  $I_D/I_G$  de 1,02. Já na figura 2(b) observa-se o espectro Raman do nanocompósito, em que as bandas D, G e 2D são observadas em cerca de 1377,

1632 e 2894  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. A banda G a 1632  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração dos átomos  $\text{sp}^2$  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  $\text{sp}^3$  [9]. Nota-se que a relação de intensidade  $I_D/I_G$  varia de acordo com o tempo de síntese.



**Figura 3** Morfologia do GO através da imagem produzida por: (a) MEV; (b) MET e (c) AFM. Morfologia do nanocompósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  por: (d)MEV; (e)MET e (f)AFM.

A figura 3 apresenta a morfologia do GO e do nanocompósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  sintetizado a 180° por 10h. Nas imagens (a) MEV, (b) MET e (c) AFM é possível observar a morfologia do GO o qual apresentará extensa área superficial e boa continuidade nas técnicas utilizadas para caracterização. A imagem (d) MEV revela aglomerados do nanocompósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , já na imagem (e) MET sugere que o nanocompósito está ancorado na folha de rGO, indicando que a síntese ocorreu de forma satisfatória. Por fim, a imagem (f) AFM apresenta a dispersão das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sobre as folhas de rGO, corroborando a eficiência da síntese.

### 3 CONCLUSÃO

Através da caracterização foi possível comprovar a síntese e formação das NPs  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que se depositaram sobre as folhas de rGO formando o compósito  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ . Além disso, as nanopartículas apresentaram boa dispersão sobre as folhas de rGO e tamanho médio de partícula de aproximadamente entre 5 e 17 nm.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelos apoios financeiros.

## REFERÊNCIAS

1. 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*, v. 644, p. 491–501, 2015.
2. ZONG, M., HUANG, Y., ZHANG, N., & WU, H. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and its excellent microwave absorption properties. *Materials Letters*, v. 114, p. 52–55, 2014.
3. CHEN, Y. W., Su, Y. L., Hu, S. H., & Chen, S. Y. (2016). Functionalized graphene nanocomposites for enhancing photothermal therapy in tumor treatment. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105, 190–204, 2016.
4. 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*, v. 404, p. 58–63, 2016.
5. BUCHSTEINER A, LERF A, PIEPER J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(45):22328-38.
6. 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*. 2012 ;22(8):3471.
7. JASUJA K, BERRY V. Implantation and growth of dendritic gold nanostructures on graphene derivatives: electrical property tailoring and Raman enhancement. *Acs Nano*. 2009;3(8):2358-66.
8. ZI, Z., SUN, Y., ZHU, X.. "Synthesis and Magnetic Properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite Nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**(9) pp. 1251- 1255, 2009.
9. RAO CNR, BISWAS K, SUBRAHMANYAM KS, GOVINDARAJ A. Graphene, the new nanocarbon. *J Mater Chem* 2009;19:2457–69.