



NATHALIA MEDEIROS CARNEIRO

**ESTUDO DO CONTROLE DE TAMANHO E MORFOLOGIA DE NANOPARTÍCULAS
DE MATERIAIS INORGÂNICOS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA**

CAMPINAS, 2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

NATHALIA MEDEIROS CARNEIRO

**ESTUDO DO CONTROLE DE TAMANHO E MORFOLOGIA DE NANOPARTÍCULAS
DE MATERIAIS INORGÂNICOS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA**

ORIENTADOR: PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA
NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR NATHALIA MEDEIROS CARNEIRO, ORIENTADA PELO PROF.DR. ITALO ODONE MAZALI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

C215e Carneiro, Nathalia Medeiros (1986-).
Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica / Nathalia Medeiros Carneiro. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Italo Odone Mazali .

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Morfologia de nanopartículas. 2. Nanopartícula.
3. Síntese hidrotérmica. I. Mazali, Italo Odone.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês:

Size and morphology control of inorganic nanoparticle by hydrothermal synthesis

Palavras-chave em inglês:

Particle morphology

Nanoparticle

Hydrothermal synthesis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Italo Odone Mazali [Orientador]

Laudemir Carlos Varanda

André Luiz Barboza Formiga

Data de defesa: 26/07/2012

Programa de pós-graduação: Química

“Quando a gente acha que tem todas as respostas,
vem a vida e muda todas as perguntas...”

Luis Fernando Veríssimo

Aos meus pais, Maria Cristina e Valdir,
e meus irmãos, Felipe, Gustavo e Rodolfo.

“O pequeno lago transformou-se para ela num oceano infinito,
não porque fosse grande e profundo,
mas por causa de seus milhares de detalhes cintilantes
e por suas ondas de formas e tamanhos fascinantes.
Sofia entendeu que poderia ficar observando este pequeno lago
pelo resto de sua vida e ainda assim
ele continuaria sendo um mistério indecifrável para ela.”

Jostein Gaarder

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver
os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

“O sucesso nasce do querer,
da determinação e persistência
em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo
quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar

Agradecimentos

A Ele que nunca deixa de iluminar meu caminho e dar sentido à vida.

Agradeço aos meus pais pelo apoio, incentivo e carinho sem os quais não teria chegado até aqui.

Aos meus irmãos com suas mais diferentes perspectivas das ligações químicas que nos mantém unidos nessa empreitada, por mais absurdas e simples que possam ser.

Ao meu orientador, Professor Italo Mazali pela oportunidade, incentivo e amizade. A todos esses anos no grupo desde minha IC. Agradeço a liberdade e às discussões nos projetos e todo apoio sempre.

Aos amigos, que mesmo de longe, acompanharam todas as descobertas, alegrias e dificuldades: Danielle, Karen (Goldina), Thiago.

Aos grandes amigos com os quais pude compartilhar muitas das melhores, mais divertidas, inesquecíveis e difíceis experiências de Unicamp: Patrícia, Tiago P. O., Rafael, Mayra, Helton, Bruna, Tatiana, Kássia (não ia esquecer de colocar aqui o quanto seus discursos foram essenciais para eu treinar meu foco durante minhas horas de estudo para a prova do mestrado) a Grande Família: Célio, Luciene, Danilo, Ana Maria e Elisa, muitos do tempo de Allquímica, Raquel, Marcelo, Mariana Gama, as Goldinas: Renata, Tamíris e Mariana Ratti, galera da música e dança, especialmente Tiago, Clacs e Márcia.

Aos grandes companheiros do LMF, obrigada pelas discussões, amizade, longas horas de experimentos e descontração: Juliana (pelos conselhos, apoio e claro muitas cantorias), Fabiana (eu teria que colocar umas boas páginas só para agradecer pela ajuda com essas imagens de SEM!!!), Rafael, Natiara, Laura, Cristine, Jorge, Ernesto, Emille, Elias, Murilo, Andréia (pessoas especiais que faziam cada dia ser diferente, cada um a sua maneira), João Henrique, Adriana, Naiara, Raphael, Fernando, Mathias, Ariadne, Raquel, João Paulo, Luiz. Agradeço especialmente aos grandes amigos que também começaram neste grupo quando ainda mal tínhamos azulejo nas bancadas, mas uma infinidade de ideias a aplicar: Gabriela, Tábita, Deleon e Professor Fernando Sígoli.

Aos técnicos: Daniel, pela amizade e apoio com as microscopias que aprendi a fazer (descobri um mundo muito grande em materiais muito pequenos), Raquel, Cláudia e Márcia pelo apoio com as medidas de caracterização e Mário, pela confecção das autoclaves essenciais para este trabalho. Ao pessoal da biblioteca e segurança.

A todos os funcionários do IQ, em especial à Bel, Miguel e Gabriela da CPG.

Aos docentes com os quais tive o prazer de aprender ainda mais.

Ao LNNano e LNLS pelas medidas de XRD, SEM e TEM. Em especial à Cristiane, Mateus, Carlos e Flávio.

Ao LMBT, nas pessoas do Professor Kléber Pirota e Fanny Berón pelas medidas magnéticas.

À CAPES pela bolsa concedida, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro aos projetos do grupo.

Ao IQ e à UNICAMP.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

CURRICULUM VITAE

Nathalia Medeiros Carneiro

E-mail: nathalia.carneiro@gmail.com

Formação Acadêmica

Mestrado UNICAMP - de ago/2010 a jul/2012

Título da Dissertação: “Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica”

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali; Laboratório de Materiais Funcionais;

Bacharel em Química com Atribuição Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – mar/2005 a jul/2010;

Iniciação Científica UNICAMP - de fev/2007 a jul/2010

Título do trabalho: “Desenvolvimento de metodologia e síntese de nanopartículas híbridas tipo caroço-casca do sistema NiO@Mn_xO_y suportadas em material poroso”.

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali; Laboratório de Materiais Funcionais.

Publicações

1. Carneiro, Nathália M.; Nunes, Wallace C.; Borges, Rui P.; Godinho, Margarida; Fernandez-Outon, Luis E.; Macedo, Waldemar A. A.; Mazali, Italo O. NiO Nanoparticles Dispersed in Mesoporous Silica Glass. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 18773-18778, 2010. DOI: 10.1021/jp1046886

Apresentações de Trabalho

1. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. *Hydrothermal synthesis and magnetic properties of nickel and cobalt ferrite nanoparticles*. 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures. Sorocaba. 2012.

2. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. *Nanoplasmas hexagonais de hidróxidos de cobalto e níquel obtidas através de síntese hidrotérmica*. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. 2012.

3. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. *Controle da morfologia e propriedades de nanopartículas de óxido de ferro obtidas a partir de síntese hidrotérmica*. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis. 2011.

4. CARNEIRO, N. M.; Nunes, W. C.; MAZALI, I. O. *Caracterização de filmes finos e nanopartículas caroço-casca do sistema NiO@Mn_xO_y*. XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas. 2010.

5. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. Nunes, W. C. *Síntese e caracterização magnética de nanopartículas de NiO e NiO@Mn₂O₃ obtidas via metodologia bottom-up em sílica mesoporosa*. XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas. 2009.

6. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O.; Nunes, W. C.; Sigoli, F. A. *Efeito do tamanho nas propriedades magnéticas de nanopartículas de NiO sintetizadas via deposição camada sobre camada por MOD*. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza. 2009.

7. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O.; Nunes, W. C.; BORGES, R.; GODINHO, M.; FERNANDEZ-OUTON, L.E. *NiO nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: effect of the particle size distribution*. Strasbourg/França. 2009.

8. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. *Síntese com tamanho controlado de nanopartículas de NiO e Mn_xO_y em sílica mesoporosa e estudo da formação de solução sólida*. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas. 2008.

9. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. *Síntese de sistemas híbridos inorgânicos NiO@Mn_xO_y*. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. 2008.

10. CARNEIRO, N. M.; MAZALI, I. O. *Síntese de precursores tipo single-source para a preparação de nanopartículas híbridas tipo caroço-casca do sistema NiO@Mn_xO_y*. XV Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas. 2007.

Cursos/Atividades Extracurriculares

- IV Curso Teórico-Prático de Microscopia Eletrônica de Transmissão CNPEM-LNNano - Campinas - jan/2012

- Monitora do Programa UPA 2011 - Universidade de Portas Abertas Instituto de Química - UNICAMP - set/2011

- Tercer Taller - Escuela Latinoamericano sobre Materia Condensada – Curso de Posgrado Interacciones em Nanosistemas - Universidad Nacional de Rosario - Argentina - ago/2011

- International Workshop on Nanomaterials and Functional Materials Centro de Convenções - UNICAMP - ago/2009

- Centro Acadêmico de Estudos da Química – CAEQ Diretora - nov/2007 a nov/2008

- All Química Consultoria Júnior

Diretora de Recursos Humanos - jan/2007 a dez/2008

Diretora de Projetos - jan/2006 a dez/2006

Assessora de Projetos - abr/2005 a dez/2005

Estágio

1. Nattech Consultoria Desenvolvimento e Pesquisa Industrial LTDA Estágio - mar/2010 a mai/2010

Organização de eventos

1. V Fórum da Pós-Graduação do Instituto de Química da UNICAMP IQ UNICAMP. Campinas. 2011.

2. VI Semana de Química - “A Química Inovando e Caminhando com a Sociedade” IQ UNICAMP. Campinas. 2007

3. V Semana de Química - “Fronteiras da Química”. IQ UNICAMP. Campinas. 2006

RESUMO

Título: ***Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica.***

O controle do tamanho e da morfologia dos nanomateriais abre novas perspectivas quanto a novas propriedades e sua aplicação nas mais diversas áreas como eletrônica, física e medicina. Com a redução do tamanho, a superfície dos nanomateriais passa a exercer um papel importante sobre sua reatividade.

Nanomateriais de óxidos individuais de ferro, cobre, zinco, hidróxido de cobalto, hidróxido de níquel, óxidos binários, como: ferro-cobalto e ferro-níquel e hidróxido de cobalto-níquel foram sintetizados através do método hidrotérmico. A etapa de síntese inicial consistiu na síntese de óxido de ferro monitorando-se tamanho e morfologia através dos fatores: contra-íon (NO_3^- ou Cl^-), pH do meio, tempo de reação e concentração de reagentes. Foram obtidas amostras de hematita (Fe_2O_3) e amostras com uma mistura de hematita e goethita (FeOOH) com morfologias que variam de esferas a bastões. As curvas de magnetização apresentadas são características de materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos fracos. A mesma síntese com variação apenas do fator contra-íon foi aplicada a níquel e cobalto, levando a formação dos hidróxidos correspondentes na forma de placas hexagonais. A mesma síntese aplicada a cobre resulta na mistura dos óxidos CuO e Cu_2O na forma de placas, no entanto para zinco são formados agregados sem uma morfologia definida.

Óxidos binários foram obtidos na forma de ferritas de cobalto-ferro e níquel-ferro ($M^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) conforme observado através de XRD. A mistura cobalto-níquel resulta em uma solução sólida caracterizada como um hidróxido de níquel-cobalto cristalino com morfologia de placas hexagonais, que é preservada após tratamento térmico e conversão a NiCo_2O_4 . Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM) e medidas magnéticas (VSM).

ABSTRACT

Title: ***Size and morphology control of inorganic nanoparticle by hydrothermal synthesis***

Size and morphology control of nanomaterials opens new perspectives through their new properties and applications in several areas such as electronics, physics and medicine. With the reduction in size, the surface of nanomaterials plays a major role in their reactivity.

Nanomaterials of the individual iron, copper and zinc oxides, cobalt hydroxide, nickel hydroxide, cobalt-nickel hydroxide, mixed iron-cobalt and iron-nickel oxides were synthesized by the hydrothermal method. The initial synthetic step consisted in the synthesis of iron oxide by monitoring morphology and size by the factors: counter-ion, pH, reaction time and concentration of reagents. The samples obtained consisted in hematite (Fe_2O_3) and a mixture of goethite and haematite (FeOOH) with varying morphology from spheres to rods. The magnetization curves showed antiferromagnetic and weak ferromagnetic materials. The same synthetic procedure varying only the counter-ion has been applied to nickel and cobalt, leading to the formation of the corresponding hydroxides in the form of hexagonal plates. The same synthetic applied to copper resulted in a mixture of CuO and Cu_2O as plates, however for zinc clusters without a defined morphology were formed.

Iron-cobalt and iron-nickel binary oxides were obtained in the form of ferrites ($M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) as observed by XRD. The cobalt-nickel mixture resulted in a solid solution characterized as a nickel-cobalt hydroxide with crystalline morphology of hexagonal plates which is preserved after heat treatment and conversion to NiCo_2O_4 . The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) for magnetic property measurement.

ÍNDICE

Índice de Tabelas	xxi
Índice de Figuras	xxiii
Lista de Abreviaturas	xxvii
Lista de Símbolos	xxix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS – HIDROTÉRMICO	4
1.2 CONSIDERAÇÕES	5
1.3 MATERIAIS INORGÂNICOS	6
1.3.1 Óxido de Ferro	7
1.3.2 Hidróxido de Cobalto	7
1.3.3 Hidróxido de Níquel	8
1.3.4 Óxido de Cobre	8
1.3.5 Óxido de Zinco	9
1.3.6 Óxidos Mistos	9
1.3.7 Propriedades Magnéticas	11
2 Objetivo	15
3 METODOLOGIA	17
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	17
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.2.1 Síntese Hidrotérmica com TEA	17
3.3 NOMENCLATURA DOS SISTEMAS	18
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	20
3.4.1 Difractometria de Raios X (XRD)	20
3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	21
3.4.3 Espectroscopia Raman	21
3.4.4 Termogravimetria (TG)	21

3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	21
3.4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	22
3.4.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	22
3.4.8	Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	22
3.4.9	Medida da Distância Média entre Vértices Opostos e Espessura	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	FERRO	25
4.2	COBALTO	44
4.3	NÍQUEL	55
4.4	COBRE	62
4.5	ZINCO	67
4.6	ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS BINÁRIOS	71
4.6.1	Cobalto e Níquel	71
4.6.2	Ferritas de Cobalto e Ferritas de Níquel	89
5	CONCLUSÃO	99
6	BIBLIOGRAFIA	101

Índice de Tabelas

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados neste trabalho. _____	17
Tabela 2. Condições de síntese dos óxidos individuais de Fe, Cu e Zn e hidróxidos de Co e Ni. _____	19
Tabela 3. Condições de síntese dos óxidos mistos de Fe, Co e Ni. _____	20
Tabela 4. Variáveis de reação e tamanhos de cristalito calculados para a síntese hidrotérmica a partir dos compostos de Fe _____	26
Tabela 5. Valores de pH e tamanho de cristalito para as amostras sintetizadas na presença ou ausência de TEA. _____	29
Tabela 6. Tamanhos de cristalito em função da variação da concentração de $Fe(NO_3)_3$. _____	31
Tabela 7. Posições de banda e intensidades relativas (<i>f</i> = fraca, <i>m</i> = média, <i>F</i> = forte) para as bandas mais significativas no espectro Raman das fases goethita e hematita ($\lambda = 632,8$ nm). _____	34
Tabela 8. Valores de magnetização de saturação, remanência e coercividade para hematita sob diferentes morfologias. _____	42

Índice de Figuras

Figura 1. Diferentes morfologias obtidas para os nanomateriais.	3
Figura 2. Estrutura das ferritas com os sítios tetraédricos e octaédricos em destaque.	10
Figura 3. Esquema representativo do comportamento magnético de ferromagnetos.	13
Figura 4. Esquema representativo do procedimento experimental.	18
Figura 5. Representação das dimensões consideradas nas estimativas de distância entre vértices opostos e espessura das placas hexagonais.	23
Figura 6. Difrátogramas de raios X dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e (b) FeCl_3 e fichas cristalográficas de FeOOH e Fe_2O_3 .	27
Figura 7. Espectros de FTIR dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e (b) FeCl_3 .	33
Figura 8. Espectro Raman dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e (b) FeCl_3 .	35
Figura 9. Imagens de SEM dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: (a) $\text{FeN}(\text{TEA})_{+24}$, (b) $\text{FeN}_{\pm 72}$, (c) $\text{FeN}_{\pm 24}$, (d) $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 72}$, (e) $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e (f) $\text{FeN}(\text{TEA})_{-24}$.	37
Figura 10. Imagens de SEM dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 : (a) $\text{FeC}(\text{TEA})_{+24}$, (b) $\text{FeC}_{\pm 72}$, (c) $\text{FeC}_{\pm 24}$, (d) $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 72}$, (e) $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e (f) $\text{FeC}(\text{TEA})_{-24}$.	38
Figura 11. Curvas de magnetização dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: (a) $\text{FeN}(\text{TEA})_{+24}$, (b) $\text{FeN}_{\pm 72}$, (c) $\text{FeN}_{\pm 24}$, (d) $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 72}$, (e) $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 24}$, e (f) $\text{FeN}(\text{TEA})_{-24}$.	40
Figura 12. Curvas de magnetização dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 : (a) $\text{FeC}(\text{TEA})_{+24}$, (b) $\text{FeC}_{\pm 72}$, (c) $\text{FeC}_{\pm 24}$, (d) $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 72}$, (e) $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e (f) $\text{Fe}(\text{TEA})_{-24}$.	41
Figura 13. Difrátogramas de raios X da amostra $\text{CoN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CoC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada a partir de CoCl_2 e ficha cristalográfica de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$.	44
Figura 14. Estrutura do tipo brucita de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. Em rosa estão os átomos de cobalto, em vermelho os oxigênios e em cinza os hidrogênios.	45
Figura 15. Espectro de FTIR da amostra $\text{CoN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{CoC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada a partir de CoCl_2 .	46
Figura 16. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 30 000x e (b) 100 000x da amostra $\text{CoN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.	47
Figura 17. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 30 000x e (b) 100 000x da amostra $\text{CoC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 .	48
Figura 18. Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 300 contagens e (b) espessura das placas de $\text{Co}(\text{OH})_2$ com base em 50 contagens.	49
Figura 19. Imagem de TEM da amostra $\text{CoC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 .	50

Figura 20. (Parte A) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 . (a) vista da superfície e (b) vista lateral de uma placa. _____	52
Figura 21. (Parte B) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 . (c) vista da superfície e (d) vista lateral de uma placa. _____	53
Figura 22. TG em atmosfera de ar sintético da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 . _____	54
Figura 23. Difractogramas de raios X da amostra $\text{NiN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Ni(NO}_3)_2$, $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de NiCl_2 e ficha cristalográfica de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. _	55
Figura 24. Espectro de FTIR da amostra $\text{NiN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Ni(NO}_3)_2$ e $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de NiCl_2 . _____	56
Figura 25. Imagens de SEM da amostra (a) $\text{NiN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de $\text{Ni(NO}_3)_2$ e (b) $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de NiCl_2 via síntese hidrotérmica. _____	57
Figura 26. Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 200 contagens e (b) espessura das placas de Ni(OH)_2 com base em 50 contagens. _____	58
Figura 27. (Parte A) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de NiCl_2 (a-b) vista da superfície de uma placa. _____	59
Figura 28. (Parte B) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de NiCl_2 (c-d) vista lateral de uma placa. _____	60
Figura 29. TG em atmosfera de ar sintético da amostra $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de NiCl_2 . _____	61
Figura 30. Difractogramas de raios X da amostra $\text{CuN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Cu(NO}_3)_2$, $\text{CuC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de CuCl_2 e ficha cristalográfica de Cu_2O e CuO . _____	62
Figura 31. Espectro de FTIR da amostra $\text{CuN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Cu(NO}_3)_2$ e $\text{CuC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de CuCl_2 . _____	63
Figura 32. Imagens de SEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{CuN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Cu(NO}_3)_2$. _____	64
Figura 33. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 100 000x e (b) 150 000x da amostra $\text{CuC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CuCl_2 . _____	65
Figura 34. Distribuição (a) da largura de placa com base em 200 contagens e (b) espessura das placas de óxido de cobre com base em 50 contagens. _____	66
Figura 35. Difractogramas de raios X da amostra $\text{ZnN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica de $\text{Zn(NO}_3)_2$, $\text{ZnC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de ZnCl_2 e ficha cristalográfica de ZnO . _____	67
Figura 36. Espectro de FTIR da amostra $\text{ZnN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Zn(NO}_3)_2$ e $\text{ZnC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de ZnCl_2 . _____	68

- Figura 37.** Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 100 000x da amostra $ZnN(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $Zn(NO_3)_2$. _____ 69
- Figura 38.** Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 100 000x da amostra $ZnC(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $ZnCl_2$. _____ 70
- Figura 39.** Difratoograma de raios X das amostras preparadas via síntese hidrotérmica a partir de $CoCl_2$: $CoC(TEA)\pm 24$, $NiCl_2$: $NiC(TEA)\pm 24$ e mistura de $CoCl_2$ e $NiCl_2$ nas proporções: 1:1, $Co_{0,5}Ni_{0,5}C(TEA)\pm 24$, e 2:1, $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$. (b) Detalhe do plano (101). _____ 72
- Figura 40.** Difratoogramas de raios X das amostras preparadas via síntese hidrotérmica a partir de cloretos de cobalto: $CoC(TEA)\pm 24$, níquel: $NiC(TEA)\pm 24$ e mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção: 1:1, $Co_{0,5}Ni_{0,5}C(TEA)\pm 24$, obtidas na linha D12A-XRD1 do LNLS com $\lambda = 1,77 \text{ \AA}$ _____ 73
- Figura 41.** Espectros de FTIR das amostras preparadas via síntese hidrotérmica a partir de $CoCl_2$: $CoC(TEA)\pm 24$, $NiCl_2$: $NiC(TEA)\pm 24$ e mistura de $CoCl_2$ e $NiCl_2$ nas proporções: 1:1, $Co_{0,5}Ni_{0,5}C(TEA)\pm 24$, e 2:1, $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$. _____ 74
- Figura 42.** Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 100 000x e (b) 200 000x da amostra $Co_{0,5}Ni_{0,5}C(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 1:1. _____ 75
- Figura 43.** Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 100 000x da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 2:1. _____ 76
- Figura 44.** Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 300 contagens e (b) espessura com base em 50 contagens das placas de $Co_{0,5}Ni_{0,5}C(TEA)\pm 24$ e $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$. _____ 77
- Figura 45.** (Parte A) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 2:1. (a-b) vista da superfície de uma placa. _____ 78
- Figura 46.** (Parte B) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 2:1. (c e d) com perspectiva lateral de uma placa. _____ 79
- Figura 47.** TG das misturas 1:1, $Co_{0,5}Ni_{0,5}C(TEA)\pm 24$, e 2:1, $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$, dos cloretos de Co e Ni tratados sob atmosfera de O_2 ou N_2 . _____ 80
- Figura 48.** Difração de raios X da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ após tratamento térmico sob atmosfera de N_2 ou ar estático. _____ 82
- Figura 49.** Imagem de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 150 000x da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ tratada térmicamente a 350 °C sob atmosfera de ar estático. _____ 83
- Figura 50.** Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica e tratada sob atmosfera de ar estático, (a) superfície e (b) lateral de uma placa. _____ 84

- Figura 51.** Imagem de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 150 000x da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ tratada termicamente a 350 °C sob atmosfera de N_2 . _____ 85
- Figura 52.** Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $Ni_{0,33}Co_{0,66}C(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica e tratada sob atmosfera de nitrogênio. (a) superfície e (b) lateral de uma placa. _____ 86
- Figura 53.** Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 300 contagens e (b) espessura com base em 50 contagens das placas de $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ tratada a 350 °C sob atmosfera de N_2 ou ar sintético. _____ 87
- Figura 54.** SEM da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ tratada a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético. ____ 88
- Figura 55.** Curva de magnetização da amostra $Co_{0,66}Ni_{0,33}C(TEA)\pm 24$ tratada a 350 °C sob atmosfera de N_2 ou O_2 e a 1000 °C sob atmosfera de O_2 . _____ 89
- Figura 56.** Difractogramas de raios X da amostra $CoFeC(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $CoCl_2$, $NiFeC(TEA)\pm 24$ preparada a partir de $FeCl_3$ e $NiCl_2$ e ficha cristalográfica de $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$. _____ 90
- Figura 57.** Curvas de magnetização da amostra $CoFeC(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $CoCl_2$; amostra $NiFeC(TEA)\pm 24$ preparada a partir de $FeCl_3$ e $NiCl_2$. _____ 91
- Figura 58.** Imagem de SEM da amostra $CoFeC(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $CoCl_2$. _____ 93
- Figura 59.** Imagem de SEM da amostra $NiFeC(TEA)\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $NiCl_2$. _____ 93
- Figura 60.** Difractogramas de raios X das amostras (a) $Co_{0,9}Fe_{0,1}C$ e (b) $Co_{0,75}Fe_{0,25}C(TEA)\pm 24$ preparadas via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $CoCl_2$ em diferentes proporções. _____ 94
- Figura 61.** Curvas de magnetização das amostras $Co_{0,9}Fe_{0,1}C(TEA)\pm 24$, $Co_{0,9}Fe_{0,1}C(TEA)\pm 24$ e $Co_{0,75}Fe_{0,25}C(TEA)\pm 24$ preparadas via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $CoCl_2$ em diferentes proporções. _____ 95
- Figura 62.** Imagens de SEM das amostras (a) $Co_{0,9}Fe_{0,1}C(TEA)\pm 24$ e (b) $Co_{0,75}Fe_{0,25}C(TEA)\pm 24$ preparadas via síntese hidrotérmica a partir de $FeCl_3$ e $CoCl_2$ em diferentes proporções. _____ 96

Lista de Abreviaturas

C	Cl ⁻
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
cps	Contagens por segundo
F	Intensidade forte
f	Intensidade fraca
FEG-SEM	Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia eletrônica de alta resolução
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m	Intensidade média
N	NO ₃ ⁻
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEA	Trietilamina
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG	Termogravimetria
u. a.	Unidades arbitrárias
VSM	Magnetometria de amostra vibrante
XRD	Difratometria de raios X

Lista de Símbolos

- b_m Largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade da amostra
- b_s Largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade do padrão Si
- C_{Co} Concentração de Cobalto
- C_{Fe} Concentração de Ferro
- C_{Metal} Concentração do Metal
- C_{Ni} Concentração de Níquel
- θ Ângulo de difração de Bragg
- λ Comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos o tamanho dos materiais tem ficado cada vez menor, seja pela possibilidade da técnica empregada ou pela necessidade de se criar dispositivos com escala de tamanho reduzido como alguns componentes eletrônicos. A natureza do material, que em sua maioria são metais ou óxidos metálicos, influencia no tipo de propriedade apresentada e sua aplicação final. Haja visto o aumento da atividade catalítica de catalisadores devido a maior área superficial. No entanto, além da propriedade intrínseca do material, a menor quantidade de átomos devido à redução do tamanho pode resultar na alteração de tal propriedade, pois a razão de aspecto aumenta (relação área/volume) tornando importante os efeitos de superfície e também os efeitos quânticos, que podem surgir resultantes do confinamento espacial.

Fato é que a palavra nano já faz parte do consenso popular e pode ser encontrada não somente em artigos científicos, mas em produtos de higiene, alimentícios e até na indústria automobilística. Contudo em se tratando da área de materiais tornam-se necessárias algumas definições. O estudo de materiais estruturados com ao menos uma dimensão espacial da ordem de 1 bilionésimo de metro e de suas propriedades é chamado Nanociência. A aplicação dos nanomateriais é conhecida como Nanotecnologia, termo criado em 1974 pelo pesquisador Norio Taniguchi referente à manipulação de estruturas em escala nanométrica com o objetivo de desenvolver materiais com melhores propriedades ou propriedades totalmente novas.^[1,2] É justamente a capacidade de manipular tais estruturas uma ferramenta útil na busca e projeto de novos materiais através do tipo de síntese aplicada.

A Nanociência e a Nanotecnologia cresceram de forma exponencial na última década devido ao aumento da disponibilidade de métodos de síntese de nanomateriais e ferramentas para sua manipulação e caracterização.^[1-3] Em seus termos mais gerais, Nanociência e Nanotecnologia transmitem visões de como fazer, projetar, manipular e utilizar materiais extremamente pequenos.^[4,5]

O início das pesquisas com nanomateriais não é bem definido, há indícios de nanomateriais desde tempos antigos, como a Taça de Licurgo, por exemplo, uma

reliquia romana do século IV, que apresenta mudança de cor de verde para vermelho em função da iluminação interna (reflexão) ou externa (transmissão) à taça de vidro devido à presença de nanopartículas de ouro e prata.^[5] Porém a compreensão da composição de tais materiais e de suas propriedades ainda não era possível. Alguns cientistas atribuem como o início da Nanociência a palestra visionária de Richard Feynman em 1959 “There is Plenty of Room at the Bottom”^[6] sobre as possibilidades físicas de “sintetizar, manipular, visualizar e controlar coisas em escala nanométrica”, prevendo que seria possível arrumar os átomos “do modo como queremos”. Outros cientistas atribuem aos pesquisadores que inventaram ferramentas de imagem e manipulação de átomos como os microscópios eletrônicos de tunelamento e de varredura. Provavelmente, o campo emergiu da confluência de pensamentos inovadores de muitos indivíduos sobre o que poderia ser possível através da construção átomo a átomo e molécula a molécula de materiais, através de grandes avanços na síntese química, na biologia molecular e no desenvolvimento de ferramentas analíticas que possibilitam a manipulação da matéria com precisão e flexibilidade na escala nanométrica.^[1-4,6,7] O desenvolvimento de novos materiais envolve o controle de tamanho e da morfologia de um material buscando-se uma determinada propriedade. A morfologia do material pode, assim como o efeito de redução de tamanho, gerar materiais com propriedades melhores ou diferentes daquelas, que se conhecia de materiais com morfologias usuais como a esférica. A morfologia esférica se manifesta como a morfologia mais usual por apresentar menor energia de superfície.

Projetar e sintetizar um material formado por partículas com forma e tamanho controlado pode ser tão importante quanto selecionar sua estrutura e composição. Neste contexto, um dos maiores desafios é a síntese de nanomateriais com morfologia pré-determinada e tamanho entre aquele das moléculas e do sólido estendido.

Contudo, sintetizar um material com forma e tamanho particular requer um modo diferente de pensar do que só sintetizar a matéria com estrutura e composição específica. Este modo de fazer química é distinto daquele que se destacou durante os últimos cinquenta anos. Não é mais a estrutura e a composição do material que são novos, mas sim sua forma e escala de tamanho. Para uma mesma

composição/estrutura, novas propriedades podem ser obtidas variando seu tamanho e forma. Um dos desafios dos conceitos inseridos pela Nanociência é o desenvolvimento de metodologias de síntese para a produção desses materiais. ^[8,7]

Uma grande variedade de morfologias são possíveis dentro deste conceito: nanoesferas, nanobastões, nanoplacas, nanofitas, nanoprismas e até algumas formas mais complexas como dendrímeros (Figura 1) ^[9-14]

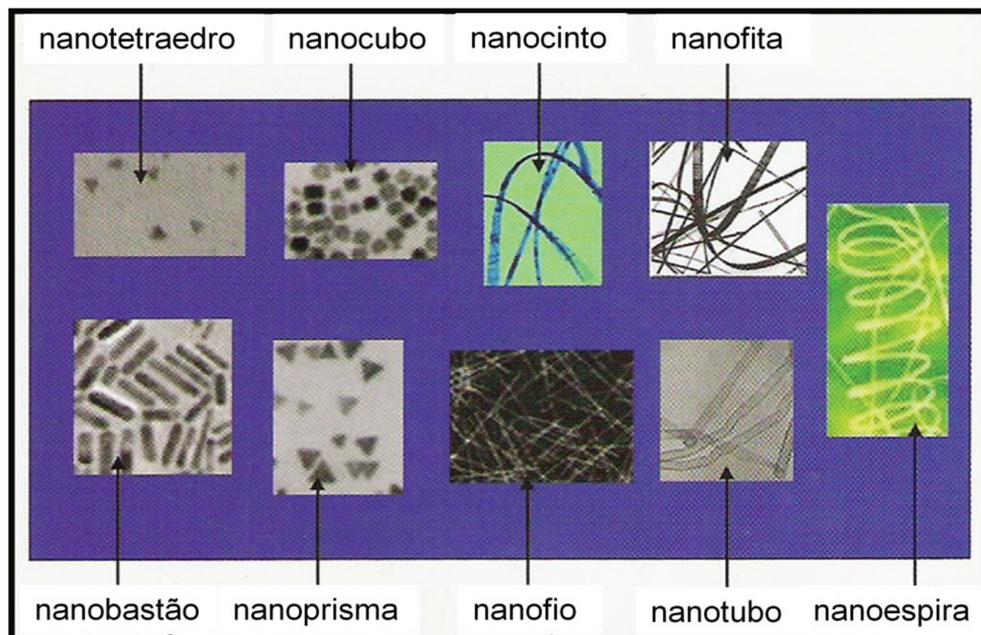


Figura 1. Diferentes morfologias obtidas para os nanomateriais. ^[8]

A diferença entre estas morfologias reside na energia de superfície. Para uma mesma morfologia, o efeito de tamanho também é estimado em termos da razão entre área superficial e volume, também conhecida como razão de aspecto. Quando se diminui o tamanho de um material a relação entre a área superficial e o volume tende a aumentar. Como o arranjo da superfície de um material é diferente daquele de seu interior esse fator passa a exercer um papel importante sobre sua reatividade e interação. ^[7] As diferentes morfologias permitem uma variação desses arranjos, que passam a ter um enorme impacto nas aplicações do material nas mais diversas áreas como eletrônica, biologia, física e medicina.

1.1 MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS – HIDROTÉRMICO

O controle de tamanho e modificação da morfologia são possíveis através da manipulação de fatores cinéticos que controlam a dinâmica de aproximação no equilíbrio termodinâmico do sistema no processo de crescimento da nanopartícula.^[8,15] Tais fatores estão diretamente ligados ao método de síntese escolhido.

Diferentes estratégias sintéticas têm sido exploradas para a obtenção dos nanomateriais, como síntese solvotérmica, deposição por laser pulsado, deposição por vapor químico, método sol-gel. Muitos dos métodos sofrem de uma falta de controle sobre a distribuição do tamanho de partícula, que é crítico para a aplicação destes materiais. O método a ser escolhido deve ser reproduzível, apresentar nanopartículas monodispersas, que estejam livres de defeitos de superfície. Dentre os métodos apresentados, a síntese hidrotérmica se destaca por utilizar temperaturas de reação relativamente baixas, menor tempo de síntese, proporcionar homogeneidade de tamanho e forma, apresentar produtos bem cristalinos com composição definida.^[16]

O termo hidrotérmico é de origem geológica. Foi primeiramente utilizado pelo geólogo britânico Sir Roderick Murchison (1792-1871) para descrever a ação da água a temperatura e pressão elevada para trazer mudanças na crosta terrestre e levar à formação de várias rochas minerais. Contudo, cientistas de materiais popularizaram o termo, particularmente nos anos 1940. Schafhautl, que obteve cristais de quartzo a partir do precipitado recém preparado de ácido silícico, realizou a primeira síntese hidrotérmica em 1845. Subsequentemente, a síntese hidrotérmica de uma variedade de minerais foi realizada, especialmente na Europa.^[17]

O termo hidrotérmico refere-se geralmente a qualquer reação heterogênea na presença de solvente aquoso sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis sob condições normais. Não há um consenso quanto à sua definição, neste trabalho foi adotada aquela proposta por Byrappa e Yoshimura^[1], que definem a reação hidrotérmica como qualquer reação química na presença de um solvente aquoso, acima da temperatura ambiente e a uma pressão maior do que 1 atm em um sistema fechado.^[7,17]

Por ser um método que não possibilita um acompanhamento visual direto da reação, pois ocorre em ambiente fechado dentro da autoclave, acreditava-se que era um método desvantajoso do ponto de vista das mudanças envolvidas durante a reação. Contudo, nos últimos anos, um progresso notável tem sido feito para se compreender suas etapas e processos pela aplicação de conceitos físico-químicos, a modelagem de reações e o estudo da cinética dos processos hidrotérmicos, que tem contribuído grandemente para o entendimento desta técnica.^[1] A maior vantagem do estudo de um sistema sob condições hidrotérmicas é que se trata de um sistema fechado, no qual é possível estudar a influência da temperatura, pressão e variações composicionais individualmente.

1.2 CONSIDERAÇÕES

O material final a ser obtido dependerá de diversos fatores cinéticos e termodinâmicos das espécies em solução. A começar pelo processo de nucleação e crescimento das partículas. Os equilíbrios vão estar diretamente relacionados às espécies presentes e às condições do meio, como temperatura e pH.

Independente do método escolhido os materiais finais de pequenas dimensões obtidos apresentam uma elevada razão de aspecto tendo impacto direto sobre a morfologia. Devido ao aumento da área superficial, todos os materiais nanoestruturados possuem uma energia de superfície muito elevada e então são termodinamicamente instáveis ou metaestáveis. Um dos grandes desafios na fabricação e processamento dos nanomateriais é diminuir essa energia de superfície e prevenir o crescimento. Geralmente a estrutura de menor energia adotada pelos sólidos é a esférica, assumindo o material como inteiramente isotrópico, porém outras morfologias são favorecidas na presença de agentes direcionadores de crescimento. São espécies como ligantes orgânicos, materiais de encapsamento inorgânicos, matrizes orgânicas ou polímeros, que produzem partículas mais estáveis por favorecer a redução da energia superficial como resultado das interações preferenciais destas espécies com a superfície do material no meio reacional.^[18-21] Por exemplo, Bao et al.^[14] obtiveram nanodiscos com diâmetro de 132-150 nm e espessura de 12-20 nm de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pela

adição de íons fosfato ao ferro na síntese hidrotérmica. A ausência destes íons levou à formação de poliedros. Esferas, poliedros, cubos e bastões são reportados, como no trabalho Li et al. ^[22] com Co_3O_4 , Mn_3O_4 e ZnO obtidos por síntese hidrotérmica com o uso de um tampão a base de HEPES {ácido 2-[4-(2-hidróxi-1-piperazinil) etanosulfônico]}.

Embora algumas morfologias sejam obtidas em função de um protetor de superfície, estes na forma de agentes direcionadores sofrem efeito direto de fatores como temperatura, íons presentes e pH da reação. Ainda não existe um consenso sobre os fatores que determinam a variação de uma morfologia específica, portanto é uma área a ser potencialmente explorada.

1.3 MATERIAIS INORGÂNICOS

Os materiais usualmente estudados são metais devido a suas características de condutividade como os metais nobres Au, Pt, Pd e até Cu e Ag, óxidos metálicos, aplicados em catálise, sensores, materiais magnéticos, biotecnologia, são os mais diversificados haja visto as multi-aplicações do óxido de ferro, muito exploradas na literatura, ZnO com suas propriedades piezoelétricas e em células de energia ou óxidos de cobalto e níquel com suas propriedades eletroquímicas e seus hidróxidos muito aplicados no armazenamento de energia. A maioria amplamente presente na natureza, especialmente os derivados de metais da primeira série de transição. Estes representam uma classe extremamente interessante em Nanociência e Nanotecnologia. Seu atrativo está na possibilidade de manipular pelo controle de tamanho e morfologia as propriedades físicas (elétricas, magnéticas, ópticas, estruturais, etc.) apresentadas e assim sintetizar um material novo ainda a ser explorado. Muitas vezes a constituição de um sistema integrado, no qual estão presentes mais de um tipo de metal é uma alternativa quando se busca novas propriedades. Como é o caso das ferritas, no qual se tem uma mistura de dois ou mais metais com comportamento magnético diferente. Aliar efeito de tamanho, morfologia e o sinergismo entre os compostos torna-se a direção para se obter novos materiais e o uso de um método apropriado permite o controle de tais fatores, por conseguinte define a propriedade final do objeto de estudo.

Neste trabalho estudaram-se os óxidos de ferro, cobre, zinco, hidróxidos de cobalto e níquel e óxidos binários de ferro, cobalto e níquel cujas características gerais serão discutidas com ênfase no tamanho, morfologia e nas propriedades magnéticas.

1.3.1 Óxido de Ferro

O óxido de ferro é um dos óxidos mais estudados na literatura devido a sua importância e aplicações. Foi utilizado como pigmento por muitos séculos. O óxido de ferro de estrutura hexagonal romboédrica, conhecido como hematita, é um semicondutor do tipo n com banda proibida de 2,1 eV. Em condições ambiente é o óxido de ferro mais estável dentre magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Possui aplicações como componente ativo de sensores de gás (CH_4 , C_3H_8 , C_4H_8), como fotocatalisador e pigmentos na forma de óxido ou hidróxido.^[10,23,24]

A hematita obtida a partir de síntese hidrotérmica na forma de nanobastões apresenta maior sensibilidade na detecção de gases inflamáveis como o H_2 em relação às nanopartículas de morfologia irregular e agregados obtidos através da técnica de coprecipitação.^[25] O aumento da concentração de NaOH na síntese transforma nanobastões em nanoplacas. Tal variação na morfologia de nanoplacas a nanobastões possibilita um aumento na atividade fotocatalítica em função do aumento da área superficial.^[26] A alteração na morfologia também é observada quando se aumenta o tempo de reação devido a um mecanismo de formação-dissolução-reprecipitação possibilitando a transformação de nanoespiras a nanotubos e nanoaros. Estes apresentam variação em sua propriedade magnética, seus valores de coercividade (força necessária para remover o campo B intrínseco) em função da anisotropia gerada pela mudança de morfologia.^[27]

1.3.2 Hidróxido de Cobalto

$\text{Co}(\text{OH})_2$ possui estrutura lamelar e pode gerar materiais com morfologia de cubos, flores, placas, anéis.^[28,29] Dentre suas aplicações estão baterias recarregáveis e também sua adição a eletrodos para aumentar o desempenho da condutividade e capacidade de carga.^[9,30,31]

A morfologia de discos pode se desenvolver em flores com o aumento do tempo de reação na síntese hidrotérmica, gerando produtos mais cristalinos. ^[32] É muito empregado como precursor de Co_3O_4 com diferentes morfologias através de tratamento térmico.

1.3.3 Hidróxido de Níquel

Na forma de hidróxido é encontrado como dois polimorfos, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. A fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresenta distância interplanar maior em relação a fase β (47,5 Å) e menos ordenada. ^[33] A fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é composta pela estrutura brucita com planos de Ni(OH)_2 bem orientados e mais compactos com distância interplanar de 4,6 Å. Ambos são muito utilizados como materiais ativos no eletrodo positivo de baterias alcalinas recarregáveis. ^[34,35] A performance eletroquímica de partículas não esféricas de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é superior a de partículas esféricas, a exemplo da menor resistência a transferência de carga apresentada. ^[36] A morfologia de flores, bem como a diminuição do tamanho de partícula demonstra um aumento da atividade eletroquímica do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ na redução de O_2 . ^[37]

1.3.4 Óxido de Cobre

O cobre é encontrado na forma dos óxidos, CuO e Cu_2O , devido a seus dois estados de oxidação mais comuns +2 e +1, respectivamente. O óxido cuproso, Cu_2O , é um semicondutor do tipo p com banda proibida de 2,2 eV, que apresenta propriedades ópticas e magnéticas e é amplamente utilizado para conversão de energia solar, dispositivos de armazenamento magnético e catálise. ^[38]

Dendritos de Cu_2O se desenvolvem a cubos com o aumento da concentração de NaCl no processo de eletrodeposição. Os filmes obtidos da estrutura dendrítica absorvem mais luz e apresentam propriedades fotoeletroquímicas interessantes sob a radiação UV. ^[39]

O CuO é classificado como semicondutor do tipo p com banda proibida de 2,0 eV, sendo um material muito aplicado na oxidação de monóxido de carbono. ^[40] Suas propriedades catalíticas são sensíveis à morfologia e interações específicas a planos do

crystal como apresentado por Zhou et al. ^[41] O CuO na forma de nanoflores, compostas por folhas muito finas foram sintetizados para a fabricação de um sensor de pH. Essa morfologia se torna importante na medida em que proporciona um material com uma superfície efetiva para atividade eletroquímica com sensibilidade ^[42] Nanofios de CuO apresentam melhor performance fotocatalítica em relação aquela apresentada pelo sólido estendido na degradação do poluente Rodamina B, podendo ser aplicado na remediação ambiental. ^[43]

1.3.5 Óxido de Zinco

O óxido de zinco, ZnO, é um importante semicondutor do tipo n com banda proibida de 3,4 eV. Devido a sua banda proibida larga, o ZnO tem atraído interesse devido a suas propriedades eletrônicas e piezoelétricas, especialmente na forma nanoestruturada. ^[44,45] Além do potencial optoeletrônico e de suas propriedades piezoelétricas, é um material biocompatível e possui propriedades ferromagnéticas com potencial para dispositivos spintrônicos, além de aplicações como lasers de UV, fotodetectores, sensores de gás, células solares, geradores piezoelétricos e em fotocatalise. Cristaliza preferencialmente na estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita. ^[46] Nanopartículas de ZnO na forma de discos são sintetizadas com a adição do surfactante dodecilsulfato de sódio e álcool isobutílico em solução aquosa, que impedem a formação de batões e apresentam aumento da cristalinidade e fotoluminescência. ^[47]

1.3.6 Óxidos Mistos

A mistura dos elementos Fe, Co e Ni na forma de óxidos mistos resulta em estruturas como as ferritas, que possuem aplicação magnética. As ferritas possuem estrutura do tipo espinélio descrita por um empacotamento cúbico de átomos de oxigênio com o metal M^{2+} e M^{3+} em sítios cristalográficos distintos (Figura 2).

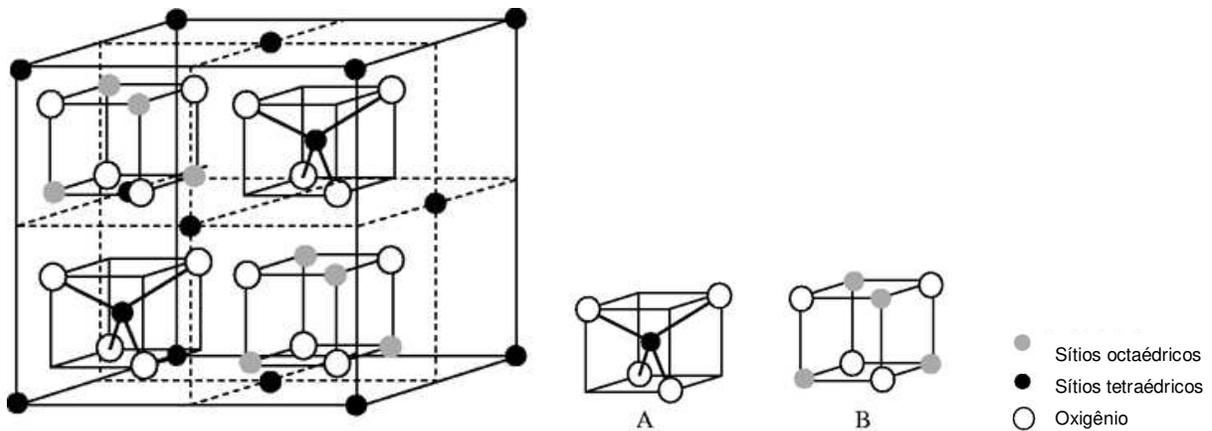


Figura 2. Estrutura das ferritas com os sítios tetraédricos e octaédricos em destaque. [48]

Estes sítios possuem coordenação tetraédrica e octaédrica em relação ao oxigênio e são geralmente descritos como sítios A e B, respectivamente. Quando os sítios A são ocupados por íons M^{2+} e os sítios B ocupados por íons M^{3+} a ferrita é denominada como de espinélio normal. Se os sítios A são ocupados completamente por cátions M^{3+} e os sítios B é igualmente ocupado por íons M^{2+} e M^{3+} resulta na estrutura de espinélio inverso características das ferritas de ferro-níquel e ferro-cobalto. A inversão ocorre devido a falta de estabilização do campo ligante dos íons de spin alto $d^5 Fe^{3+}$ nos sítios octaédrico e tetraédrico e do campo ligante de outros íons d^n no sítio octaédrico. [49]

A estrutura geral das ferritas é $(M^{2+}M_2^{3+}O_4)$, com destaque para os óxidos compostos por ferro-níquel ($NiFe_2O_4$), ferro-cobalto ($CoFe_2O_4$) ou níquel-cobalto ($NiCo_2O_4$). Com a redução no tamanho os materiais podem se tornar superparamagnéticos como no caso das ferritas de Co, Ni e Zn de 9-30 nm preparadas por Hu et al. [50] com aplicações em ressonância magnética e carreador de drogas. Nanopartículas de $CoFe_2O_4$ com tamanho médio de 25 nm e morfologias hexagonal e quadrada foram obtidas pelo método hidrotérmico. Estas se apresentam como magnetos duros por reterem certa magnetização, podendo ser aplicados em dispositivos de memória. [51]

1.3.7 Propriedades Magnéticas

Todos os materiais são magnéticos até certa extensão. Isso não quer dizer que todos respondam visualmente ao efeito de um campo magnético como um ímã, mas eles exibem respostas diferentes que permitem sua classificação como materiais diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos ou ferromagnéticos.

Os átomos contêm muitos elétrons, cada um girando sobre seu próprio eixo e se movendo na sua própria órbita. O momento magnético associado com cada um dos movimentos é um vetor quantidade, paralelo ao vetor spin e normal ao plano da órbita. O momento magnético do átomo é uma soma de vetores de todos os momentos eletrônicos. ^[52]

O comportamento magnético surge da contribuição do momento de spin e momento orbital. Se os vetores estão alinhados de modo que eles se cancelem e o átomo como um todo não possui momento magnético resultante, o material é definido como diamagnético. Um material diamagnético exibe magnetismo negativo mesmo sendo composto por átomos que não possuem momento magnético resultante. ^{[52] [53]}

Materiais paramagnéticos são compostos por átomos que possuem um momento magnético resultante, porque os momentos de spin e orbital dos elétrons não se cancelam completamente. Na ausência de campo aplicado, os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente e macroscopicamente o momento magnético total é zero. Quando um campo magnético é aplicado no material ele tende a se alinhar com o campo. Contudo a agitação térmica no átomo é oposta a esta tendência, resultando em um alinhamento parcial dos momentos e uma pequena susceptibilidade é observada nesses materiais. A susceptibilidade é uma medida da capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de um campo magnético. ^[52,54]

Quando há interação entre os elétrons levando a um fenômeno magnético cooperativo resultante de uma interação de modo que o alinhamento paralelo do momento dos elétrons gera um momento magnético resultante, determina um caráter ferromagnético. Quando o alinhamento dos elétrons é antiparalelo e a resultante magnética é zero o material é antiferromagnético. Se o alinhamento for antiparalelo,

porém em número desigual nas duas orientações, há uma resultante magnética e o material é classificado como ferrimagnético. ^[52,55]

As propriedades diamagnéticas e paramagnéticas são características dos átomos individuais. As propriedades como ferromagnetismo e antiferromagnetismo dependem das interações entre spins de elétrons sobre muitos átomos e surgem do comportamento cooperativo. ^[49]

Em uma substância ferromagnética, os spins sobre os centros metálicos diferentes estão acoplados em um alinhamento paralelo que está sustentado por milhares de átomos em um domínio magnético. ^[49] O momento magnético total corresponde à soma de todos os momentos magnéticos de spins individuais. No entanto tal magnetização não é linearmente proporcional à força do campo aplicado, há um ciclo de histerese, que pode ser amplo, para magnetos duros, sendo aplicados como magnetos permanentes, ou esterito, para magnetos moles aplicados em transformadores, pois devem responder rápido ao campo oscilante. No ferrimagnetismo o ordenamento dos spins é oposto, porém por causa das magnitudes diferentes dos momentos de spin individuais há um cancelamento incompleto e a amostra possui um momento resultante total.

O comportamento magnético é dependente das características das partículas individuais (morfologia, parâmetros intrínsecos do material, superfície/interface e tamanho) e seu ambiente (distância interplanar, temperatura e campo magnético aplicado). Por exemplo, se o comprimento de um material é maior que sua largura eles são magnetizados preferencialmente ao longo do eixo principal. Se contudo se tratar de discos com seu comprimento menor do que seu diâmetro, eles são magnetizados perpendicularmente ao eixo principal. ^[56]

A caracterização magnética pode ser feita através das curvas de magnetização obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante, que funciona vibrando a amostra para cima e para baixo. Em consequência, o campo magnético em movimento da amostra induz uma voltagem em uma série de bobinas, sendo esta voltagem proporcional à magnetização da amostra. Um esquema representativo da curva de magnetização de um ferromagneto pode ser visto na Figura 3.

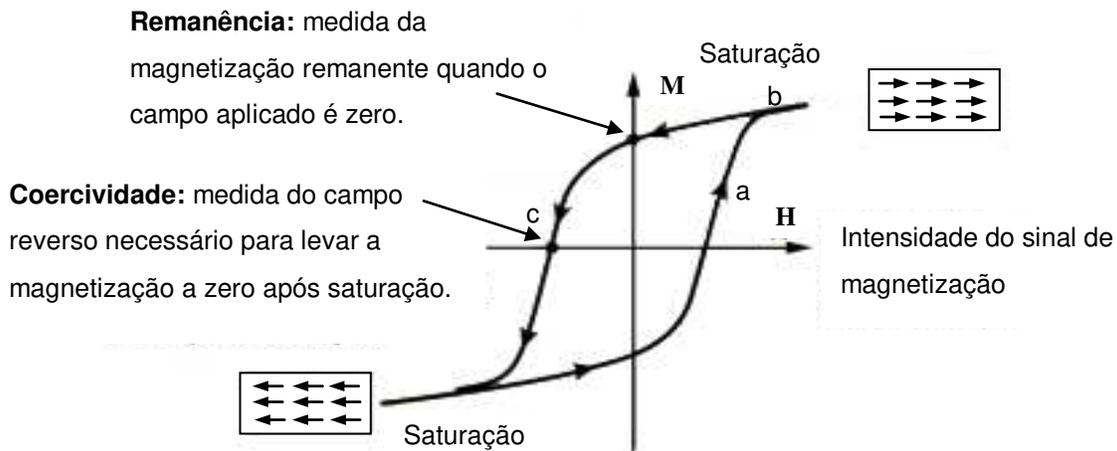


Figura 3. Esquema representativo do comportamento magnético de ferromagnetos.

Quando um campo magnético H é aplicado sobre uma amostra, as direções do momento magnético são forçadas a mudar em função da tentativa de alinhamento com o campo (a). O ponto no qual todos os momentos de domínios magnéticos estão orientados na mesma direção (b), a magnetização de saturação é alcançada e seu valor é o momento magnético total da amostra; nenhum aumento no campo aplicado sobre a amostra resultará em uma maior magnetização interna. Se o campo é removido após ocorrer a saturação de magnetização, uma magnetização remanente é deixada nos materiais ferromagnéticos. A magnetização remanente (c) é uma medida do quão bem o material retém sua magnetização após um campo externo ser removido. Com a inversão do campo seria necessário uma determinada força de campo H para cancelar totalmente a magnetização interna do ferromagneto. Esta força de campo é conhecida como campo coercivo, o campo externo que precisa ser aplicado para neutralizar a magnetização remanente na amostra e reduzir a magnetização à zero. ^[56]

Compostos que apresentam elevada coercividade até o limite em que ainda se pode reverter a magnetização, podem ser aplicados como dispositivos de memória em dispositivos eletrônicos. Quando a coercividade é nula, porém com altos valores de magnetização de saturação as aplicações, no caso de materiais superparamagnéticos, já se tornam interessantes na área médica, em tratamentos como a hipertermia.

Como os materiais escolhidos para este trabalho vão responder através de seu tamanho e morfologia é assunto dos próximos capítulos.

2 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho foi a síntese de nanomateriais inorgânicos de ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco com tamanho variável e morfologia definida, sendo os objetivos específicos:

- i. Estudo do efeito da variação de parâmetros de reação como contra-íons, concentração de reagente, tempo de reação e pH do meio no controle morfológico dos materiais nanoestruturados via síntese hidrotérmica;
- ii. Caracterização estrutural e morfológica dos nanomateriais;
- iii. Investigação das propriedades magnéticas dos óxidos de ferro, ferritas ferro-cobalto, ferro-níquel e cobalto-níquel.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 1 apresenta as características dos reagentes empregados neste trabalho, todos utilizados sem purificação prévia.

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Cloreto de ferro	FeCl_3	Sigma Aldrich	98 %
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98 %
Cloreto de cobalto	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99 %
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98 %
Cloreto de níquel	NiCl_2	Sigma Aldrich	98 %
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99 %
Cloreto de cobre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99 %
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Synth	99 %
Cloreto de zinco	ZnCl_2	Sigma Aldrich	98 %
Trietilamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Sigma Aldrich	99 %

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntese Hidrotérmica com TEA

Neste trabalho foram feitas sínteses hidrotérmicas utilizando-se sais de Cl^- ou NO_3^- dos metais dissolvidos em 10 mL de água desionizada na presença ou ausência de 3 mL de TEA, sob agitação vigorosa aplicada durante 5 minutos. A mistura foi então transferida para um copo de Teflon® com capacidade máxima de 50 mL, o qual foi preenchido com água desionizada até 80 % de seu volume. O copo foi fechado, inserido em uma autoclave de aço e submetido a tratamento em forno a 160 °C durante

24 h ou 72 h sem agitação. O sólido obtido foi centrifugado e lavado sucessivamente com água desionizada e etanol anidro, em seguida foi seco sob vácuo a 60 °C durante 6 h (esquema representado na Figura 4).

A Tabela 2 e Tabela 3 apresentam as condições específicas das sínteses realizadas neste trabalho de acordo com a nomenclatura no item 3.3.

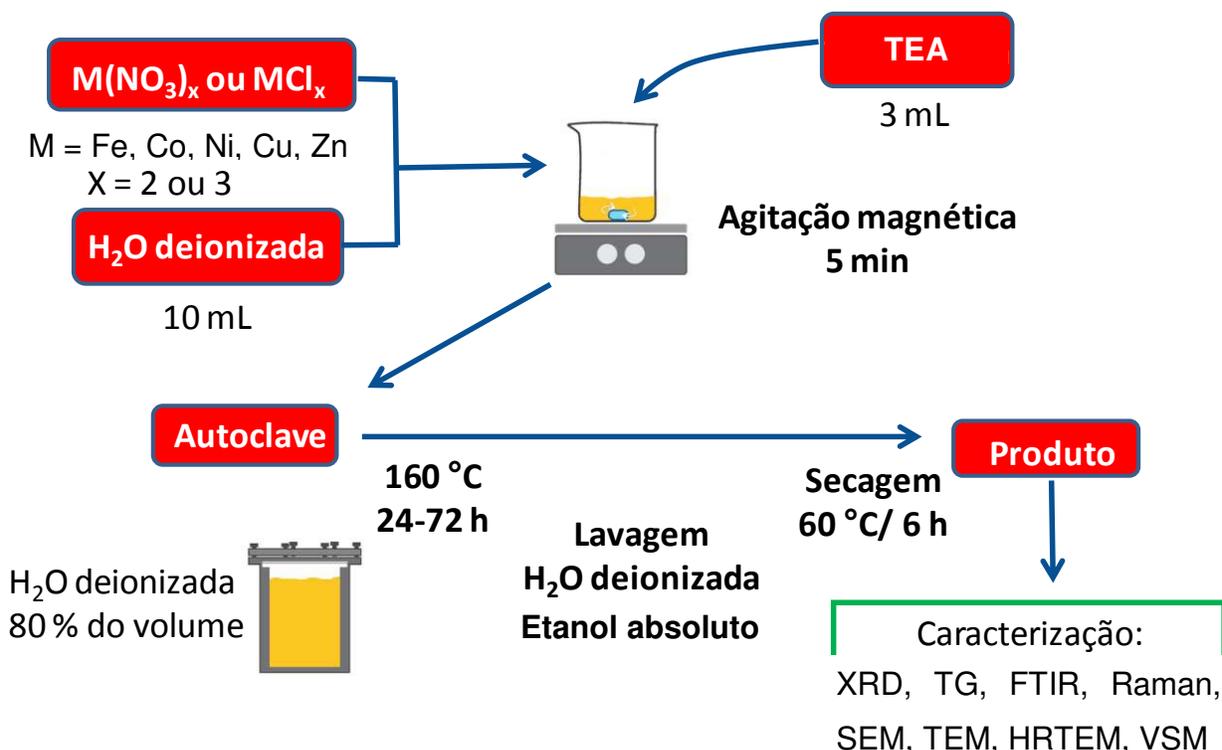


Figura 4. Esquema representativo do procedimento experimental.

3.3 NOMENCLATURA DOS SISTEMAS

A nomenclatura adotada neste trabalho tem a seguinte representação: íon metálico (Fe, Co, Ni, Cu ou Zn)/contra-íon (N para NO₃⁻ e C para Cl⁻)/ presença (TEA) ou ausência de trietilamina/concentração (- para a menor concentração de 0,0125 mol L⁻¹, ± para concentração intermediária de 0,0250 mol L⁻¹ e + para maior concentração de 0,125 mol L⁻¹) /tempo de reação em horas (24 ou 72).

Tabela 2. Condições de síntese dos óxidos individuais de Fe, Cu e Zn e hidróxidos de Co e Ni.

Metal	Amostra	Contra Íon	Tempo (h)	TEA (mL)	C_{Metal} (mol L⁻¹)
Fe (Grupo 1)	FeN(TEA)+24	NO ₃ ⁻	24	3	0,1253
	FeN±72	NO ₃ ⁻	72	-	0,0252
	FeN±24	NO ₃ ⁻	24	-	0,0253
	FeN(TEA)±72	NO ₃ ⁻	72	3	0,0254
	FeN(TEA)±24	NO ₃ ⁻	24	3	0,0253
	FeN(TEA)-24	NO ₃ ⁻	24	3	0,0125
	Fe (Grupo 2)	FeC(TEA)+24	Cl ⁻	24	3
FeC±72		Cl ⁻	72	-	0,0259
FeC±24		Cl ⁻	24	-	0,0253
FeC(TEA)±72		Cl ⁻	72	3	0,0257
FeC(TEA)±24		Cl ⁻	24	3	0,0251
FeC(TEA)-24		Cl ⁻	24	3	0,0128
Co	CoN(TEA)±24	NO ₃ ⁻	24	3	0,0199
	CoC(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0200
Ni	NiN(TEA)±24	NO ₃ ⁻	24	3	0,0200
	NiC(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0200
Cu	CuN(TEA)±24	NO ₃ ⁻	24	3	0,0200
	CuC(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0199
Zn	ZnN(TEA)±24	NO ₃ ⁻	24	3	0,0200
	ZnC(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0201

Um estudo mais detalhado em função do número de parâmetros variados é feito unicamente para o ferro. Para os outros metais optou-se pela redução do número de parâmetros em consequência da demanda de tempo de síntese, análise e interpretação

da resposta de um elevado número de amostras. Os ensaios realizados para obtenção dos óxidos binários de Fe, Co e Ni são descritos separadamente na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de síntese dos óxidos mistos de Fe, Co e Ni.

Metal	Amostra*	Contra Íon	Tempo (h)	TEA (mL)	C _{Fe} (mol L ⁻¹)	C _{Co} (mol L ⁻¹)	C _{Ni} (mol L ⁻¹)
Co e Ni	Co _{0,5} Ni _{0,5} C(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	-	0,0102	0,0099
	Co _{0,66} Ni _{0,33} C(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	-	0,0132	0,0066
Fe e Ni	Fe _{0,75} Ni _{0,25} C(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0249	-	0,0138
	Fe _{0,75} Co _{0,25} C(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0266	0,0132	-
Fe e Co	Fe _{0,10} Co _{0,90} C(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0024	0,0182	-
	Fe _{0,25} Co _{0,75} C(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	0,0051	0,0150	-

*Índices referentes à concentração nominal da solução.

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Difractometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, na faixa de 15° a 70° 2θ, empregando-se velocidade de varredura de 2°/min. As amostras foram analisadas na forma de pó, a temperatura ambiente, utilizando-se radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e corrente de 30 mA. Alternativamente foi utilizada a linha D12A-XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEM) com radiação $\lambda = 1,77 \text{ \AA}$ para analisar as amostras de cobalto e níquel sob a forma de pó, de modo a serem obtidos difratogramas com picos mais resolvidos e com intensidades características, que possibilitassem diferenciação. O uso de $\lambda=1,77 \text{ \AA}$ será indicado no texto. Quando não houver indicação a radiação utilizada foi Cu-Kα.

3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos das amostras diluídas em KBr previamente seco, posteriormente prensadas na forma de pastilha e analisadas em um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bomer Hartmann e Braun MB Series, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações.

3.4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Horiba T64000 com resolução espectral de 0,5 cm^{-1} acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de 1,0 μm e laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), com uma potência de 0,8 mW. As amostras foram analisadas na forma de pó compactado sobre uma lâmina de vidro, de modo a se obter uma superfície plana.

3.4.4 Termogravimetria (TG)

As medidas foram realizadas em um equipamento STD Q600. Utilizaram-se atmosferas de ar sintético ou de nitrogênio, a um fluxo de 100 mL/min e aquecimento até 1000 °C a uma taxa de 5 °C/min para as amostras individuais de ferro e misturas de cobalto e níquel. Utilizou-se atmosfera de ar sintético a um fluxo de 100 mL/min e aquecimento até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min para as amostras individuais de cobalto e níquel.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias das sínteses individuais com cobalto, níquel, cobre e zinco sem tratamento térmico foram obtidas em um microscópio Carl Zeiss Supra 55VP do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM) com tensão de aceleração de 30 kV. As micrografias do conjunto obtidos na síntese com ferro e as misturas de níquel e cobalto tratadas termicamente foram obtidas em um microscópio FEG-SEM Fei

Inspect F50 do LNNano-CNPEM com tensão de aceleração de 20 kV. As micrografias da ferrita de cobalto e da ferrita de níquel foram obtidas em um microscópio FEG-SEM JEOL JSM-6340F com tensão de aceleração de 5 kV. Estas amostras foram suspensas em água desionizada, tratadas em ultrassom e depositadas sobre uma lâmina de silício com posterior recobrimento com uma camada de carbono. O uso de diferentes microscópios ocorreu em função da disponibilidade do equipamento.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão TEM-MSJ JEOL 2100 do LNNano-CNPEM. A suspensão da amostra em água desionizada foi gotejada em uma grade de cobre (*Ultrathin carbon film-hole carbon 400 mesh Cooper grids*) recoberta por uma camada ultrafina de carbono (~4 nm).

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução TEM-3010 JEOL do LNNano-CNPEM. A suspensão da amostra foi gotejada em uma grade de cobre (*Ultrathin carbon film-hole carbon 400 mesh Cooper grids*) recoberta por uma camada ultrafina de carbono (~4 nm).

3.4.8 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A caracterização magnética foi realizada através de curvas de magnetização em função do campo aplicado, feitas a temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo 7400-LakeShore, a temperatura ambiente, com campo máximo igual a 2 T no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física Gleb Wataghin-UNICAMP. As amostras foram preparadas pelo empacotamento do pó em um tubo plástico,

3.4.9 Medida da Distância Média entre Vértices Opostos e Espessura

As medidas de distância entre vértices opostos e espessura das placas hexagonais (Figura 5) foram feitas através do software UTHSCSA Image Tool 3.0 de modo a estimar-se um valor médio para cada dimensão. Os dados foram tratados na forma de histogramas e descritos no trabalho através de uma distribuição normal.

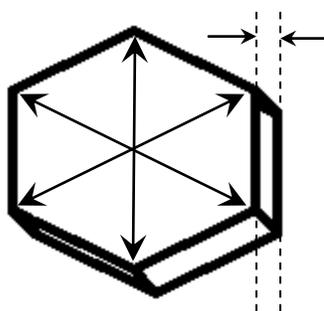


Figura 5. Representação das dimensões consideradas nas estimativas de distância entre vértices opostos e espessura das placas hexagonais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FERRO

O método de síntese hidrotérmico utilizando TEA foi inicialmente escolhido pela possibilidade de se obter α -Fe₂O₃ com morfologia de cubos.^[57] Outra base poderia ter sido escolhida neste método, porém bases fortes como NaOH tem apresentado a obtenção de partículas maiores devido a promoção de um menor grau de saturação da espécie ferrihidrita, como será explicado mais adiante, favorecendo um processo de crescimento das partículas resultando em partículas maiores. Para se obter partículas menores, optou-se em seguir o procedimento original estabelecido. A Tabela 4 apresenta as condições de síntese e os tamanhos de cristalito calculados a partir da largura a meia altura dos picos obtidos no difratograma de raios X (Figura 6) utilizando-se a equação de Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, B = b_m - b_s \quad (1)$$

onde k é uma constante que depende da morfologia dos cristais, sendo que neste trabalho o valor utilizado foi de 0,90 (considerando uma morfologia esférica, este valor é adotado como base nos trabalhos realizados na área), λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de difração de Bragg, b_m e b_s são a largura a meia altura (em rad) do pico de difração de maior intensidade da amostra e do padrão de Si (0,9 rad), respectivamente. O valor de b_m foi estimado através do Software Origin a partir de uma distribuição Laurenciana sobre os picos de maior intensidade de cada fase.

Avaliando-se a Tabela 4 como dois blocos para o metal ferro, o grupo 1 é composto pelo conjunto dos experimentos realizados a partir da síntese com Fe(NO₃)₃ e o grupo 2 é composto pelo conjunto dos experimentos realizados a partir da síntese com FeCl₃. Observa-se, numa primeira leitura, um perfil parecido entre os três primeiros difratogramas de raios X de cada grupo e entre os três últimos de cada grupo (Figura 6).

Tabela 4. Variáveis de reação e tamanhos de cristalito calculados para a síntese hidrotérmica a partir dos compostos de Fe

	Amostra	Contra Íon	t (h)	TEA (mL)	pH		C_{Fe} (mol L ⁻¹)	Tamanho de cristalito (nm)*			
					antes	depois		FeOOH		Fe ₂ O ₃	
								(100)	(111)	(110)	(116)
Grupo 1	FeN(TEA)+24	NO ₃ ⁻	24	3	10,6	10,6	0,1253	-	-	67	50
	FeN±72	NO ₃ ⁻	72	-	1,3	1,9	0,0252	-	-	39	22
	FeN±24	NO ₃ ⁻	24	-	3,3	2,0	0,0253	-	-	38	23
	FeN(TEA)±72	NO ₃ ⁻	72	3	11,6	11,8	0,0254	49	54	43	31
	FeN(TEA)±24	NO ₃ ⁻	24	3	11,8	11,7	0,0253	47	60	57	37
	FeN(TEA)-24	NO ₃ ⁻	24	3	12,0	12,0	0,0125	31	44	43	25
Grupo 2	FeC(TEA)+24	Cl ⁻	24	3	10,5	10,4	0,1257	-	-	86	56
	FeC±72	Cl ⁻	72	-	2,7	2,0	0,0259	-	-	140	103
	FeC±24	Cl ⁻	24	-	1,2	2,1	0,0253	-	-	127	88
	FeC(TEA)±72	Cl ⁻	72	3	11,7	11,6	0,0257	26	39	35	27
	FeC(TEA)±24	Cl ⁻	24	3	11,7	11,8	0,0251	39	47	37	28
	FeC(TEA)-24	Cl ⁻	24	3	11,9	12,0	0,0128	38	46	34	34

*Os tamanhos de cristalito são relativos aos planos hkl indicados e correspondem aos picos mais intensos dos padrões de difração das fases hematita e goethita. Os planos (130) da fase goethita e (104) da fase hematita são coincidentes e por isso não foram considerados nos cálculos.

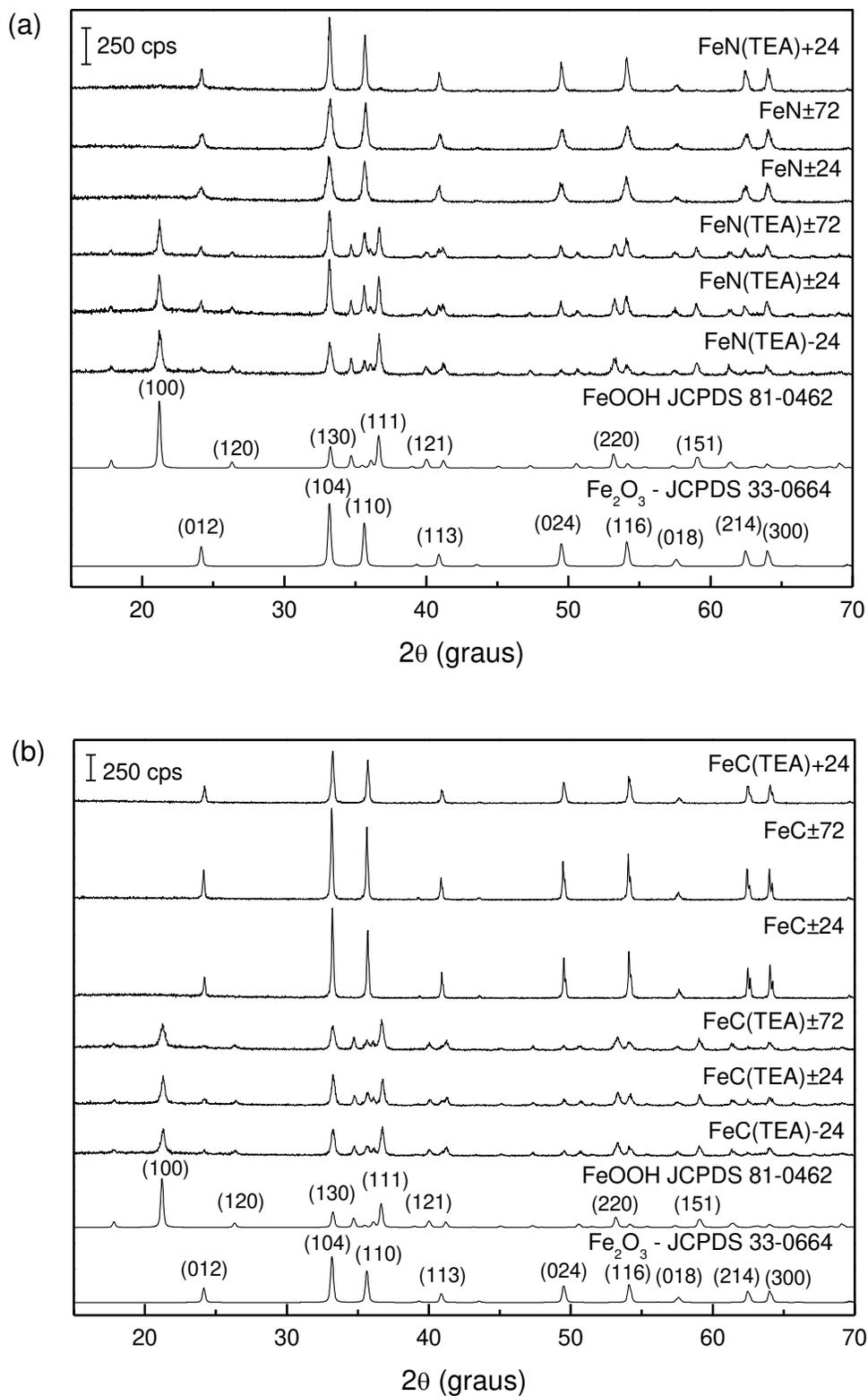


Figura 6. Difratoformas de raios X dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e (b) FeCl_3 e fichas cristalográficas de FeOOH e Fe_2O_3 .

Isso se deve à formação de duas fases, hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$. A fase goethita, com picos em $21,2^\circ$; $36,6^\circ$; $53,2^\circ$ 2θ (JCPDS 81-0464), está presente nas amostras FeN(TEA) ± 72 , FeN(TEA) ± 24 , FeN(TEA)-24 do grupo 1 e FeC(TEA) ± 72 , FeC(TEA) ± 24 , FeC(TEA)-24 do grupo 2. Nestas amostras foram adicionados TEA e o reagente de ferro na concentração intermediária e menor concentração.

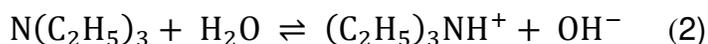
A fase hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com picos de difração em $33,2^\circ$; $35,7^\circ$; $54,2^\circ$ 2θ (JCPDS 33-0664) está presente em todas as amostras, inclusive nas quais houve a formação de goethita, nestas porém com picos de intensidade muito menores do que os picos da fase goethita. Os difratogramas de raios X na Figura 6 foram dispostos na mesma ordem em que aparecem na Tabela 4 para facilitar a interpretação.

Os tamanhos de cristalito são relativos aos planos hkl indicados e correspondem aos picos mais intensos dos padrões de difração das fases hematita e goethita. Os planos (130) da fase goethita e (104) da fase hematita são coincidentes e por isso não foram considerados nos cálculos.

Dentre os fatores que foram estudados e que poderiam influenciar os resultados de tamanho de cristalito e fase obtida estão o pH do meio reacional, o tempo de síntese hidrotérmica e o efeito da concentração do reagente de ferro no meio.

O pH, como pode ser visto na Tabela 5, está intimamente relacionado à presença de TEA no meio, uma vez que a presença de amina gera um meio básico e sua ausência resulta em um meio ácido.

A adição de TEA, uma amina terciária, a uma solução aquosa aumenta o pH do meio pelo aumento da disponibilidade de íons hidroxila (OH^-), favorecendo a formação do precipitado na forma de hidróxido, conforme mostra equação 2. A constante de ionização da base é de 3,75. ^[58]



De uma maneira geral, os valores de pH antes da síntese e depois da síntese para cada amostra praticamente não variam tanto na presença quanto na ausência de TEA no meio.

Tabela 5. Valores de pH e tamanho de cristalito para as amostras sintetizadas na presença ou ausência de TEA.

Amostra	pH		Tamanho de cristalito (nm)				
	antes-depois		FeOOH		Fe ₂ O ₃		
			(100)	(111)	(110)	(116)	
Grupo 1	FeN±72	1,9	1,3	-	-	39	22
	FeN±24	2,0	3,3	-	-	38	23
	FeN(TEA)±72	11,8	11,6	49	54	43	31
	FeN(TEA)±24	11,7	11,8	47	60	57	37
Grupo 2	FeC±72	2,0	2,7	-	-	140	103
	FeC±24	2,1	1,2	-	-	127	88
	FeC(TEA)±72	11,6	11,7	26	39	35	27
	FeC(TEA)±24	11,8	11,7	39	47	37	28

Considerando-se apenas o grupo 1, cujo contra-íon é NO₃⁻, observa-se que um meio ácido leva à formação apenas da fase hematita com menores tamanhos de cristalito (amostras FeN±24 e FeN±72). O tamanho de cristalito da fase hematita da amostra FeN(TEA)±24 (meio básico), é cerca de 1,5 a 1,6 vezes maior do que o da amostra FeN±24 (meio ácido), e o tamanho de cristalito da amostra FeN(TEA)±72 é cerca de 1,1 a 1,4 vezes maior do que o da amostra FeN±72. Ou seja, em meio ácido, sem TEA, obtêm-se cristalitos relativamente menores. No difratograma de raios X, a presença de TEA leva a picos mais intensos e estreitos, o que indica formação de cristalitos maiores e uma maior cristalinidade.

Analisando-se apenas o grupo 2 cujo contra-íon é Cl⁻, a não adição de amina, ou seja, um meio ácido, leva à formação unicamente da fase hematita, porém com maiores tamanhos de cristalito, diferentemente do comportamento observado no grupo 1, no qual há uma diminuição de tamanho de cristalito. Isso possivelmente se deve à presença do contra-íon NO₃⁻, que possibilita uma melhor coordenação ao íon metálico inibindo o crescimento da partícula. Com relação ao pH, um meio básico propiciou a formação de cristalitos da fase hematita da amostra FeC(TEA)±24 cerca de 3,1 a 3,4 vezes menores do que o da amostra FeC±24, sintetizada em meio ácido. Da mesma

forma, o tamanho de cristalito da amostra FeC(TEA)±72 é cerca de 3,8 a 4,0 vezes menor do que o da amostra FeC±72, ou seja, em meio ácido, obtêm-se cristalitos maiores. De modo geral os difratogramas de raios X relativos às amostras sintetizadas com TEA apresentam picos mais intensos e estreitos, indicando a presença de partículas maiores e possivelmente de alta cristalinidade.

O pH é um dos fatores que mais influenciam a obtenção de uma ou outra fase de ferro. [59] A partir da hidrólise da solução de íons Fe³⁺ a primeira fase a precipitar é denominada ferrihidrita, um hidróxido de ferro não estequiométrico, pouco cristalino de fórmula geral $[Fe_pO_q(OH)_{p+r}]^{(2p-2q-r)+}$. A ferrihidrita é metaestável e aparece em duas formas, 2 linhas ou 6 linhas, dependendo no número de linhas encontradas nos difratogramas de raios X, que é resultante do estado de cristalização. Em pH básico a formação de goethita é favorecida, geralmente a partir da ferrihidrita 2 linhas. A formação de hematita ocorre preferencialmente a partir da ferrihidrita 6 linhas em pH ácido/neutro, porém também pode ser formada a partir de ferrihidrita 2 linhas. [60] Sua formação encontra-se vinculada à velocidade e condições de hidrólise e ainda não é claro na literatura por se tratar de um mecanismo complexo. Apesar de não ser feito um acompanhamento dessas transformações, através do produto final, os difratogramas seguem esta tendência.

O fator tempo de reação, considerando as sínteses realizadas a 24 h e 72 h, não apresenta mudança significativa nos valores de tamanho de cristalito ou no perfil do difratograma de raios X, que permanece praticamente inalterado comparando-se as amostras FeN±24 e FeN±72, FeN(TEA)±24 e FeN(TEA)±72. E no grupo 2 como pode ser observado para as amostras FeC±24 e FeC±72, FeC(TEA)±24 e FeC(TEA)±72. Poderia ocorrer um aumento no tamanho das partículas em função do aumento do tempo de reação, entretanto ocorre um crescimento mais rápido das partículas menores em relação às maiores em consequência da maior labilidade do Fe³⁺ e os tamanhos resultantes são praticamente constantes. Esse processo é denominado *self-sharpening*.

A crescente variação na concentração de Fe(NO₃)₃, conforme pode ser visto na Tabela 6 para a série de amostras FeN(TEA)-24, FeN(TEA)±24 e FeN(TEA)+24 leva a um aumento do tamanho de cristalito, como seria esperado, a maior concentração de íons Fe³⁺ permite a formação de um maior número de núcleos que são dissolvidos e

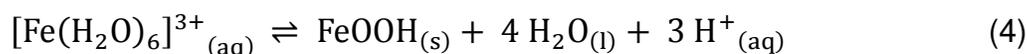
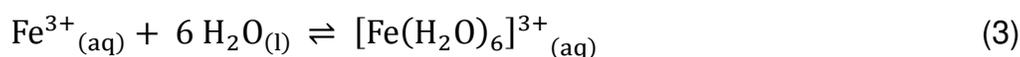
precipitam/recristalizam (*envelhecimento*) sobre núcleos maiores na etapa de crescimento das partículas.^[7]

Para o fator concentração (Tabela 6), o comportamento é similar ao observado para o grupo 1. Há um aumento no tamanho de cristalito com o aumento da concentração de íons Fe³⁺ no meio, como pode ser visto pelos tamanhos de cristalito estimados para as amostras FeC(TEA)-24, FeC(TEA)±24 e FeC(TEA)+24.

Tabela 6. Tamanhos de cristalito em função da variação da concentração de Fe(NO₃)₃.

	Amostra	C _{Fe} (mol L ⁻¹)	Tamanho de cristalito (nm)			
			FeOOH		Fe ₂ O ₃	
			(100)	(111)	(110)	(116)
Grupo 1	FeN(TEA)+24	0,1253	-	-	67	50
	FeN(TEA)±24	0,0253	47	60	57	37
	FeN(TEA)-24	0,0125	31	44	43	25
Grupo 2	FeC(TEA)+24	0,1257	-	-	86	56
	FeC(TEA)±24	0,0251	39	47	37	28
	FeC(TEA)-24	0,0128	38	46	34	34

Apesar dos mecanismos de reação propostos na literatura não serem muito claros quanto ao que acontece no interior da autoclave sob pressão, apresenta-se a seguir a proposta de um mecanismo de reação com base nas observações, nos dados obtidos e dados da literatura^{[61] [62] [63]}.



Em uma primeira etapa (3), o Fe(X)₃, onde X = NO₃⁻ ou Cl⁻, é dissolvido em água, formando o íon complexo [Fe(H₂O)₆]³⁺ de coloração amarelada. Antes de seguir para a autoclave já existe em solução um precipitado marrom formado no caso da adição de

TEA em excesso e o equilíbrio pode ser afetado pelo pH do meio (4), que resume uma série de equilíbrios complexos não apresentados aqui, uma vez que a adição de TEA aumenta a disponibilidade de íons OH^- deslocando o equilíbrio a favor da formação de $\text{FeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. A terceira etapa dentro da autoclave a temperatura constante consiste em uma reação topotática de desidratação da fase goethita e formação da fase hematita (5). No caso da ausência de amina na reação, após a formação do íon complexo, este sofre reação de desidratação e é convertido na fase hematita.

Os produtos sólidos apresentaram cores que variaram de laranja claro à vermelho escuro com o aumento da concentração de reagente de ferro e contra-íon utilizado. Isso ocorre devido a variação no tamanho das partículas, que passam a apresentar tonalidades mais fortes com o aumento do tamanho. Para cada reação, considerando a massa final das amostras em relação ao valor estequiométrico esperado, obteve-se um rendimento de cerca de 93 %.

Os espectros no infravermelho (Figura 7) tanto para o grupo 1 quanto para o grupo 2 apresentam perfil semelhante nas mesmas condições de síntese com bandas relativas à fase hematita devido ao estiramento Fe-O em 470 e 575 cm^{-1} . Características da fase goethita são as bandas de deformação M-OH na região de 892 cm^{-1} (δ -M-OH) e 795 cm^{-1} (γ -M-OH) que vibram para dentro e para fora do plano (001), respectivamente. ^[64] Estas duas bandas são observadas nas amostras $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 72}$, $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 24}$, $\text{FeN}(\text{TEA})_{-24}$ e em $\text{FeN}(\text{TEA})_{+24}$ com menor intensidade.

As bandas da fase goethita também estão presentes nas amostras $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 72}$, $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e $\text{FeC}(\text{TEA})_{-24}$ do grupo 2, indicando a mistura de fases hematita e goethita. Observa-se em ambos os espectros uma banda intensa devido à vibração da hidroxila em 3123 cm^{-1} e uma banda menos intensa em 3435 cm^{-1} atribuída a grupos hidroxila na superfície.

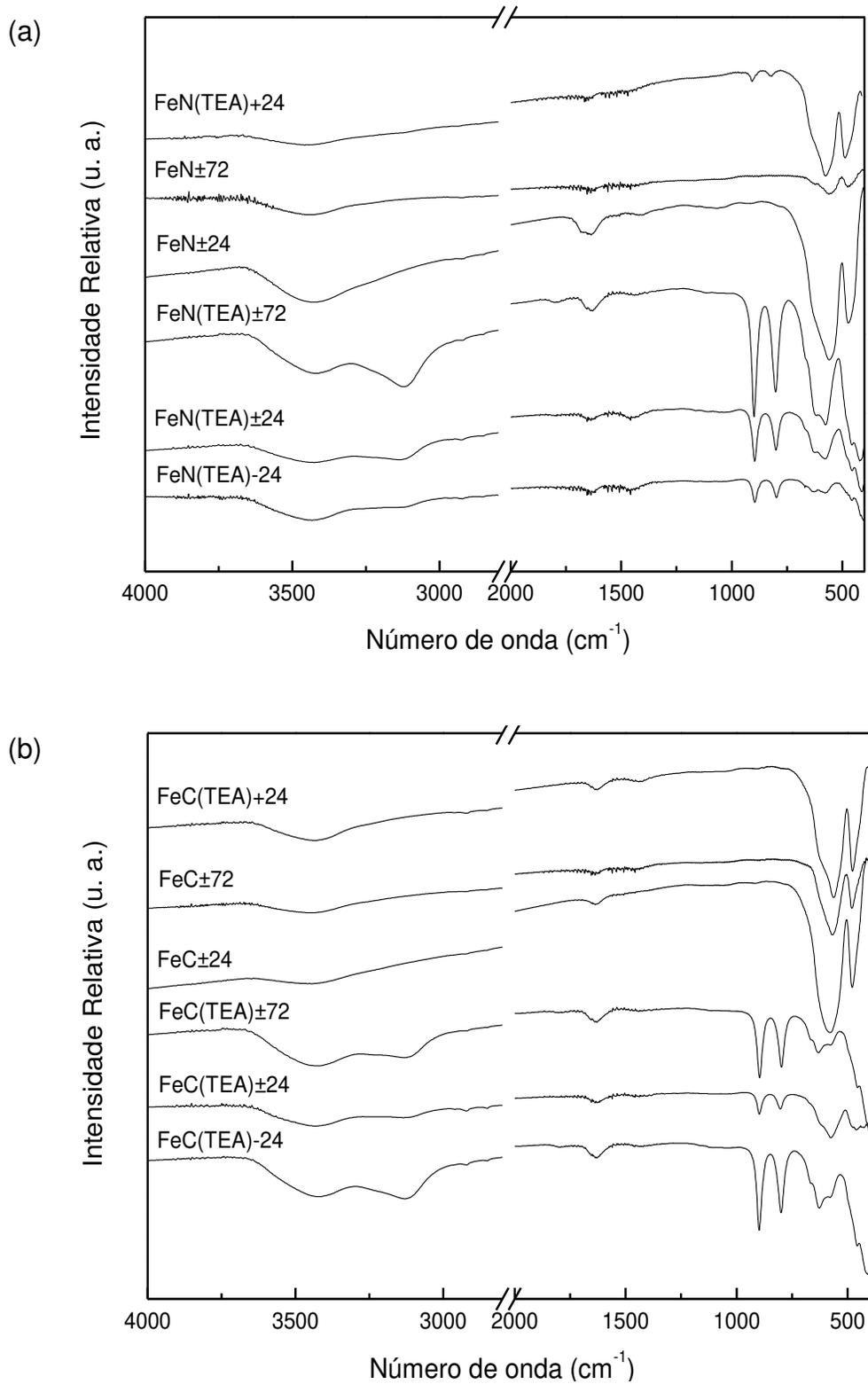


Figura 7. Espectros de FTIR dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e (b) FeCl_3 .

Para a análise dos espectros Raman (Figura 8) foi utilizada a Tabela 7 como base de interpretação das posições e intensidades de banda. Quanto à natureza da fase cristalina é difícil diferenciar entre as fases hematita e goethita através desta técnica, pois a maioria das bandas são muito próximas e as bandas que poderiam diferenciá-las surgem com baixa intensidade. No entanto, no grupo 1 nota-se um deslocamento da primeira banda na região de 218 cm^{-1} para maiores números de onda com o aumento do tempo de reação. Este comportamento ocorre em consequência do crescimento da partícula em função de um maior tempo de reação ou um maior número de núcleos formados devido à presença da maior concentração de íons Fe^{3+} no meio racional, que no processo de crescimento faz com que as partículas menores sejam dissolvidas e reprecipitadas sobre partículas maiores. É o caso das amostras $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 72}$, $\text{FeN}_{\pm 24}$ e $\text{FeN}_{\pm 72}$. E para o aumento de concentração de Fe^{3+} nas amostras $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e $\text{FeN}(\text{TEA})_{+24}$. Outra possibilidade a ser considerada é que a presença de hematita, mesmo em quantidade pequena, leve a bandas relativamente mais intensas do que as bandas mais intensas da fase goethita, fazendo com que uma sobreposição das bandas dificulte a identificação da fase goethita através desta técnica. A princípio os resultados Raman indicaram a presença da fase hematita em todas as amostras.

Tabela 7. Posições de banda e intensidades relativas (f = fraca, m = média, F = forte) para as bandas mais significativas no espectro Raman das fases goethita e hematita ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). [24]

Fase	Posição e intensidade da banda									
Goethita	-	243(f)	299(F)	-	385(F)	479(f)	-	550(f)	-	
Hematita	227(F)	246(f)	293(F)	412(F)	-	-	498(f)	-	610(m)	

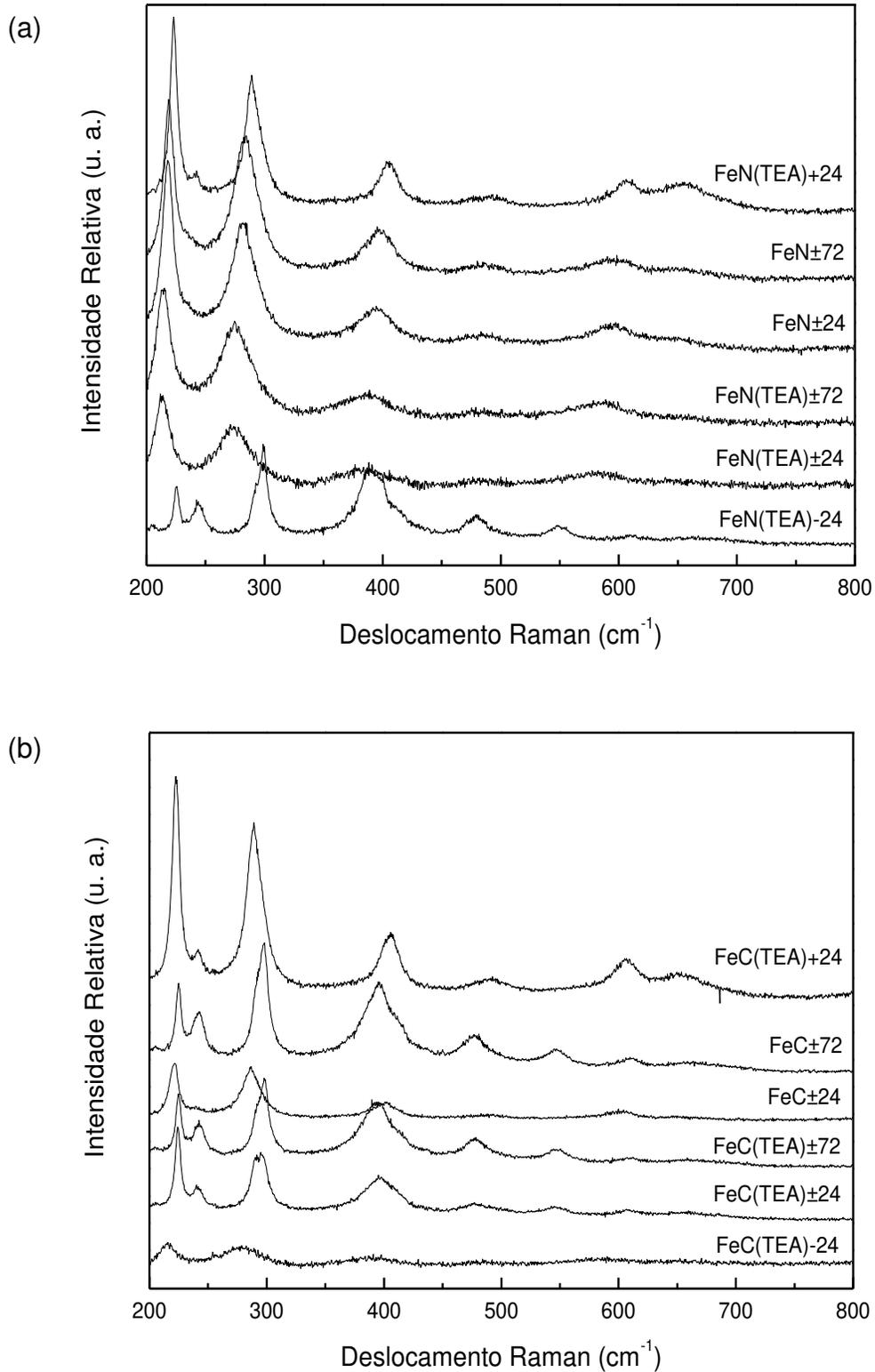


Figura 8. Espectro Raman dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e (b) FeCl_3 .

Nas amostras do grupo 2 é possível identificar a banda em 241 cm^{-1} e 297 cm^{-1} , porém não é possível atribuí-la a uma fase específica de óxido de ferro.

Observa-se um deslocamento das bandas em 220 cm^{-1} , 245 cm^{-1} e 297 cm^{-1} para maiores números de onda em função do aumento do tempo de reação para as amostras $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ e $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 72}$, $\text{FeN}_{\pm 24}$ e $\text{FeN}_{\pm 72}$, que pode estar relacionado ao crescimento da partícula. Quando a concentração de ferro é aumentada não há deslocamento significativo das bandas em 241 cm^{-1} e 297 cm^{-1} .

A partir das imagens de SEM (Figura 9 e Figura 10) observam-se variações na morfologia em função do uso de diferentes contra-íons, presença de amina e concentração de ferro.

Na Figura 9 b-c do grupo 1, o tamanho das partículas sintetizadas em meio ácido é pouco uniforme e há partículas agregadas em comparação às amostras sintetizadas em meio básico. Quanto à morfologia, tanto para a amostra sintetizada por 24 h quanto para a amostra sintetizada por 72 h são formadas na sua maioria partículas esféricas. Variando-se o tempo de reação na presença de TEA, observa-se que são formados bastões multifacetados mais finos e longos para a amostra $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ em relação à amostra $\text{FeN}(\text{TEA})_{\pm 72}$. A maior concentração de reagente de ferro apresenta efeito direto sobre a morfologia, que passa da morfologia de bastões multifacetados e alguns romboedros na amostra $\text{FeN}(\text{TEA})_{-24}$ de menor concentração de ferro a romboedros na amostra $\text{FeN}(\text{TEA})_{+24}$ com maior concentração de ferro.

O grupo 2 (Figura 10) apresenta comportamento diferente do grupo 1, a começar pelo tamanho das partículas, que são maiores do que as obtidas no grupo 1. As partículas das amostras $\text{FeC}_{\pm 24}$ e $\text{FeC}_{\pm 72}$ obtidas sem adição de TEA apresentam uma morfologia de esferas e formas cúbicas, muitas estão agregadas e o aumento do tempo de reação não causa influência significativa sobre sua morfologia ou tamanho. Entretanto, o aumento do tempo de reação sobre as amostras sintetizadas em meio básico conduz a uma transformação dos bastões presentes na amostra $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ a romboedros na amostra $\text{FeC}(\text{TEA})_{\pm 72}$.

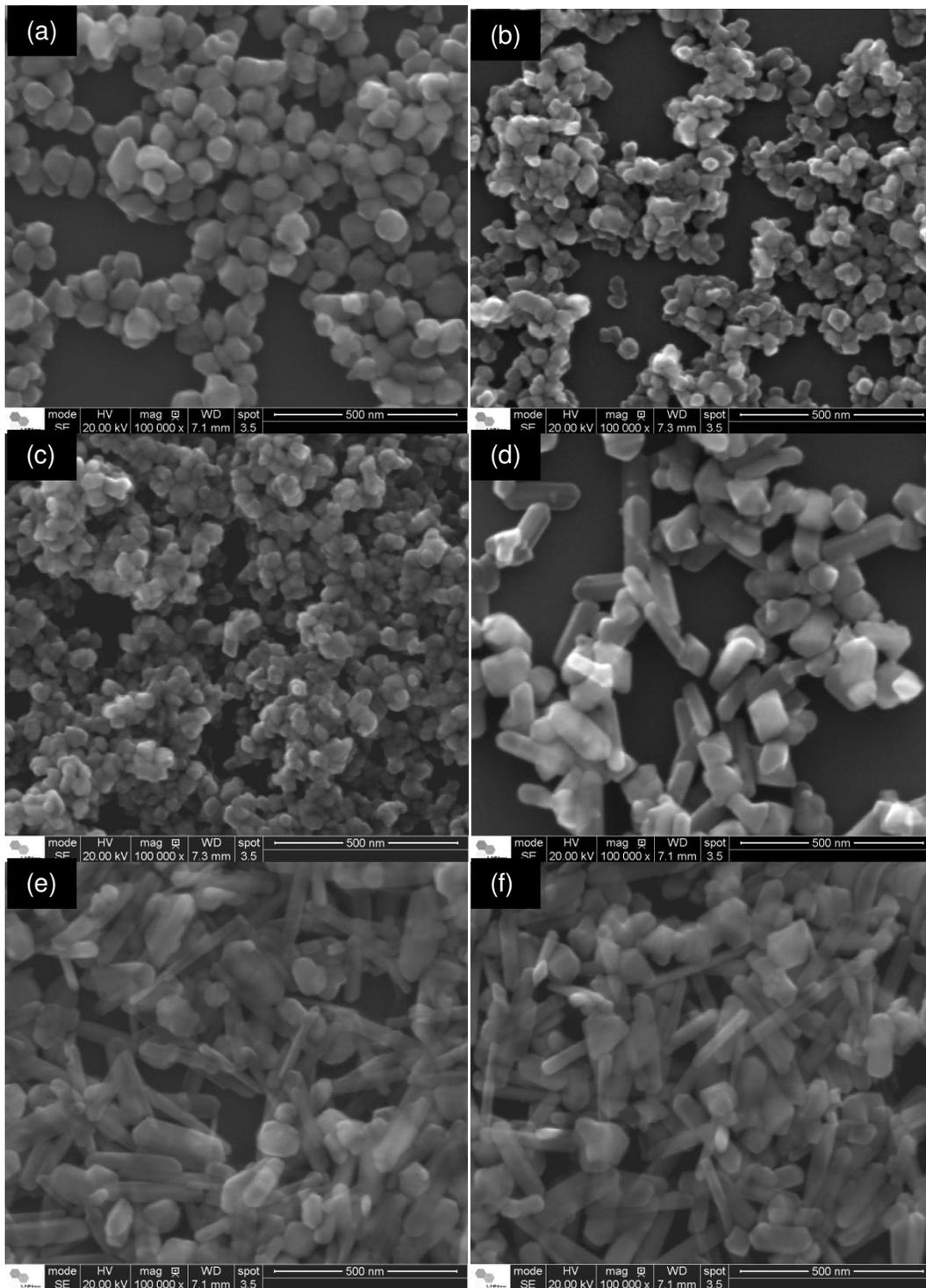


Figura 9. Imagens de SEM dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: (a) $\text{FeN}(\text{TEA})+24$, (b) $\text{FeN}\pm 72$, (c) $\text{FeN}\pm 24$, (d) $\text{FeN}(\text{TEA})\pm 72$, (e) $\text{FeN}(\text{TEA})\pm 24$ e (f) $\text{FeN}(\text{TEA})-24$.

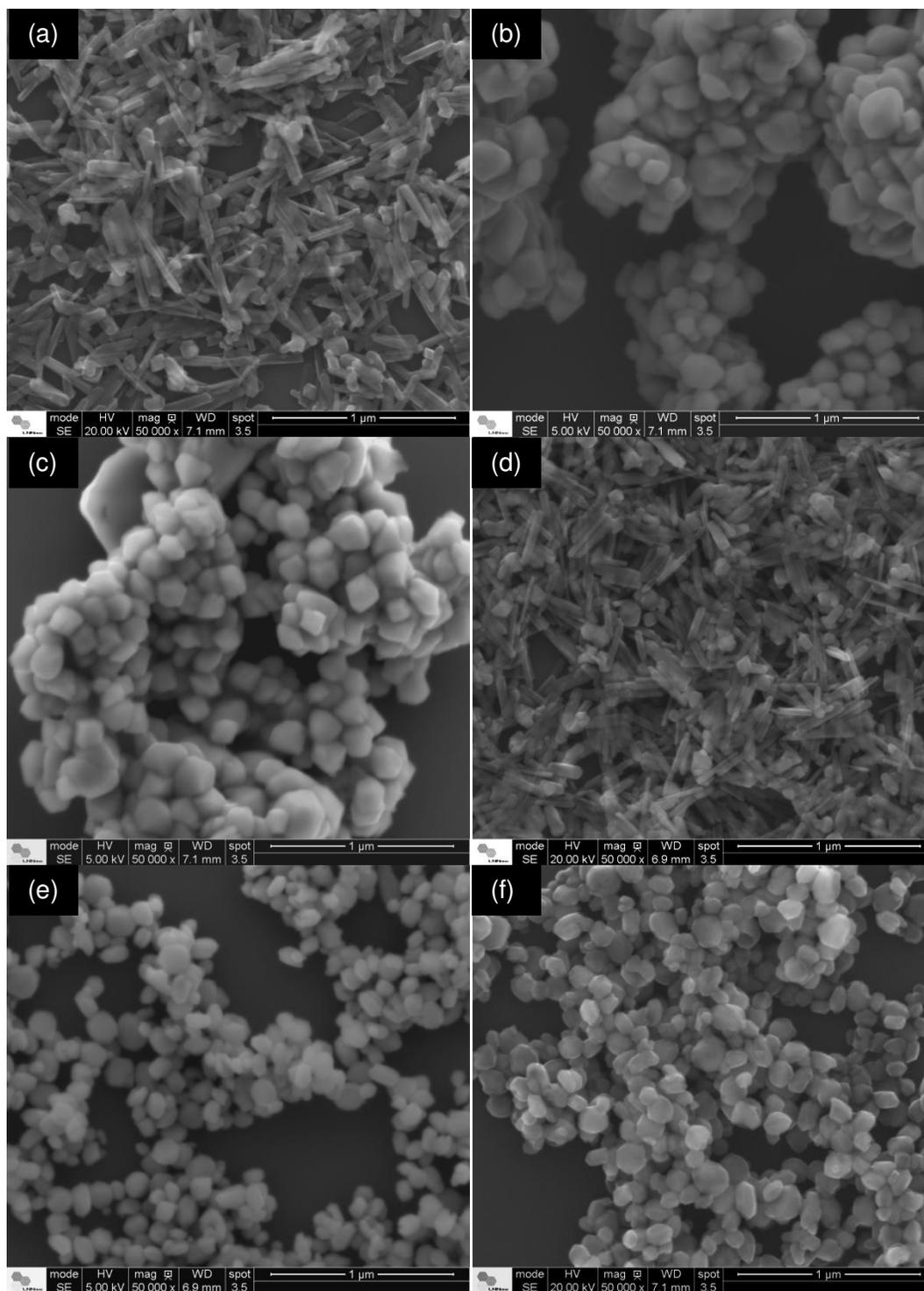


Figura 10. Imagens de SEM dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 : (a) FeC(TEA)+24 , (b) $\text{FeC}\pm 72$, (c) $\text{FeC}\pm 24$, (d) $\text{FeC(TEA)}\pm 72$, (e) $\text{FeC(TEA)}\pm 24$ e (f) FeC(TEA)-24 .

A morfologia é sensível também à concentração de ferro no meio. Para a menor concentração de ferro são obtidos romboedros na amostra FeC(TEA)-24, que se transformam em bastões alongados e finos quando se aumenta a concentração de ferro no meio.

De um modo geral, a presença de TEA nos dois conjuntos evita a formação de agregados e leva a uma morfologia definida, em função de sua melhor interação com o ferro. Consequentemente a amina deve atuar sobre a superfície das partículas como um agente protetor, direcionando o crescimento. Adicionalmente há o efeito dos contra-íons utilizados, levando a variação da morfologia para uma mesma condição de síntese com tamanhos distintos, pois o uso de Cl⁻ resulta em partículas maiores, a presença de diferentes espécies no meio gera uma condição diferente e também interações diferentes com o metal. Sendo assim os íons NO₃⁻ possuem uma afinidade maior com o ferro, resultando em partículas relativamente menores.

O comportamento magnético das amostras de ferro (Figura 11 e Figura 12) foi analisado através de curvas de magnetização a temperatura ambiente com um campo magnético variando de -20 kOe a 20 kOe. As curvas de magnetização mostram que para ambos os grupos as amostras não atingem a saturação até o máximo de campo aplicado.

No grupo 1 as amostras FeN(TEA)-24, FeN(TEA)±24, FeN±24 e FeN±72 não apresentam histerese e o que se observa é o aumento da magnetização em função do aumento do campo externo aplicado. Tais amostras apresentam um comportamento antiferromagnético como o do sólido estendido. Para as amostras FeN(TEA)+24 e FeN(TEA)±72 observa-se uma pequena histerese que sugere comportamento ferromagnético fraco devido a desordem na superfície em função de um desalinhamento de planos basais consecutivos (comportamento ferromagnético parasítico).^{[14] [39]} A maior concentração de ferro e maior tempo de reação na presença de TEA leva a produtos maiores e mais cristalinos e contribuem para a observação da histerese nas curvas de magnetização. Para o Grupo 2, na Figura 12 há uma pequena histerese nas amostras FeC(TEA)-24, FeC±24, FeC±72 e FeC(TEA)±72. A magnetização remanente e coercividade variam de 0,0798 emu/g e 777,6 Oe para FeC±24 a 0,0518 emu/g e 572,5 Oe. O maior tempo de reação contribui para a redução nestes valores.

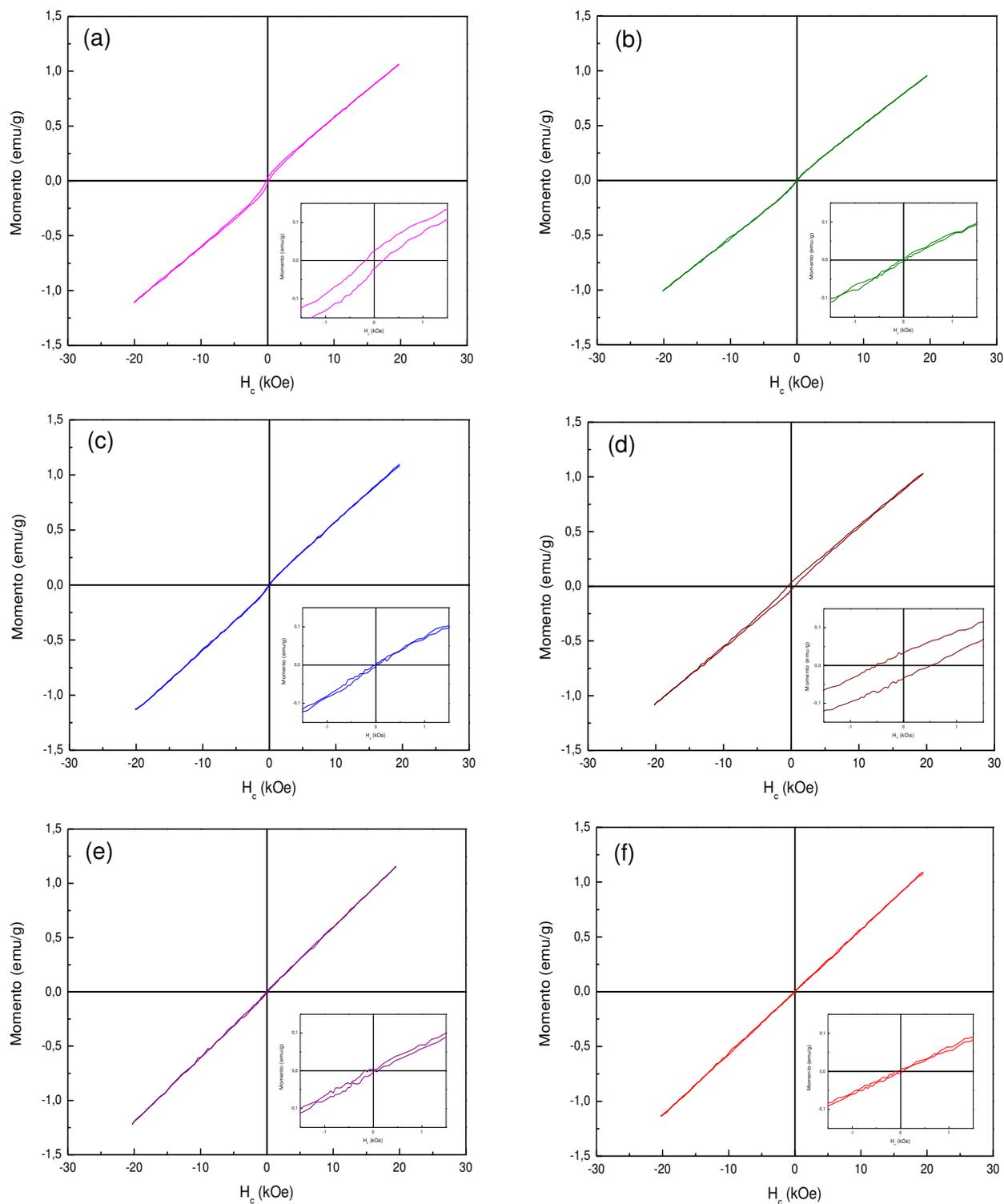


Figura 11. Curvas de magnetização dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: (a) $\text{FeN}(\text{TEA})+24$, (b) $\text{FeN}\pm 72$, (c) $\text{FeN}\pm 24$, (d) $\text{FeN}(\text{TEA})\pm 72$, (e) $\text{FeN}(\text{TEA})\pm 24$, e (f) $\text{FeN}(\text{TEA})-24$.

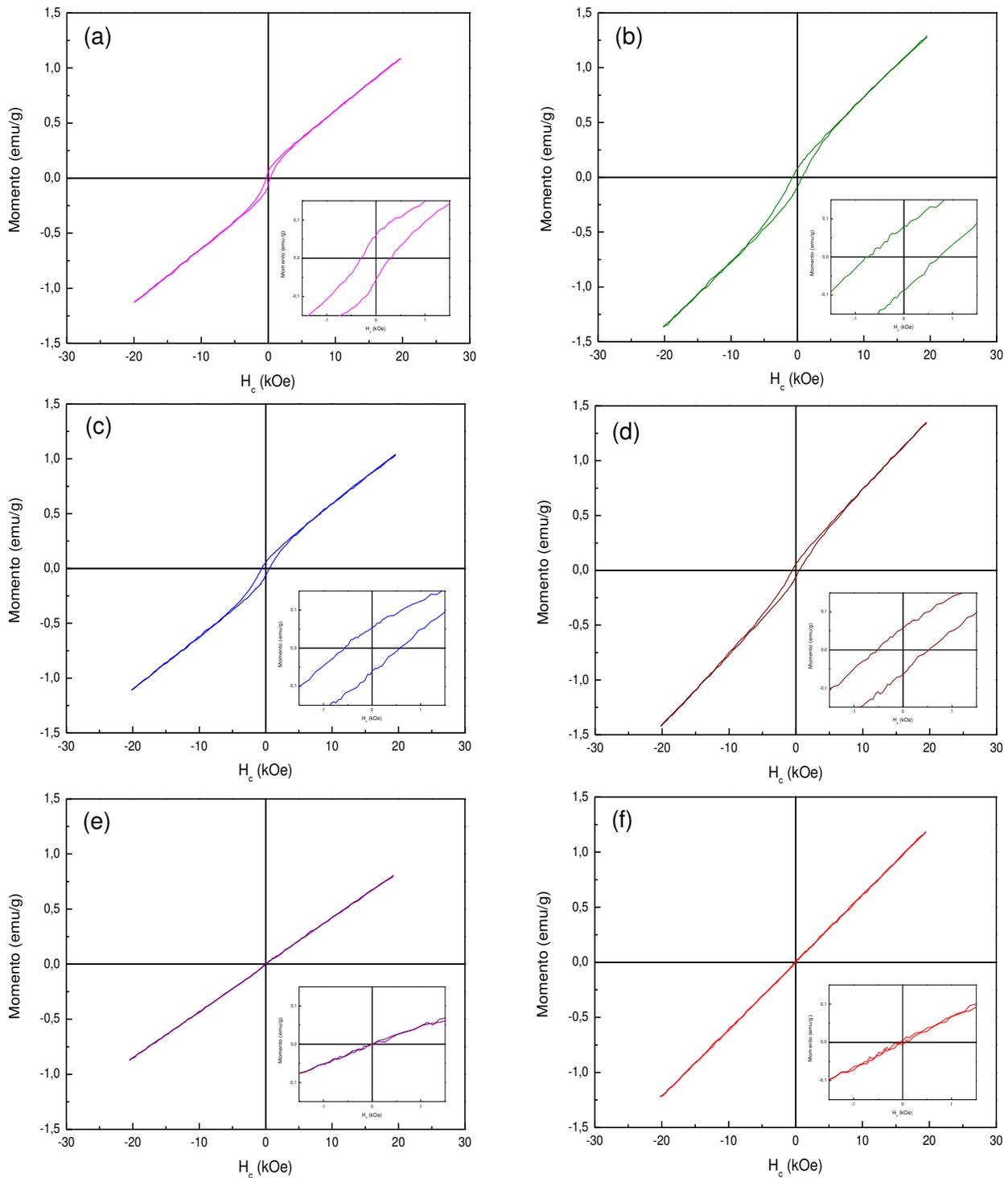


Figura 12. Curvas de magnetização dos produtos de síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 : (a) FeC(TEA)+24, (b) FeC±72, (c) FeC±24, (d) FeC(TEA)±72, (e) FeC(TEA)±24 e (f) Fe(TEA)-24.

A presença de amina na amostra FeC(TEA)+24 resulta em uma magnetização remanente de 0,0611 emu/g e coercividade de 313,7 Oe, porém a histerese desaparece com a diminuição da concentração de Fe³⁺ no meio reacional e a variação da morfologia de bastões para romboédros.

Os valores de magnetização remanente obtidos neste trabalho apresentam um efeito importante de morfologia e são próximos aos valores reportados na literatura para síntese hidrotérmica de amostras de hematita: 0,08445 emu/g de magnetização remanente e coercividade da ordem de 300,2 Oe para amostras sintetizadas com hidroxipropil celulose e 0,06154 emu/g de magnetização remanente e coercividade de 442,6 Oe para a síntese com dodecilsulfato de sódio [65].

É consenso que a morfologia influencia diretamente sobre as propriedades magnéticas dos materiais. Tadic et al. [66] observaram que a coercividade varia em função da razão de aspecto e da morfologia e que essa sofre influência direta da morfologia e microestrutura resultantes da escolha do método de síntese. Os autores apresentam em seu trabalho uma tabela (Tabela 8) com valores de magnetização remanente, coercividade e magnetização de saturação para hematita sob diferentes morfologias.

Tabela 8. Valores de magnetização de saturação, remanência e coercividade para hematita sob diferentes morfologias. [66]

Morfologia	Magnetização remanente (emu/g)	Coercividade (Oe)	Magnetização de saturação (emu/g)
Estrela	0,569	156,08	-
Dendrito	0,202	157	2,534
Bastões	0,064	107	-
Placas	0,2	160	-
Floco de neve	0,119	239	1,379

É conhecido que a coercividade e outras propriedades magnéticas possuem relação direta com a morfologia e tamanho dos cristalitos [67] e estudos recentes mostram que tais propriedades para a hematita são influenciadas por diversos fatores incluindo comportamentos de superfície (absorção de espécies iônicas, faces expostas, etc.), distribuição de tamanho, morfologia, estrutura cristalina, dentre outras. Portanto,

não é possível ainda definir o principal efeito, uma vez que além da diferença na morfologia deve-se considerar a presença das duas fases de óxido de Fe (hematita e goethita).

4.2 COBALTO

A síntese com NO_3^- ou Cl^- como contra-íons de cobalto levou unicamente à formação de hidróxido de cobalto como pode ser observado na Figura 13 através dos picos de difração de raios X em $19,1^\circ$; $32,5^\circ$; $37,9^\circ$; $51,4^\circ$; $57,9^\circ$ e $61,6^\circ$ 2θ . Os difratogramas possibilitam identificar a fase das amostras como $\beta\text{-Co(OH)}_2$ de sistema hexagonal do tipo brucita (grupo espacial P-3m1), consistente com os valores encontrados na literatura (JCPDS 30-0443).

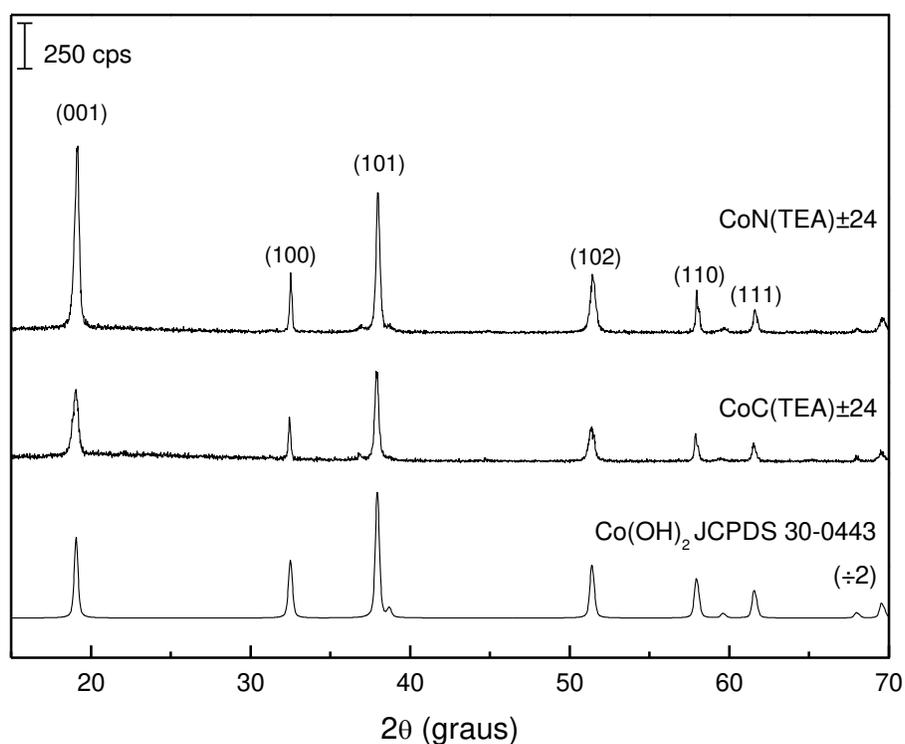


Figura 13. Difratogramas de raios X da amostra $\text{CoN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de CoCl_2 e ficha cristalográfica de $\beta\text{-Co(OH)}_2$.

Hidróxidos de cobalto são conhecidos por se cristalizarem na forma de dois polimorfos, α e β . A forma β é uma fase estequiométrica da composição Co(OH)_2 com

estrutura do tipo brucita (Figura 14). Consiste de íons hidróxido em um empacotamento hexagonal com os íons Co^{2+} ocupando filas alternadas de sítios octaédricos, enquanto os hidróxidos α são reportados como compostos isoestruturais da hidrotalcita. A fase α é metaestável e se transforma rapidamente na fase β durante a síntese ou quando armazenada em meio alcalino.

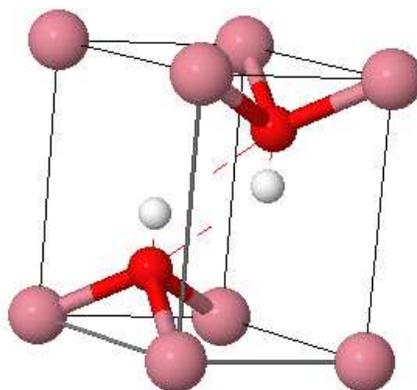


Figura 14. Estrutura do tipo brucita de $\beta\text{-Co(OH)}_2$. Em rosa estão os átomos de cobalto, em vermelho os oxigênios e em cinza os hidrogênios. ^[68]

Há uma boa concordância entre os difratogramas de raios X obtidos experimentalmente e o padrão JCPDS. No entanto, há uma inversão de intensidades observada entre os picos relativos aos planos (101) e (001) para $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ e $\text{CoN(TEA)}_{\pm 24}$. A razão das intensidades dos picos $[(101)/(001)]$ é de 0,895 para $\text{CoN(TEA)}_{\pm 24}$; 1,08 para $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ e 1,57 para o padrão, ou seja, há possivelmente um aumento na quantidade de planos na direção (101) e uma diminuição na direção (001) na sequência da amostra $\text{CoN(TEA)}_{\pm 24}$ para $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ até o padrão. Esta mudança de intensidade pode ter efeito direto sobre a morfologia das partículas, uma vez que privilegia o crescimento de planos em uma determinada direção.

O tamanho dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer sobre os três picos mais intensos foram de 33 nm (001), 47 nm (101) e 110 nm (100) para $\text{CoN(TEA)}_{\pm 24}$ e 26 nm (001), 43 nm (101) 111 nm (100) para $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$. São tamanhos próximos, se comparados os valores das duas amostras para um mesmo

plano, que não indicam efeito significativo dos contra-íons NO_3^- e Cl^- sobre a síntese. Observa-se ainda que os valores de tamanho de cristalino calculados para o plano (100) são quase 3 vezes maiores do que o tamanho calculado para os outros planos, indicando a formação de um cristalito não esférico.

As bandas no espectro de FTIR (Figura 15) são atribuídas ao estiramento da ligação Co-O em 494 cm^{-1} , O-H em 1642 cm^{-1} e H-O-H na região de 3441 cm^{-1} relativos à presença de água adsorvida na superfície. A banda em 3631 cm^{-1} corresponde à presença de grupos O-H livres na estrutura relacionados à presença de água em sítios cristalográficos bem definidos^[31] e característico da formação de hidróxido. As bandas em 899 cm^{-1} e 798 cm^{-1} são atribuídas a vibração C-H fora do plano devido a presença de TEA residual.

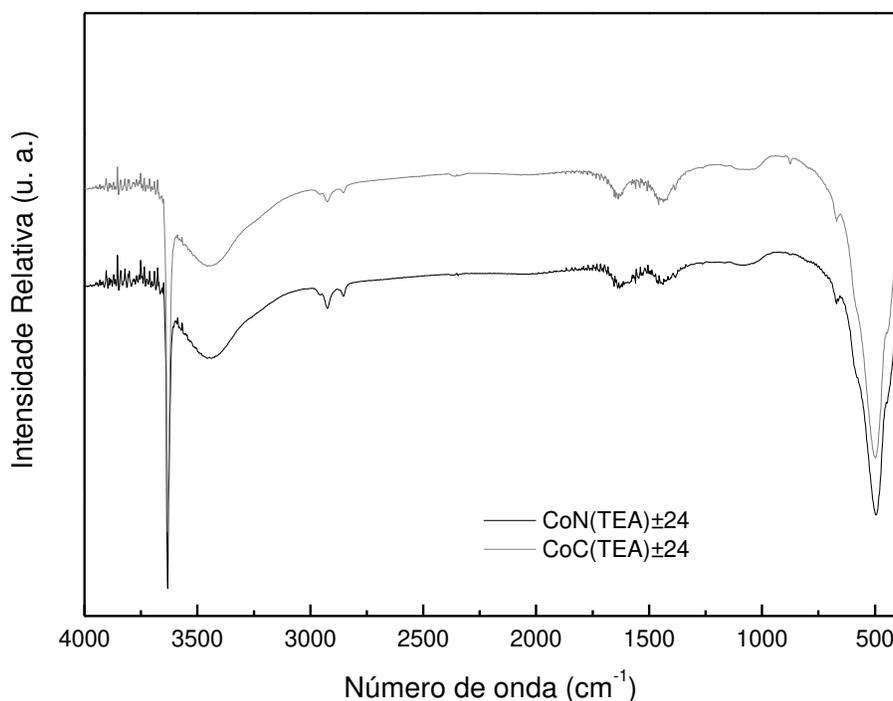


Figura 15. Espectro de FTIR da amostra $\text{CoN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Co(NO}_3)_2$ e $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de CoCl_2 .

Quanto à morfologia, as imagens de SEM (Figura 16 e Figura 17) apresentaram placas hexagonais com vértices e arestas bem definidos para as sínteses com nitrato e cloreto.

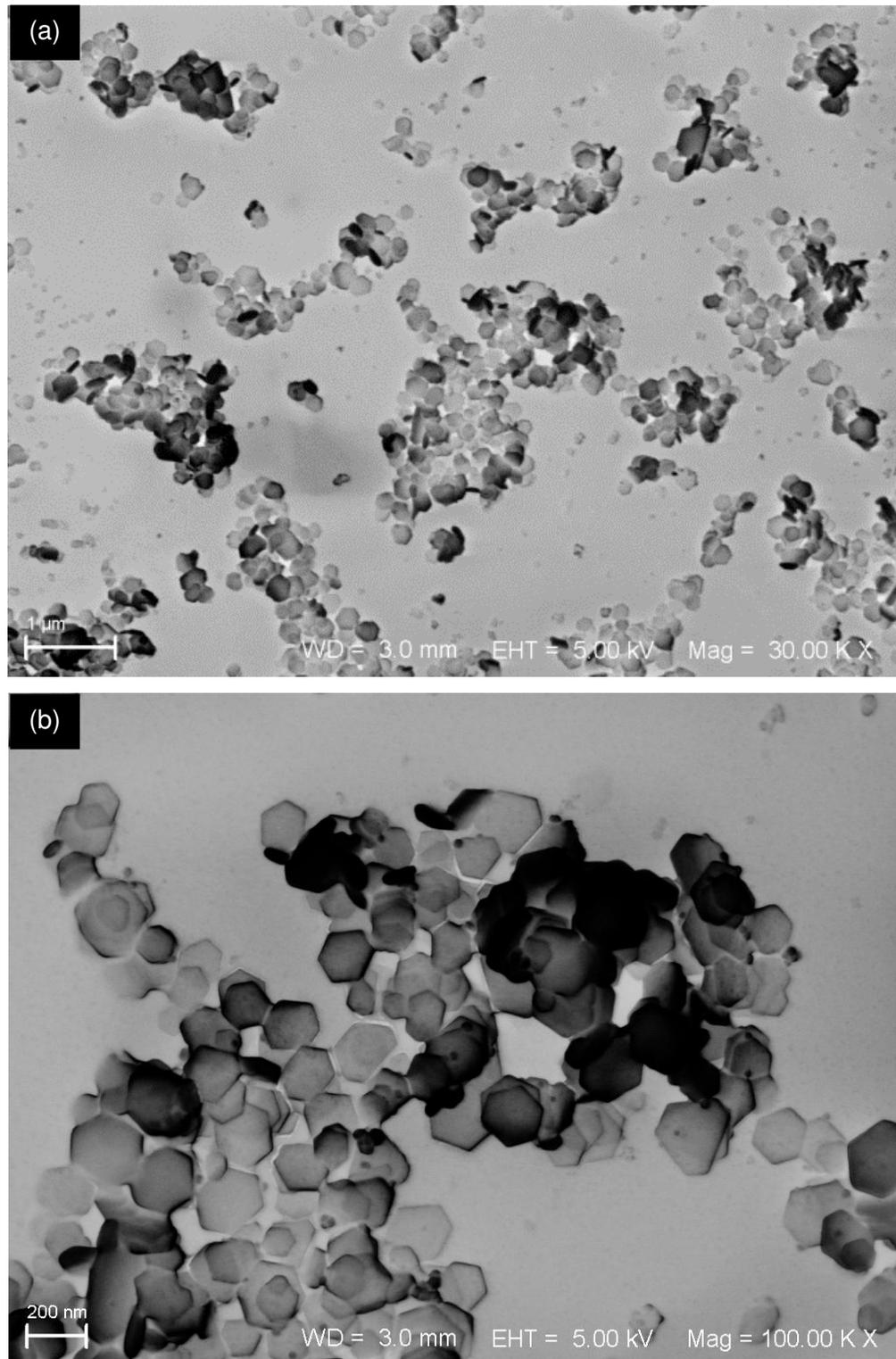


Figura 16. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 30 000x e (b) 100 000x da amostra $\text{CoN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

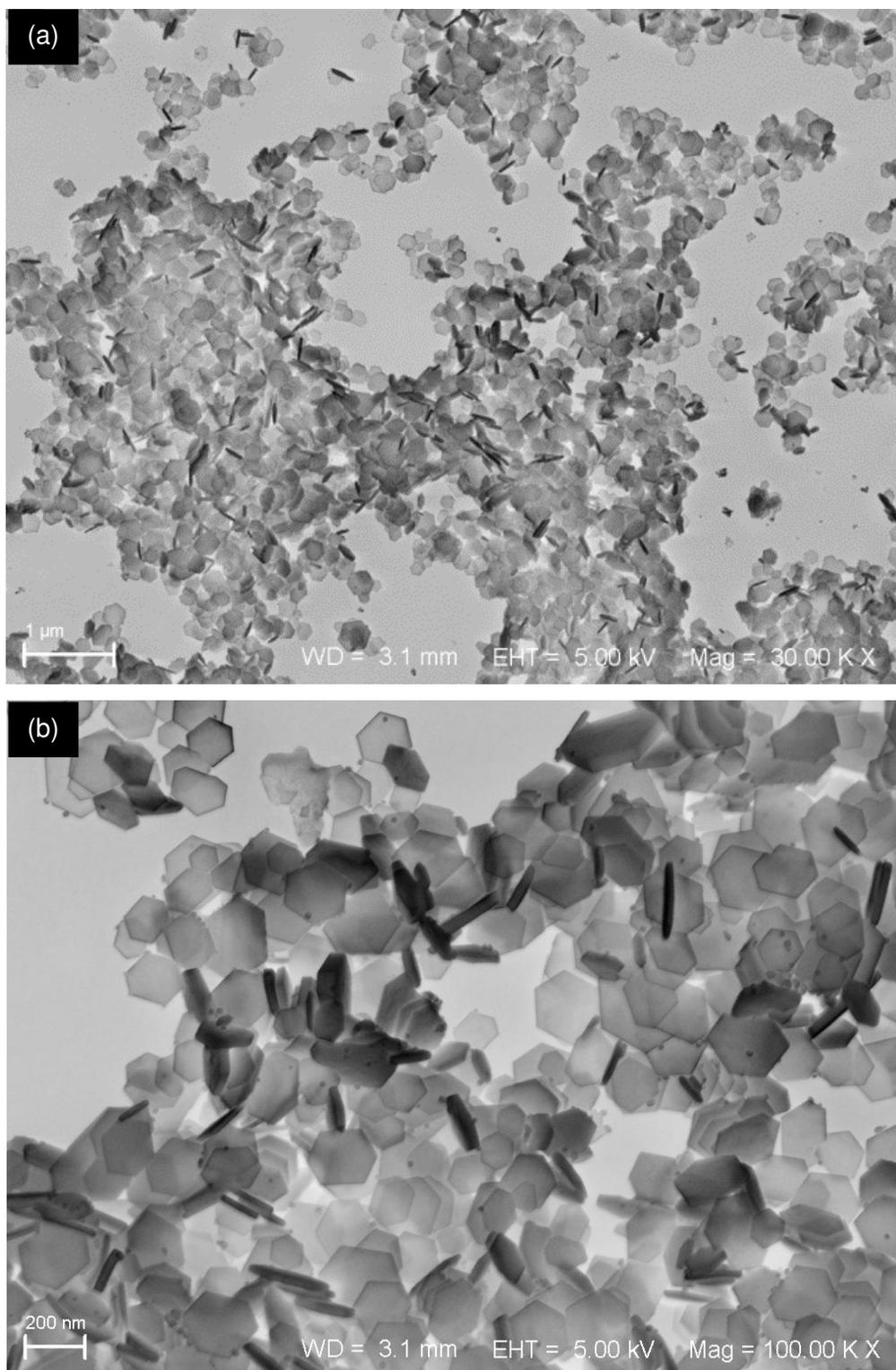


Figura 17. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 30 000x e (b) 100 000x da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 .

Na Figura 16 (a) percebe-se uma distribuição uniforme da morfologia de placas da amostra CoN(TEA) \pm 24. Essa fica mais evidente com o aumento da magnificação (Figura 16 (b)). De maneira semelhante, a Figura 17 (a) apresenta uma população homogênea de placas na amostra CoC(TEA) \pm 24 com destaque em seu tamanho na Figura 17 (b).

Para uma análise comparativa entre a amostra sintetizada a partir de nitrato e a amostra sintetizada a partir de cloreto foi medida a distância entre vértices opostos de cada face hexagonal das placas e sua espessura (Figura 18), conforme exposto no item 3.4.9.

A amostra CoN(TEA) \pm 24 apresentou placas hexagonais com arestas de tamanho regular e placas hexagonais distorcidas formadas por arestas maiores e menores. O tamanho médio entre vértices opostos estimado pela contagem de 300 placas (Figura 18(a)) foi de 213 ± 45 nm; com espessura de 32 ± 16 nm estimada pela contagem de 50 placas (Figura 18 (b)).

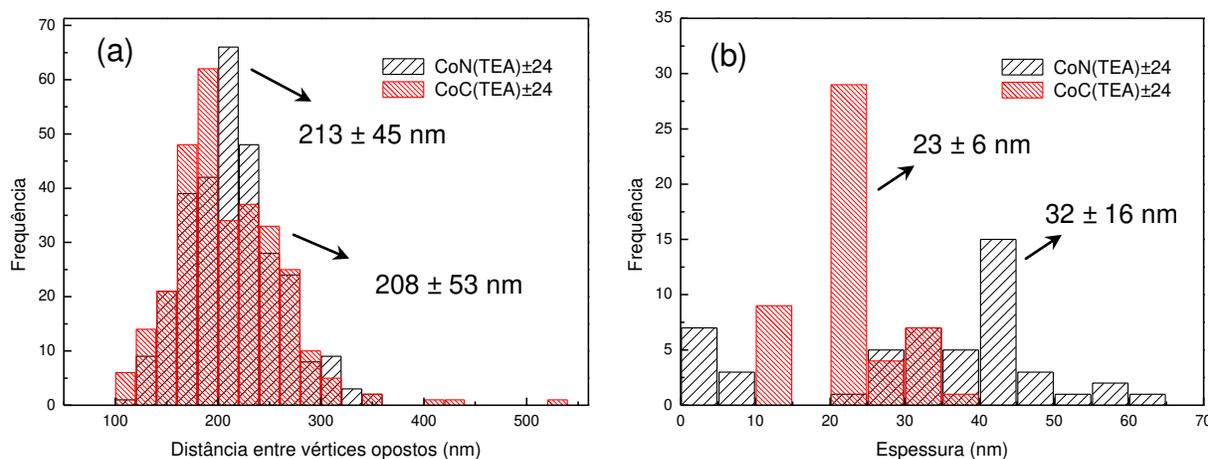


Figura 18. Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 300 contagens e (b) espessura das placas de Co(OH) $_2$ com base em 50 contagens.

A amostra CoC(TEA) \pm 24 apresentou placas hexagonais regulares com tamanho médio entre vértices opostos de 208 ± 53 nm estimado com base em 300 placas (Figura 18(a)) e espessura média de 23 ± 6 nm estimada para 50 placas (Figura 18(b)).

As caracterizações a seguir foram feitas apenas para a amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ sintetizada a partir de Cl^- , por esta apresentar placas bem formadas e homogêneas.

Na imagem de TEM (Figura 19) as placas da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ se apresentam transparentes e é possível observar a sobreposição de quatro placas na imagem, confirmando a obtenção de placas extremamente delgadas.

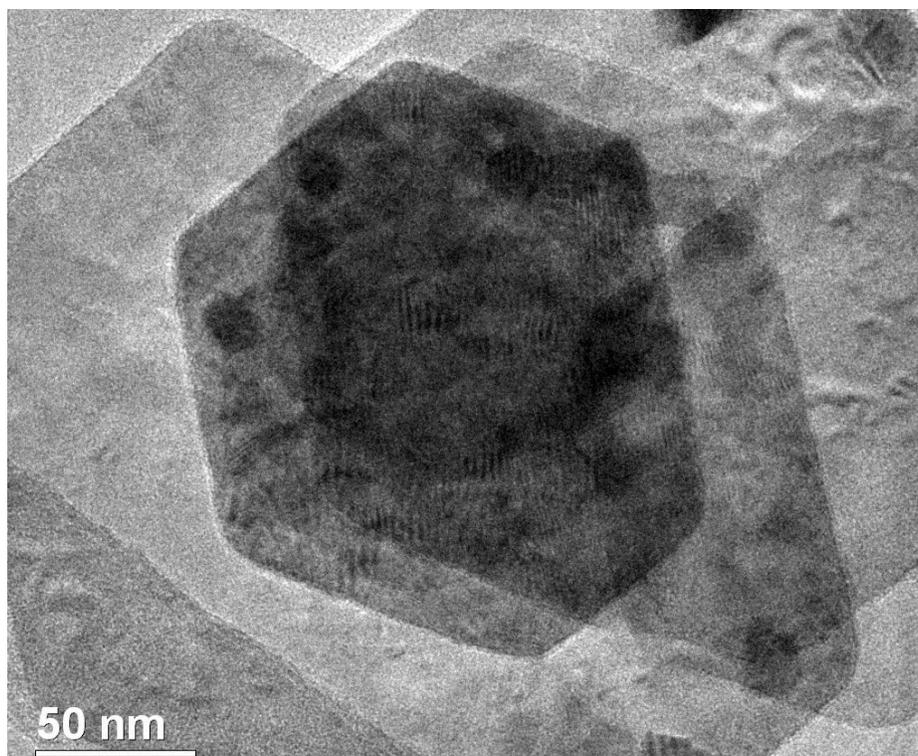


Figura 19. Imagem de TEM da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 .

Placas de hidróxido de cobalto são reportadas na literatura, porém apresentam medidas de tamanho da ordem de $3,5 \mu\text{m}$ com espessura de $1 \mu\text{m}$.^[4,69] Estas placas espessas foram obtidas através da síntese hidrotérmica com CoCl_2 , KCN e hidrazina. Tais espécies presentes no meio reacional e o tratamento a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h são alguns dos fatores que possibilitam uma compreensão sobre as diferenças entre as dimensões de placa obtidas por Kim et al.^[69] e as placas sintetizadas neste trabalho. Mahmoud et al.^[70] obtiveram placas hexagonais cuja morfologia é atribuída à síntese utilizando água como solvente. Essas placas apresentaram espessura na faixa de $0,5\text{--}$

1,2 μm , comprimento de aresta de 2,5–15,5 μm e comprimento entre vértices opostos de 3,7–25,1 μm ; dimensões muito superiores às dimensões das placas sintetizadas com TEA deste trabalho. Recentemente, placas hexagonais com dimensão de 100 nm entre arestas opostas foram obtidas através de um método sonoquímico com acetato de cobalto em atmosfera de argônio ^[31] e hidrotérmico com placas hexagonais de dimensão de 100-260 nm entre arestas opostas e 15-20 nm de espessura. ^[28,59]

A variação de tamanho e espessura das placas é geralmente atribuída à concentração de base adicionada, porém após uma determinada concentração, a adição de base passa a não ter mais efeito sobre o tamanho. Como utilizou-se excesso de base na síntese com TEA e a concentração dela não foi variada nas sínteses, admitiu-se este fator como constante e sem interferência sobre os resultados.

Estes dados suportam os resultados obtidos neste trabalho quanto à escolha de um procedimento de síntese simples que leva à formação de placas pequenas cuja espessura é da ordem de nanômetros.

As placas hexagonais apresentam alta cristalinidade como mostra o ordenamento de planos cristalográficos nas imagens de HRTEM (Figura 20 e Figura 21). A superfície apresenta certa irregularidade (Figura 20 (a)), entretanto há uma orientação preferencial nos planos de superfície como mostra a Figura 20 (b) e Figura 21 (c) com distância interplanar de 4,83 Å relacionado ao plano (001). A vista da lateral da placa hexagonal (Figura 21 (d)) apresenta planos cujas distâncias correspondem a 4,35 Å e permitem indexar o plano (001).

Observa-se a distância interplanar sobre a lateral da placa é muito próxima dos valores de tamanhos de cristalito ($\text{Cl}^-/26 \text{ nm}$) estimados pela equação de Scherrer e a espessura média da placa hexagonal ($23 \pm 6 \text{ nm/Cl}^-$), indicando que ao longo da espessura o cristalito representa a espessura da amostra.

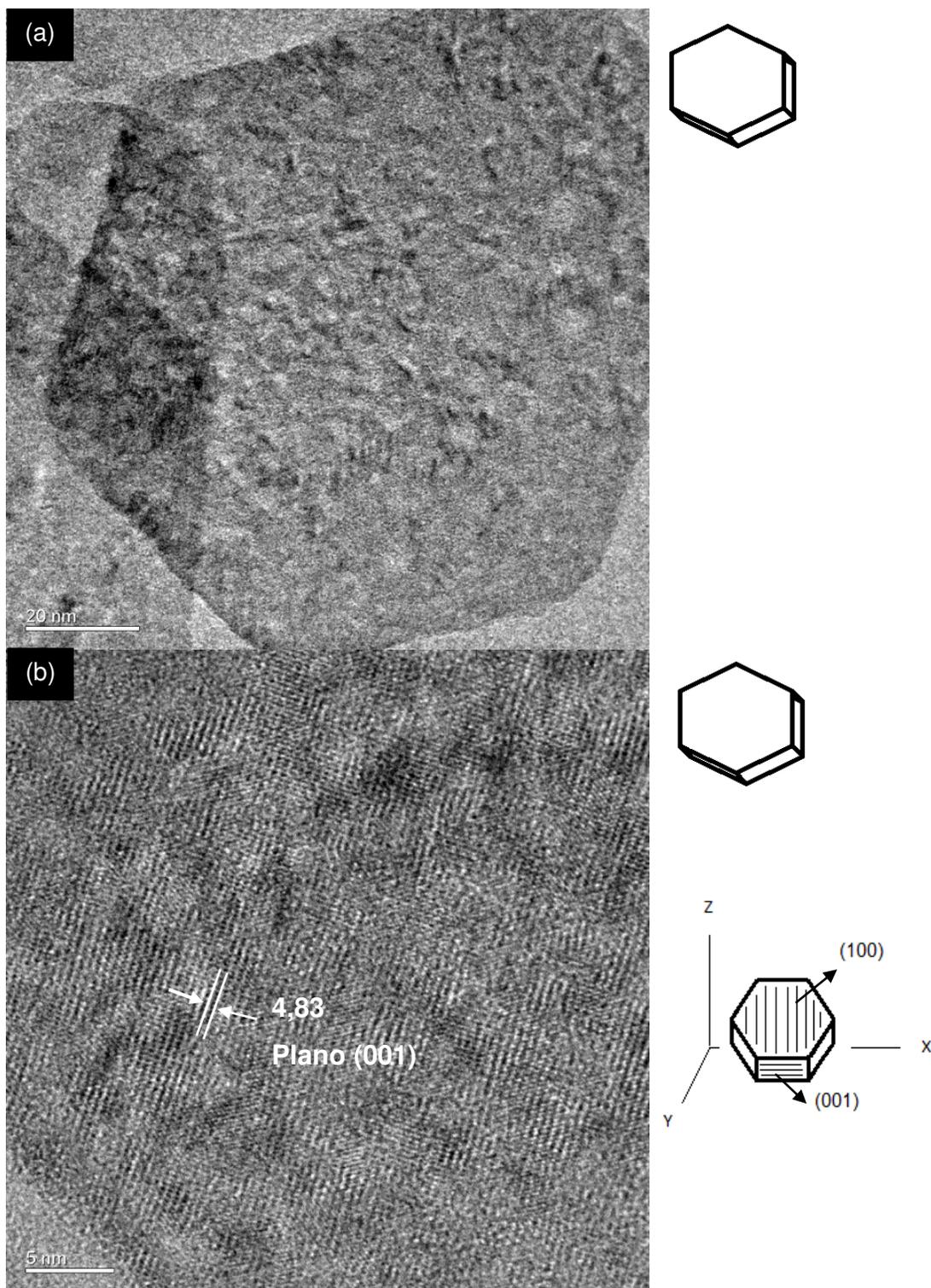


Figura 20. (Parte A) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 . (a) vista da superfície e (b) vista lateral de uma placa.

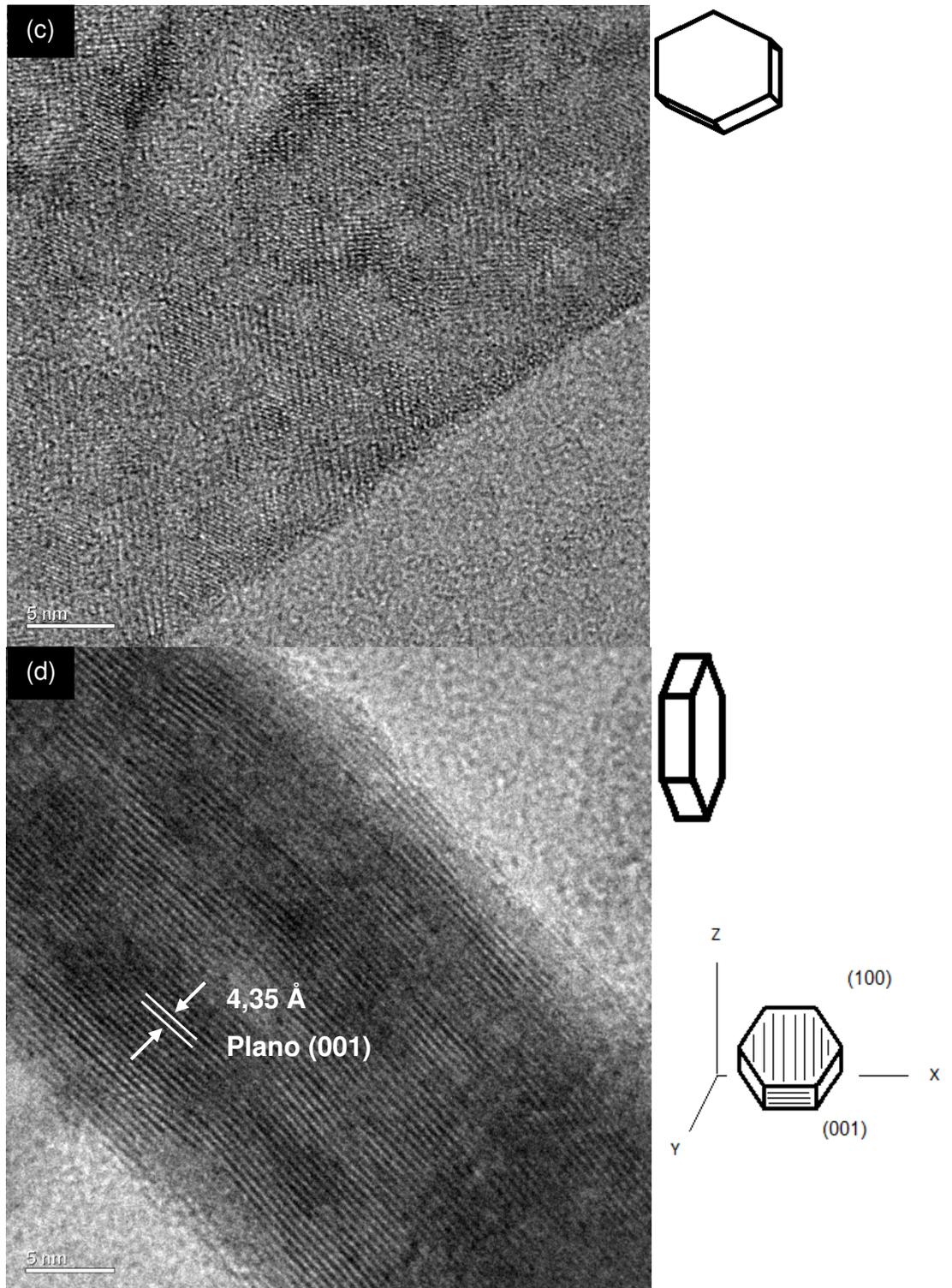


Figura 21. (Parte B) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 . (c) vista da superfície e (d) vista lateral de uma placa.

O comportamento térmico da amostra CoC(TEA)±24 foi analisado por TG, sendo o tratamento térmico realizado sob atmosfera de ar sintético (Figura 22).

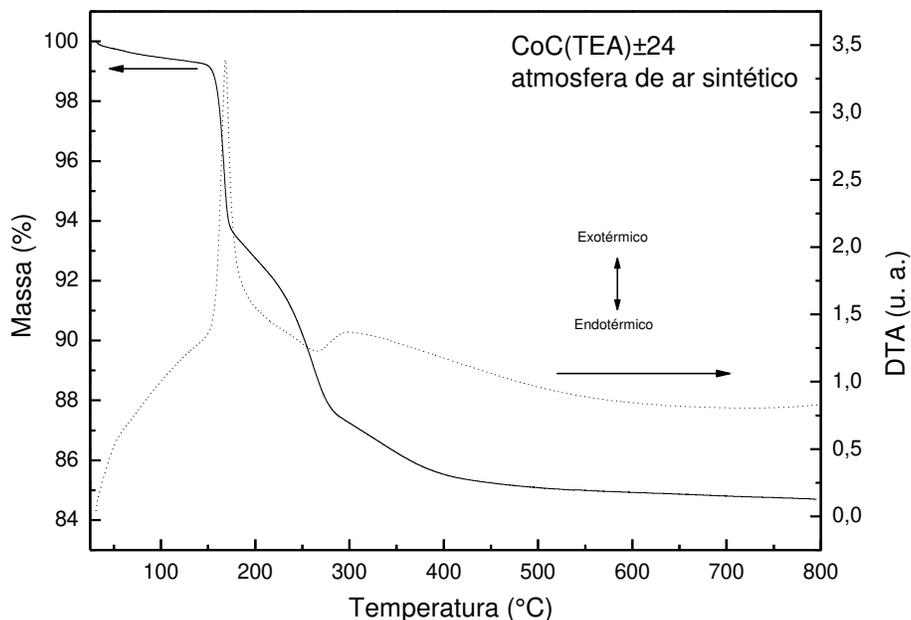
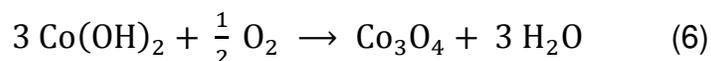


Figura 22. TG em atmosfera de ar sintético da amostra CoC(TEA)±24 preparada via síntese hidrotérmica a partir de CoCl₂.

Observou-se uma perda de massa inicial de 0,8 % relacionada à presença de água adsorvida no material como mostra o início do TG. A perda total de massa no processo de desidratação do hidróxido foi de 15,2 %, que corresponde a uma perda experimental de massa de 14,4 % muito próxima do valor estequiométrico de 13,6 % para a desidratação do hidróxido e conversão deste em Co₃O₄.^[71]

O processo pode ser resumido através da seguinte equação:



A obtenção de Co₃O₄ envolve um processo de oxidação do Co²⁺ a Co³⁺ para a formação do óxido na forma Co²⁺Co₂³⁺O₄ e um processo de desidratação, identificados como um processo exotérmico na curva de DTA em 168 °C.

4.3 NÍQUEL

Na síntese com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou NiCl_2 houve a formação de hidróxido de níquel como mostra o difratograma de raios X (Figura 23) com picos em $19,2^\circ$; $33,0^\circ$; $38,54^\circ$; $52,0^\circ$; $59,0^\circ$; $62,6^\circ$ 2θ , que coincidem com os da ficha cristalográfica JCPDS 14-117 de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ de sistema hexagonal do tipo brucita (grupo espacial P-3m1). O $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ é isomorfo do $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. Os tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer sobre os picos mais intensos de $\text{NiN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ foram 23 nm (101), 26 nm (001) e 49 nm (100) e para $\text{NiC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ foram de 24 nm (101), 28 nm (001) e 48 nm (100). Nota-se que praticamente não houve variação no tamanho de cristalito em função do contra-íon utilizado. Entretanto observa-se a mesma tendência apresentada entre os planos das amostras sintetizadas a partir de cobalto de um aumento crescente para os tamanhos de cristalito calculados para os planos (101), (001) e (100) de uma mesma amostra.

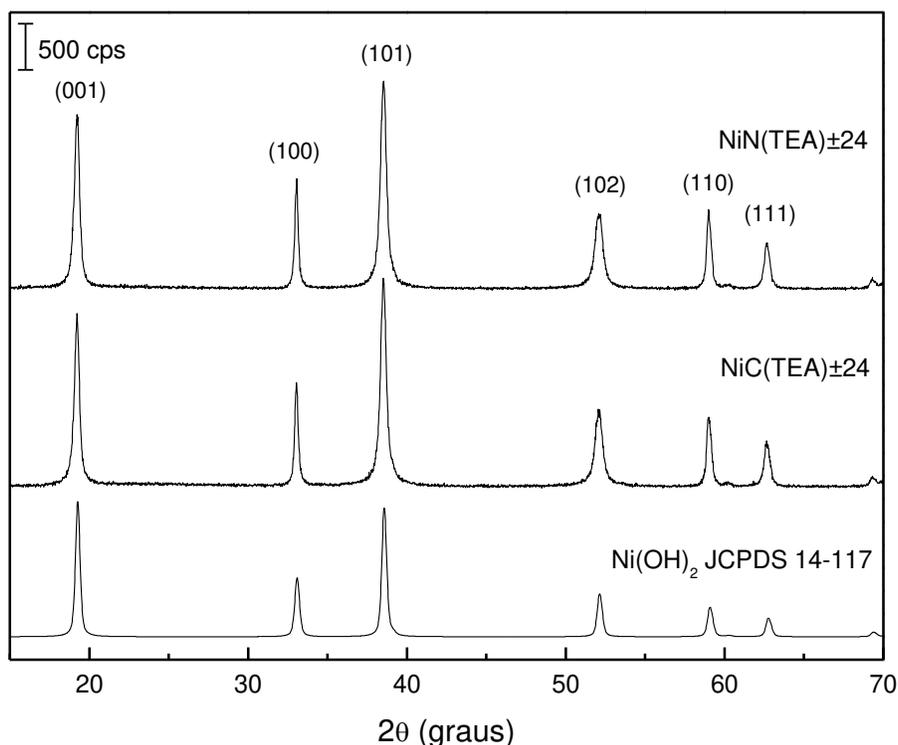


Figura 23. Difratogramas de raios X da amostra $\text{NiN}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada a partir de NiCl_2 e ficha cristalográfica de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Os dados de XRD que indicam a formação do β -Ni(OH)₂ são corroborados pelos dados de FTIR (Figura 24), principalmente pela presença de uma banda estreita em 3635 cm⁻¹ atribuída à presença de grupos O-H livres na estrutura relacionados a presença de água em sítios cristalográficos bem definidos.^[72] Bandas atribuídas às moléculas de água adsorvidas na superfície ocorrem em 3441 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹. Estão presentes também o estiramento da ligação Ni-O em 443 cm⁻¹ e, em 537 cm⁻¹ a deformação do retículo β -Ni(OH)₂.^[73] As bandas em 899 cm⁻¹ e 798 cm⁻¹ são atribuídas a vibração C-H fora do plano devido a presença de TEA residual.

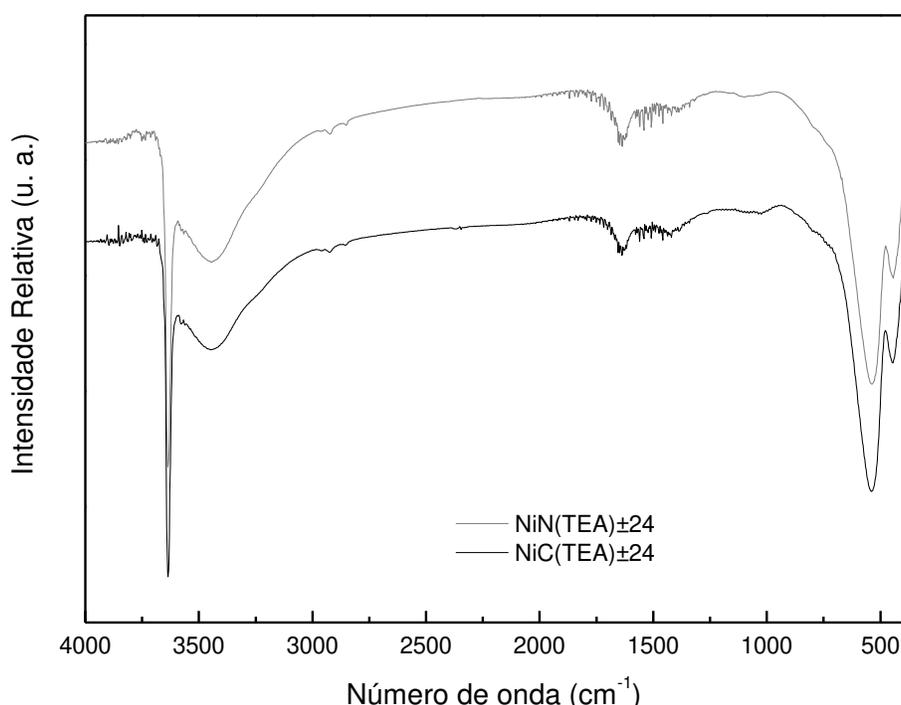


Figura 24. Espectro de FTIR da amostra NiN(TEA)±24 preparada via síntese hidrotérmica a partir de Ni(NO₃)₂ e NiC(TEA)±24 preparada a partir de NiCl₂.

Placas hexagonais muito parecidas com as obtidas para a síntese com o precursor de cobalto foram observadas pelas imagens de SEM (Figura 25). No entanto tais placas apresentam dimensões menores em relação às placas de cobalto. Para efeito de comparação realizou-se uma estimativa das distâncias entre vértices opostos e espessura das placas a partir das imagens de SEM.

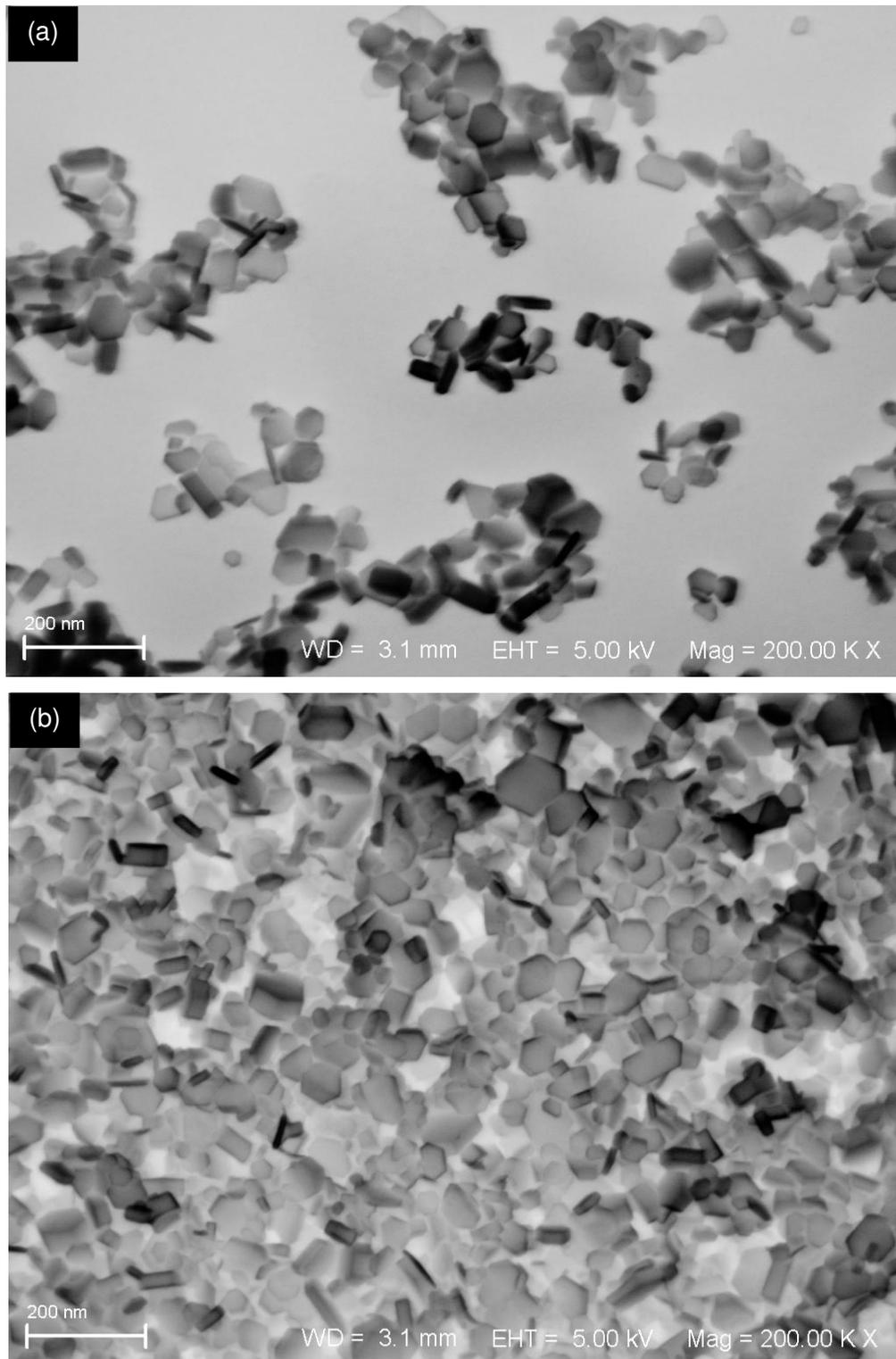


Figura 25. Imagens de SEM da amostra (a) NiN(TEA) \pm 24 preparada a partir de Ni(NO₃)₂ e (b) NiC(TEA) \pm 24 preparada a partir de NiCl₂ via síntese hidrotérmica.

A distância média entre vértices opostos estimada com base em 200 contagens foi de 68 ± 19 nm (Figura 26 (a)) para a amostra NiN(TEA) ± 24 e espessura de 16 ± 4 nm (Figura 26 (b)) estimada com base em 50 partículas.

Para NiC(TEA) ± 24 , o tamanho médio entre vértices opostos com base em 200 contagens foi de 62 ± 19 nm (Figura 26 (a)) e espessura estimada com base em 50 partículas de 10 ± 3 nm (Figura 26 (b)). Observou-se que o uso de diferentes contrações na síntese apresenta pouco influência sobre as dimensões da placa hexagonal, pois a diferença nos tamanhos recai sobre o desvio da medida. No entanto, as placas hexagonais sintetizadas a partir de $\text{Co}(\text{OH})_2$ são cerca de 3 vezes maiores do que as placas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtidas nas mesmas condições de síntese. Portanto, a variação nas dimensões das placas pode estar relacionada ao íon metálico.

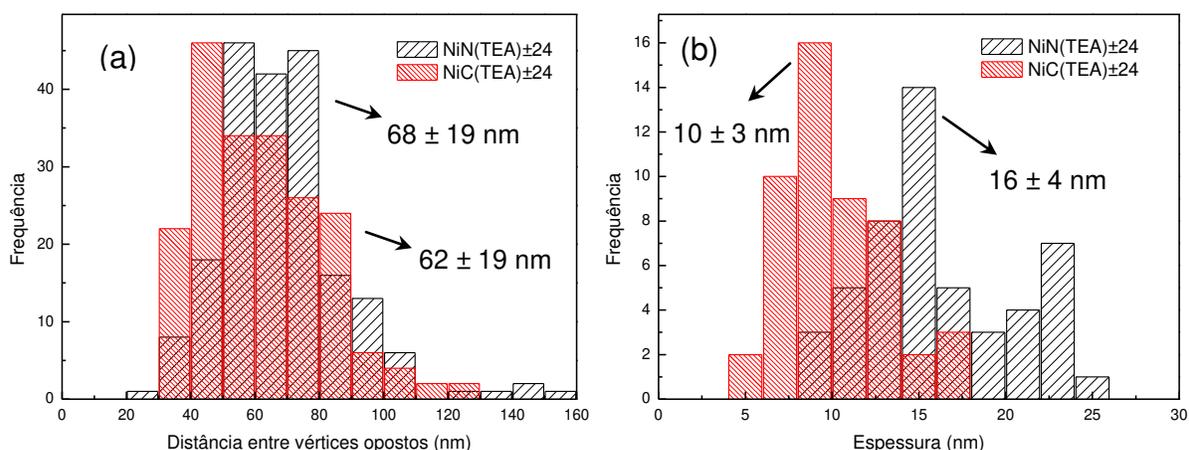


Figura 26. Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 200 contagens e (b) espessura das placas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com base em 50 contagens.

As caracterizações seguintes foram realizadas apenas para a amostra sintetizada a partir de cloreto em função da sua menor dispersão de tamanho. As placas hexagonais apresentam um ordenamento visível dos planos cristalográficos através das imagens de HRTEM da amostra NiC(TEA) ± 24 (Figura 27 e Figura 28). Essas apresentam planos em sua superfície (Figura 27 (a-b)) com distância interplanar de $2,61 \text{ \AA}$ referente ao plano (100).

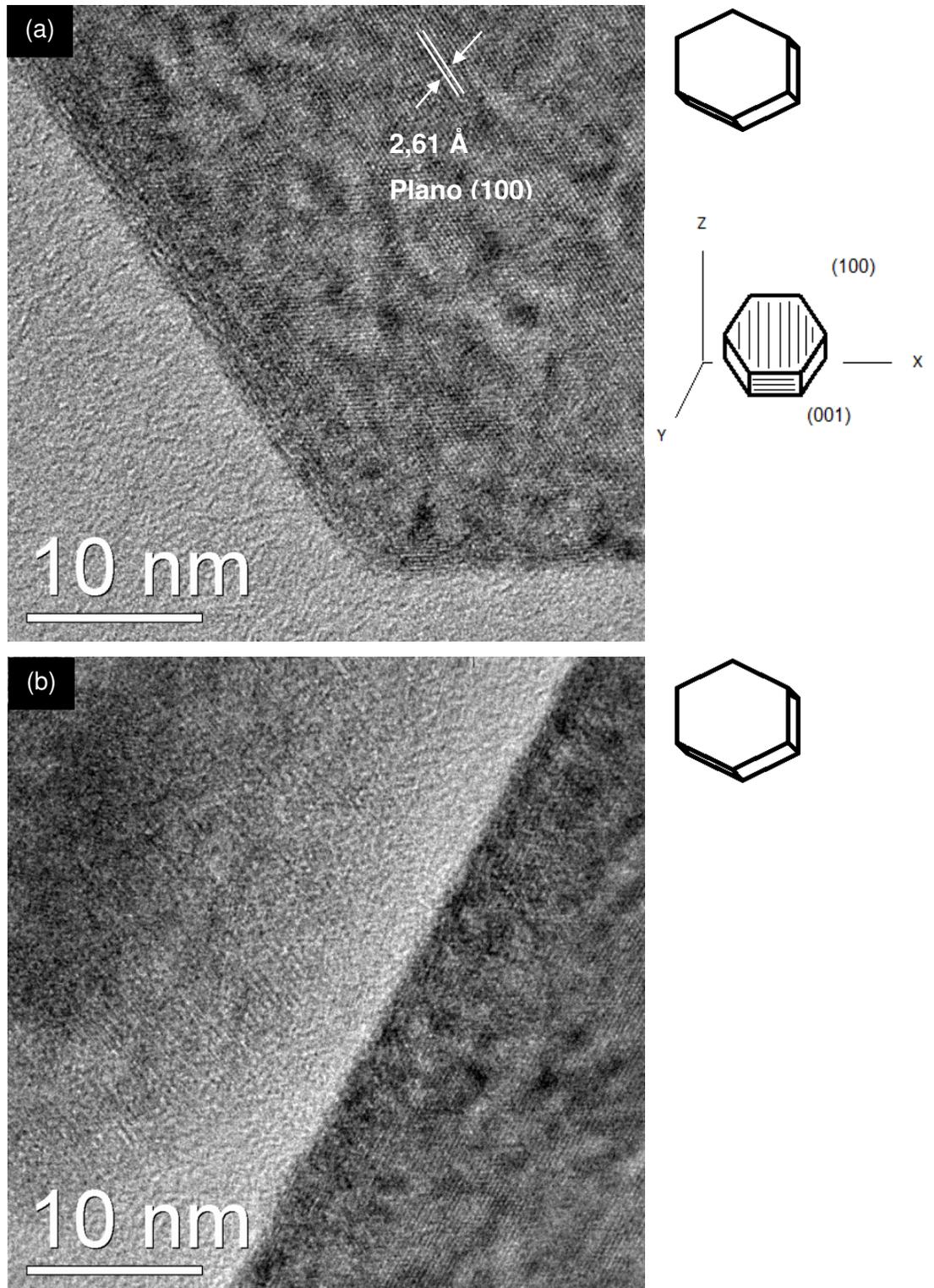


Figura 27. (Parte A) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de NiCl_2 (a-b) vista da superfície de uma placa.

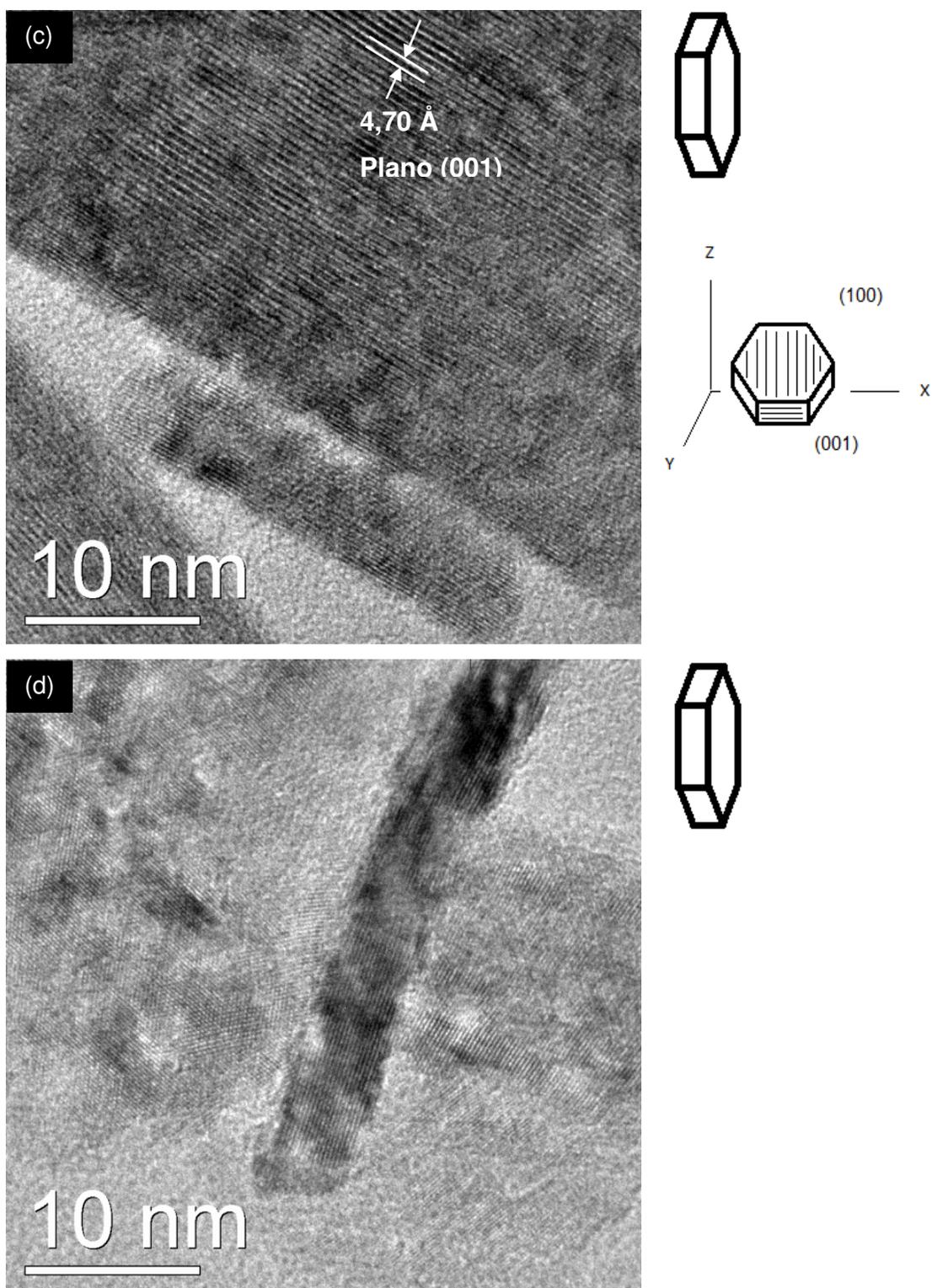


Figura 28. (Parte B) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de NiCl_2 (c-d) vista lateral de uma placa.

Sobre a perspectiva da lateral da placa, sua espessura, a distância interplanar de 4,70 Å é atribuída ao plano (001), como pode ser observado na Figura 28 (c-d).^[74]

A amostra NiC(TEA)±24 foi analisada por termogravimetria (Figura 29).

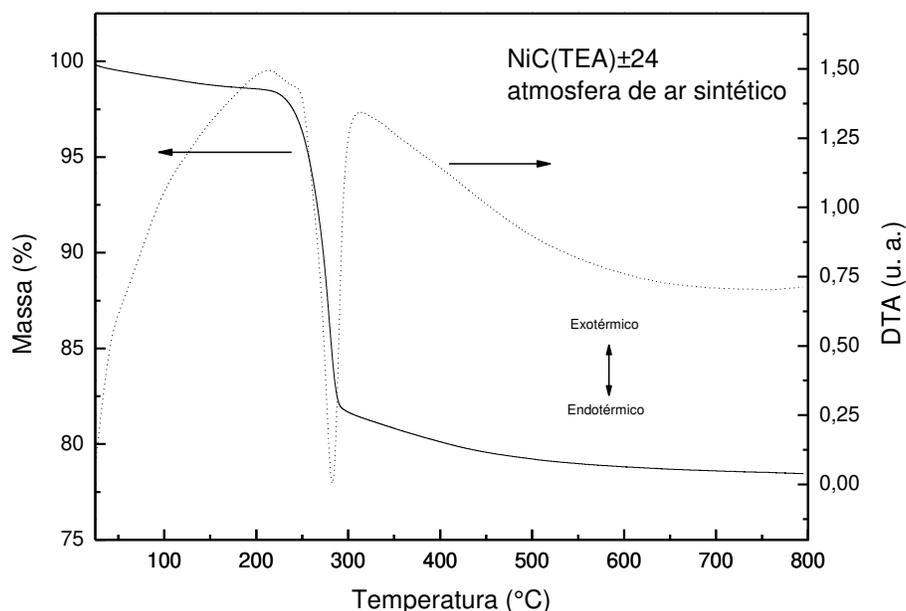


Figura 29. TG em atmosfera de ar sintético da amostra NiC(TEA)±24 preparada via síntese hidrotérmica a partir de NiCl₂.

Observou-se uma perda inicial de 1,7 % em massa referente à eliminação de água adsorvida no material com posterior desidratação do hidróxido e sua conversão ao NiO através de um processo endotérmico com perda de massa total de 21,5 %. A perda experimental real de massa foi de 19,8 %, muito próximo ao valor estequiométrico de 19,4 %, corroborando a obtenção de NiO, conforme mostra a equação.



Como o processo de desidratação do Ni(OH)₂ é endotérmico, o sinal exo no termograma do Co(OH)₂ pode ser atribuído a oxidação do Co²⁺ a Co³⁺, pois não é observado no termograma do Ni(OH)₂.

4.4 COBRE

As amostras de cobre tanto para a síntese com nitrato (N) quanto cloreto (C) apresentaram picos no difratograma de raios X (Figura 30) em $32,4^\circ$; $35,4^\circ$; $38,6^\circ$; $48,6^\circ$; $53,4^\circ$; $58,2^\circ$; $61,3^\circ$; $66,1^\circ$; $67,9^\circ$ 2θ correspondentes ao CuO (JCPDS 48-1548, sistema monoclinico) e picos em $29,5^\circ$; $36,3^\circ$; $42,3^\circ$; $61,3^\circ$ 2θ correspondentes ao Cu₂O (sistema cúbico, JCPDS 65-3288).

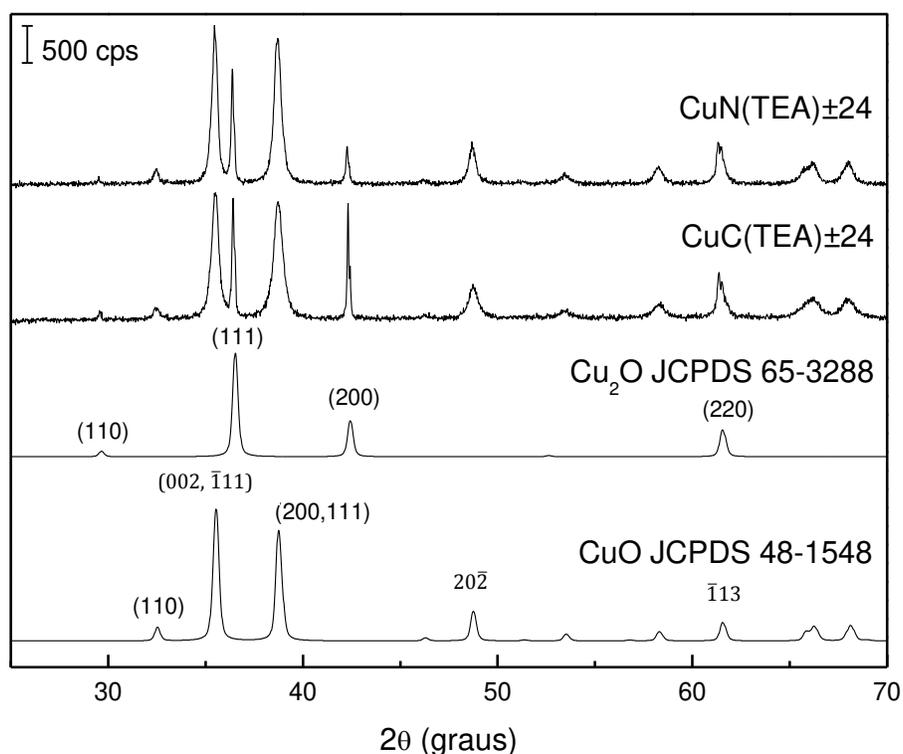


Figura 30. Difratogramas de raios X da amostra CuN(TEA)±24 preparada via síntese hidrotérmica a partir de Cu(NO₃)₂, CuC(TEA)±24 preparada a partir de CuCl₂ e ficha cristalográfica de Cu₂O e CuO.

Os difratogramas de raios X dos produtos sintetizados a partir de cloreto e nitrato possuem o mesmo perfil e consistem na mistura dos dois óxidos de cobre. Entretanto o pico em $42,3^\circ$ 2θ da fase Cu₂O se torna mais estreito e intenso quando o contra-íon é cloreto.

Os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer para CuN(TEA) \pm 24 foram 132 nm (111) e 75 nm (200) referentes a fase Cu₂O e 34 nm (002) e 26 nm (200) para a fase CuO. Os picos relativos ao plano (200) de cada fase não são coincidentes. A amostra CuC(TEA) \pm 24 apresentou cristalitos de 127 nm (111) e 226 nm (200) referentes a fase Cu₂O e 24 nm (002) e 19 nm (200) para a fase CuO. Nota-se que o uso de nitrato ou cloreto tem pouca influência sobre os tamanhos de cristalitos.

O estiramento da ligação Cu-O é identificado através das bandas em 613 cm⁻¹, 511 cm⁻¹ e 425 cm⁻¹ no espectro de FTIR (Figura 31). Observa-se a presença de amina residual com estiramentos em 2926 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ relativo a ligação CH₂.

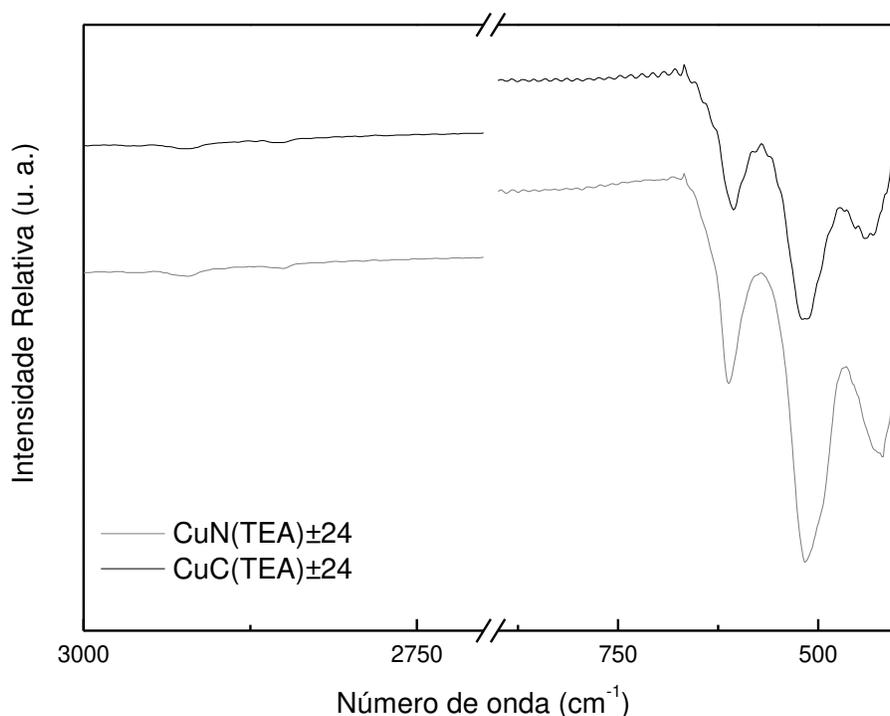


Figura 31. Espectro de FTIR da amostra CuN(TEA) \pm 24 preparada via síntese hidrotérmica a partir de Cu(NO₃)₂ e CuC(TEA) \pm 24 preparada a partir de CuCl₂.

Em relação à morfologia, as imagens de SEM (Figura 32 e Figura 33) apresentaram placas finas, quase retangulares para CuN(TEA) \pm 24, que são maiores e mais finas e mais definidas do que as placas obtidas para CuC(TEA) \pm 24. As estimativas feitas com base na contagem da largura e espessura das placas de cobre deixam a ideia de tamanho mais clara, conforme pode ser observado na Figura 34.

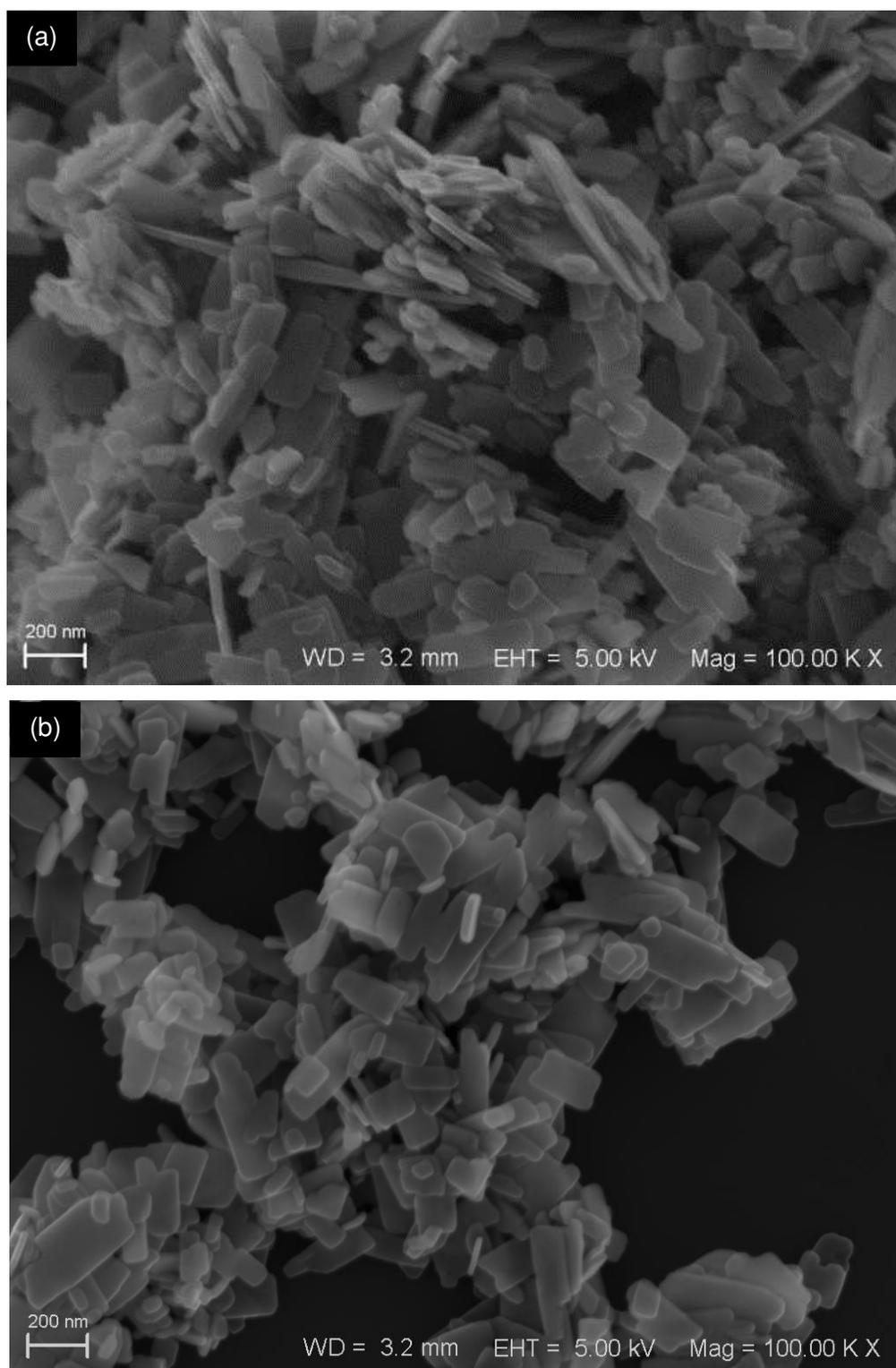


Figura 32. Imagens de SEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{CuN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Cu(NO}_3)_2$.

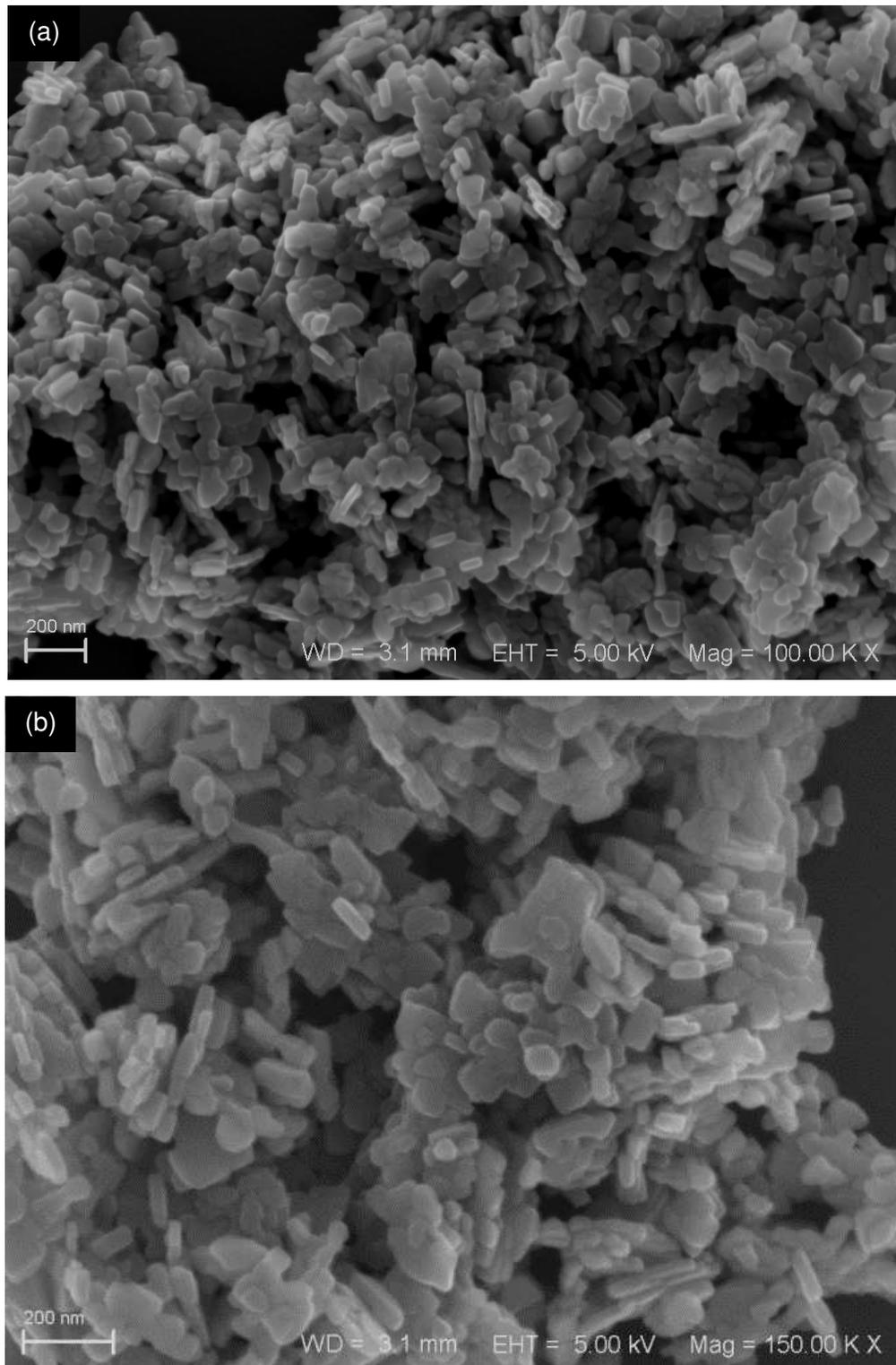


Figura 33. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 100 000x e (b) 150 000x da amostra $\text{CuC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de CuCl_2 .

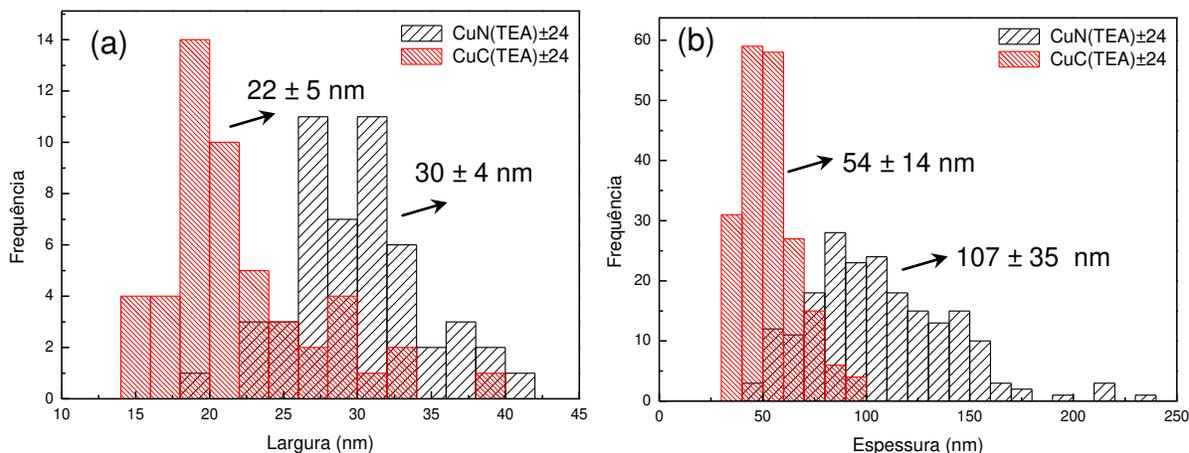


Figura 34. Distribuição (a) da largura de placa com base em 200 contagens e (b) espessura das placas de óxido de cobre com base em 50 contagens.

O uso de Cl^- leva a formação de placas menores com 22 ± 5 nm de largura e cerca de 0,73 vezes menos espessas em relação à amostra sintetizada a partir de NO_3^- , que apresenta espessura de 107 ± 35 nm e largura de 30 ± 4 nm. Entretanto, o uso de nitrato conduz a placas de morfologia mais definida e menos agregada.

Percebe-se que a síntese com cobre não segue a tendência apresentada para níquel e cobalto nos quais o uso do contra-íon Cl^- apresenta morfologia bem definida e menor dispersão de tamanho. Para a síntese com cobre o contra-íon utilizado faz diferença, pois as placas obtidas a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ são mais homogêneas e bem definidas do que as placas obtidas a partir de CuCl_2 . A natureza do metal acaba por ter grande influência sobre estes parâmetros também.

4.5 ZINCO

Os difratogramas de raios X (Figura 35) obtidos para as amostras sintetizadas a partir de NO_3^- e Cl^- apresentaram picos em $31,6^\circ$; $34,4^\circ$; $36,3^\circ$; $47,5^\circ$; $56,5^\circ$; $62,9^\circ$; $66,4^\circ$; $67,9^\circ$; $69,0^\circ$ 2θ atribuídos a ZnO de sistema hexagonal de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451.

Os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer para a amostra ZnN(TEA) \pm 24 foram 39 nm (100), 47 nm (002) e 37 nm (101). A amostra ZnC(TEA) \pm 24 apresentou cristalitos da ordem de 30 nm (100), 47 nm (002) e 29 nm (101). Estes dados sugerem que não há efeito significativo do contra íon sobre o tamanho de cristalito.

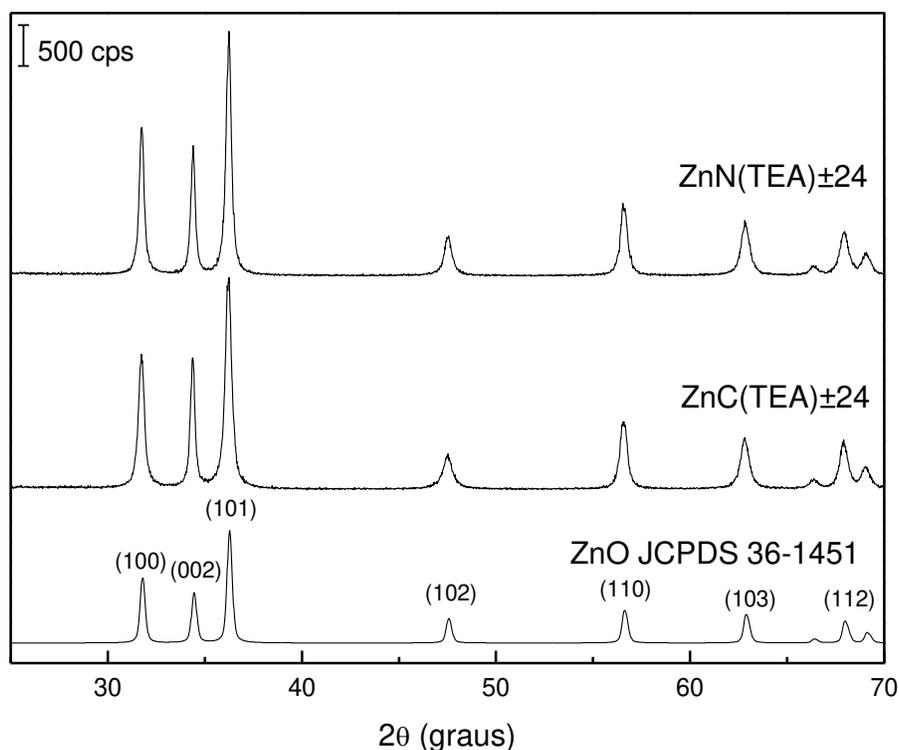


Figura 35. Difratogramas de raios X da amostra ZnN(TEA) \pm 24 preparada via síntese hidrotérmica de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnC(TEA) \pm 24 preparada a partir de ZnCl_2 e ficha cristalográfica de ZnO.

No espectro de FTIR (Figura 36) observaram-se o estiramento da ligação Zn-O em 452 cm^{-1} e amina residual do processo de lavagem identificada através da banda em 2924 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} relativa à ligação CH_2 .

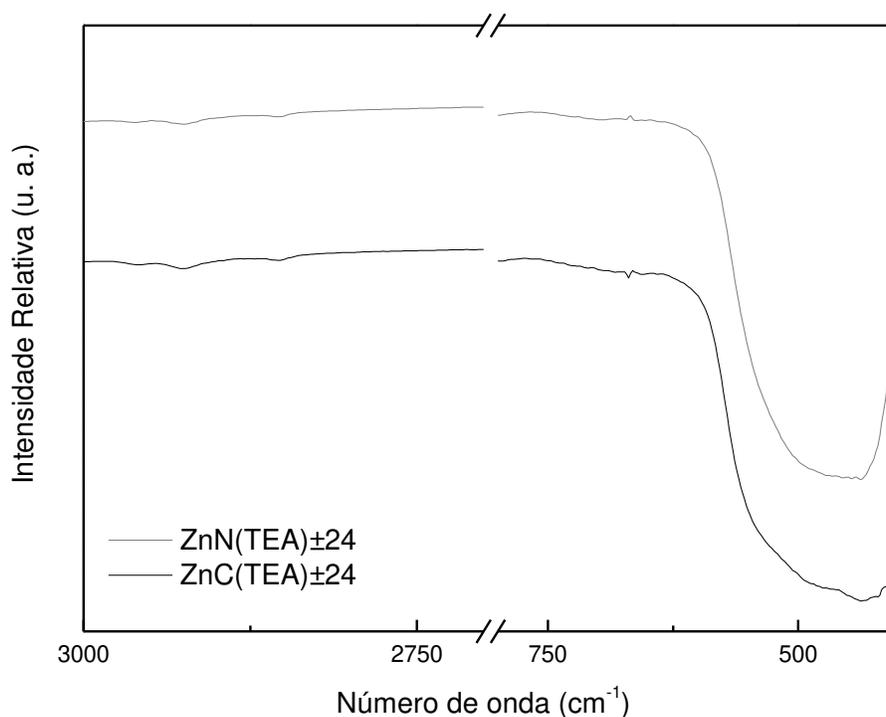


Figura 36. Espectro de FTIR da amostra $\text{ZnN(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de $\text{Zn(NO}_3)_2$ $\text{ZnC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada a partir de ZnCl_2 .

O sólido final é um agregado sem uma morfologia definida tanto para a síntese a partir de $\text{Zn(NO}_3)_2$ quanto para a síntese a partir de ZnCl_2 , conforme mostraram as imagens de SEM (Figura 37 e Figura 38).

Embora o método de síntese aplicado tenha sido o mesmo, não é possível, a princípio, atribuir a não definição de uma morfologia específica somente aos parâmetros estudados. Uma vez que apenas os contra-íons utilizados foram diferentes seria necessário variar outros parâmetros como temperatura e maior tempo de reação para só assim concluir sobre a morfologia.

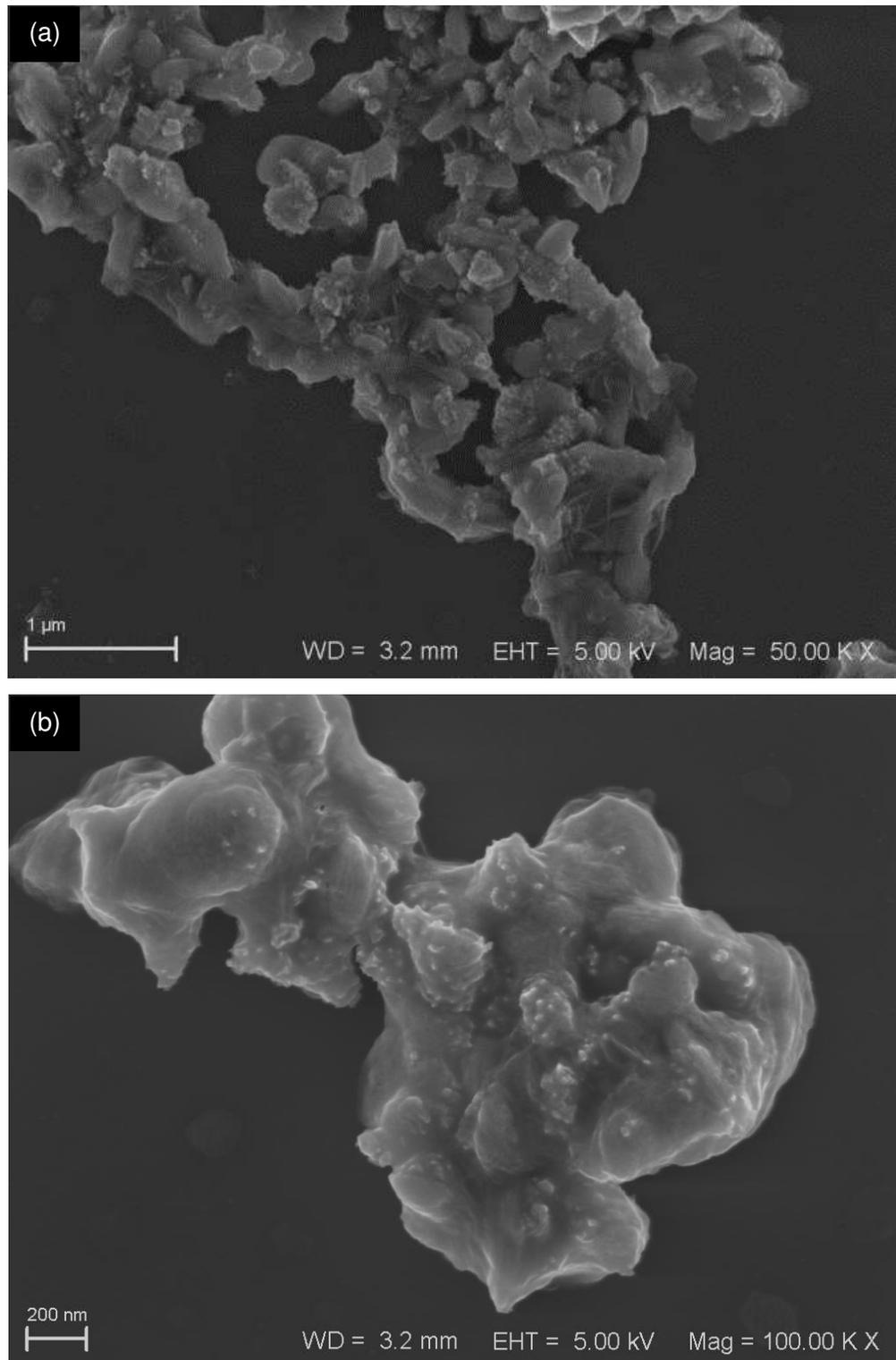


Figura 37. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 100 000x da amostra ZnN(TEA) \pm 24 preparada via síntese hidrotérmica a partir de Zn(NO₃)₂.

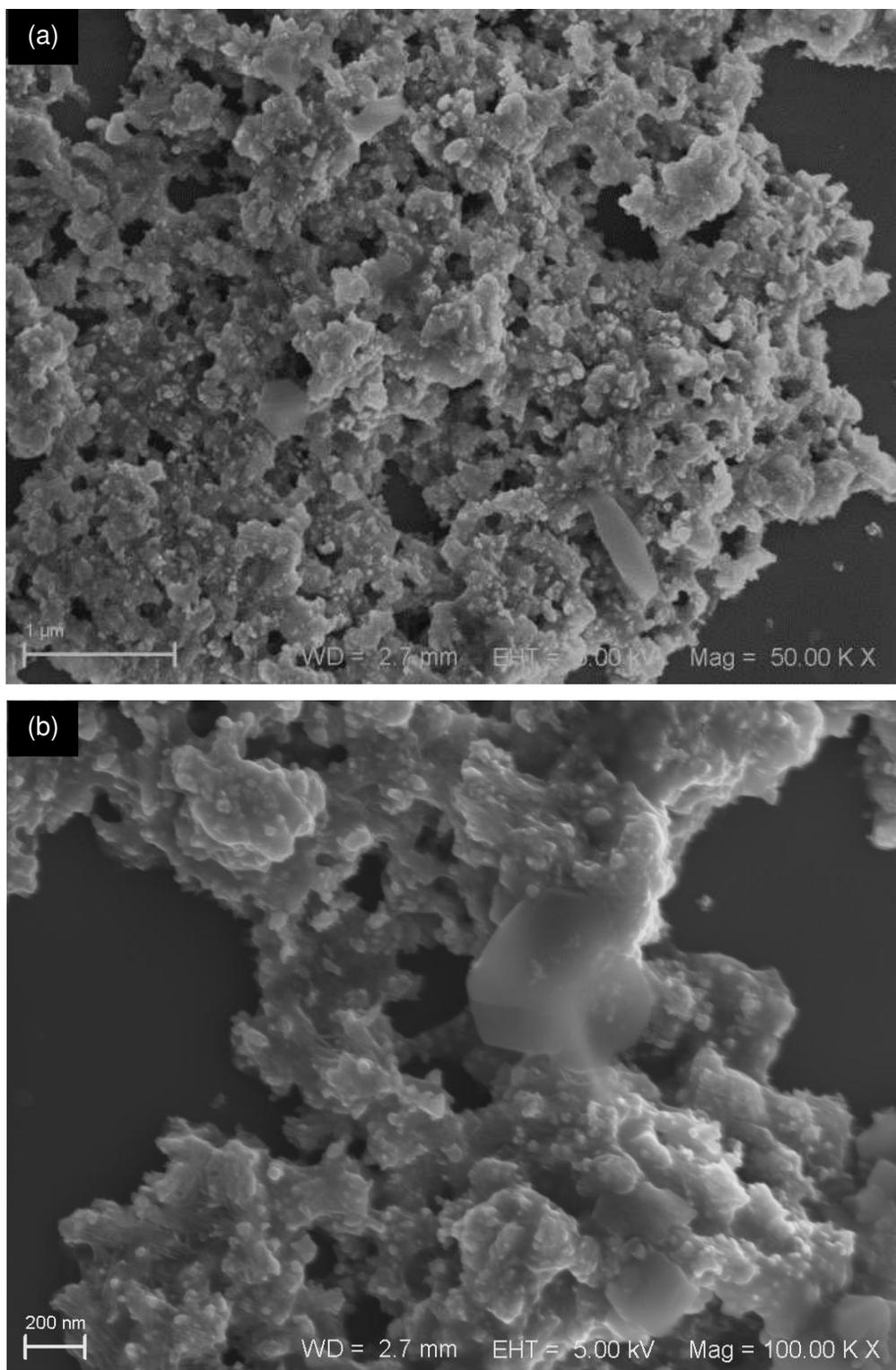


Figura 38. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 100 000x da amostra $\text{ZnC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de ZnCl_2 .

4.6 ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS BINÁRIOS

4.6.1 Cobalto e Níquel

Considerando a possibilidade de formação de solução sólida entre níquel e cobalto, realizou-se o processo de síntese com a mistura dos cloretos de níquel e cobalto com proporção molar (Co/Ni) de 1:1 $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ e de 2:1 $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$, esta última correspondente a composição da ferrita NiCo_2O_4 . De acordo com as regras de Hume-Rothery, a formação de solução sólida entre hidróxido de cobalto e hidróxido de níquel é favorecida, pois cobalto e níquel podem apresentar mesmo estado de oxidação (II), possuem raio iônico próximo ($\text{Co}^{2+} = 0,65 \text{ pm}$ e $\text{Ni}^{2+} = 0,69 \text{ pm}$)^[64,65], apresentam o mesmo tipo de sistema cristalino, quando hidróxidos (são isomórficos) e pouca diferença de eletronegatividade.

Os difratogramas de raios X (Figura 39) das soluções sólidas apresentam picos em $19,2^\circ$; $32,8^\circ$; $38,2^\circ$; $51,7^\circ$; $58,6^\circ$ e $62,1^\circ$ 2θ em posições intermediárias aos picos dos produtos $\text{CoC}(\text{TEA})\pm 24$ e $\text{NiC}(\text{TEA})\pm 24$. Na Figura 39 foi feito um destaque sobre o plano (101), o qual apresenta um deslocamento do pico conforme se varia a proporção de cobalto em relação a níquel. Aplicou-se a Lei de Bragg sobre este pico para calcular a distância interplanar das amostras individuais e das soluções sólidas. Os valores para os compostos individuais foram $2,374$ e $2,338 \text{ \AA}$ para $\text{CoC}(\text{TEA})\pm 24$ e $\text{NiC}(\text{TEA})\pm 24$, respectivamente. A mistura 1:1 (Co/Ni) apresentou uma distância interplanar de $2,356 \text{ \AA}$, que corresponde exatamente à média das distâncias calculadas para os hidróxidos individuais. Da mesma maneira a mistura 2:1 (Co/Ni) apresenta uma distância interplanar de $2,362 \text{ \AA}$, que corresponde à média ponderada dos valores de distância dos hidróxidos individuais. Em consequência, os resultados corroboram a formação de solução sólida com proporções iguais de níquel e cobalto para a mistura 1:1 (Co/Ni) e maior proporção de cobalto na mistura 2:1 (Co/Ni).

Na Figura 40 estão representados os difratogramas de raios X obtidos na linha D12A-XRD1, do LNLS, com $\lambda = 1,77\text{\AA}$, no qual é possível observar claramente a posição intermediária dos picos da mistura 1:1 além das intensidades de cada fase.

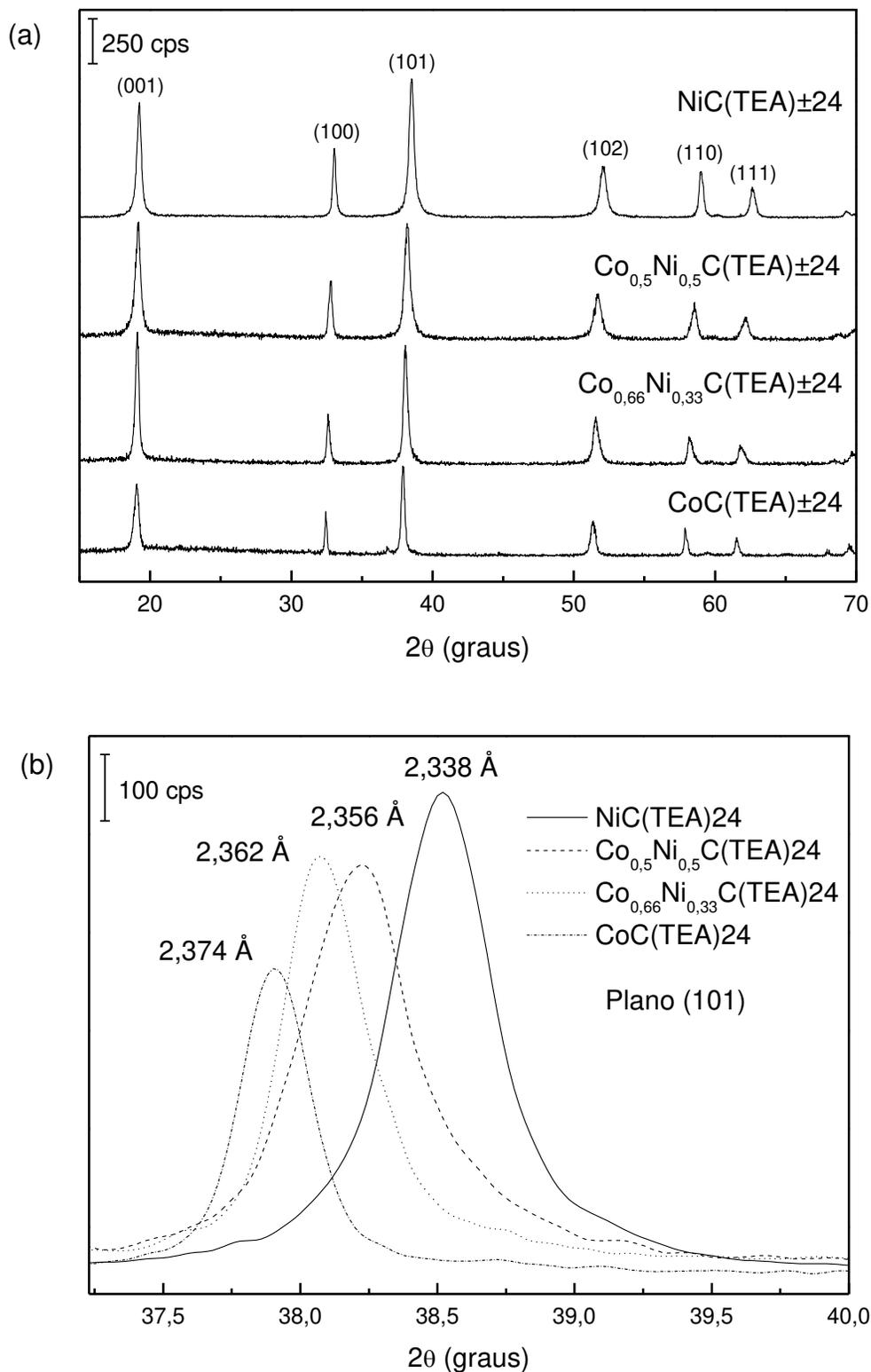


Figura 39. Difratoograma de raios X das amostras preparadas via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 : $\text{CoC(TEA)}\pm 24$, NiCl_2 : $\text{NiC(TEA)}\pm 24$ e mistura de CoCl_2 e NiCl_2 nas proporções: 1:1, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C(TEA)}\pm 24$, e 2:1, $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C(TEA)}\pm 24$. (b) Detalhe do plano (101).

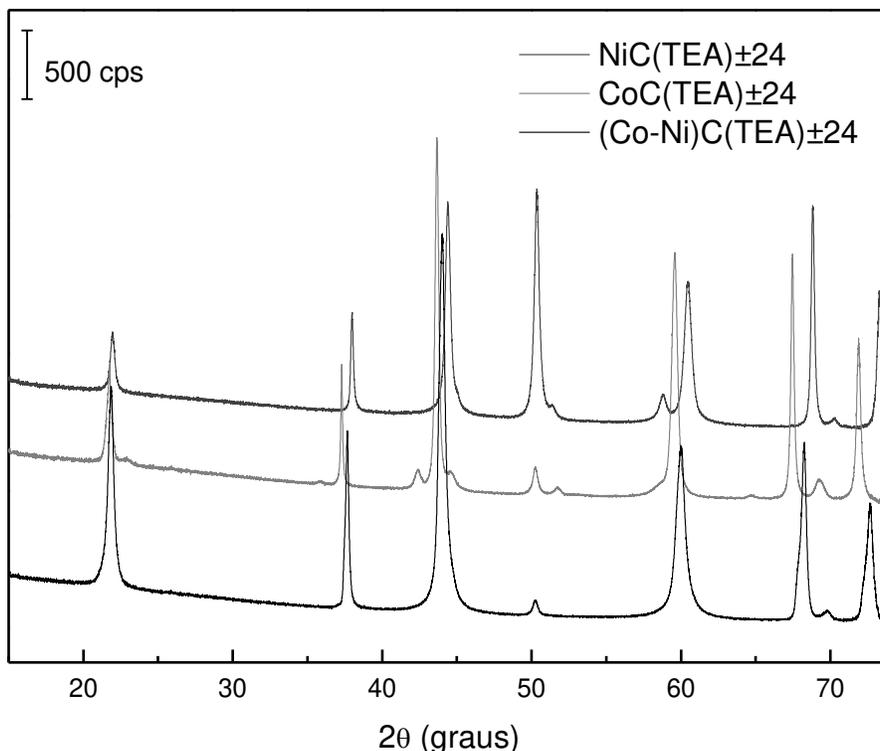


Figura 40. Difractogramas de raios X das amostras preparadas via síntese hidrotérmica a partir de cloretos de cobalto: $\text{CoC(TEA)}_{\pm 24}$, níquel: $\text{NiC(TEA)}_{\pm 24}$ e mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção: 1:1, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C(TEA)}_{\pm 24}$, obtidas na linha D12A-XRD1 do LNLS com $\lambda = 1,77 \text{ \AA}$

Os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer com base na Figura 39 foram 24 nm (001), 22 nm (101) e 42 nm (100) para $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C(TEA)}_{\pm 24}$ e 38 nm (001), 34 nm (101) e 51 nm (100) para $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C(TEA)}_{\pm 24}$. Os tamanhos de cristalitos da mistura 2:1 (Co/Ni) são ligeiramente maiores do que os tamanhos obtidos para a amostra 1:1 (Co/Ni), sugerindo que a maior quantidade de íons cobalto sejam responsáveis por este aumento. Haja visto que os tamanhos calculados para Co^{2+} individual foram maiores do que para Ni^{2+} individual.

No espectro de FTIR (Figura 41) observam-se os estiramentos em 512 cm^{-1} e 445 cm^{-1} da ligação M-O, para $M = \text{Ni}$ ou Co , e a banda estreita relativa a grupos O-H livres na estrutura, característica da formação de hidróxidos em 3636 cm^{-1} .

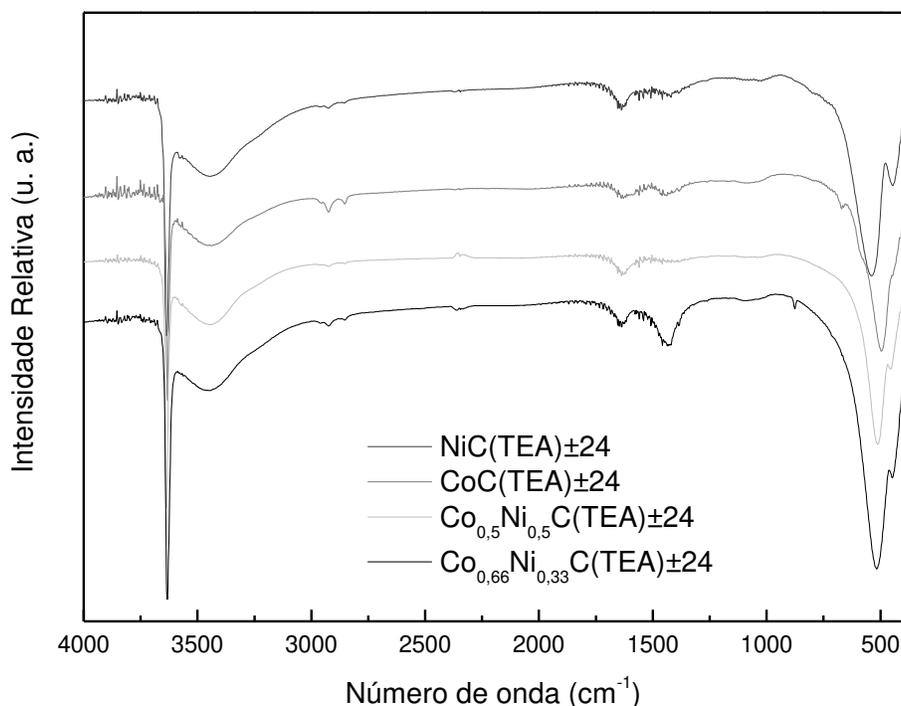


Figura 41. Espectros de FTIR das amostras preparadas via síntese hidrotérmica a partir de CoCl_2 : $\text{CoC(TEA)}\pm 24$, NiCl_2 : $\text{NiC(TEA)}\pm 24$ e mistura de CoCl_2 e NiCl_2 nas proporções: 1:1, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C(TEA)}\pm 24$, e 2:1, $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C(TEA)}\pm 24$.

Quanto à morfologia, tanto a amostra $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C(TEA)}\pm 24$ quanto a amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C(TEA)}\pm 24$ apresentam placas hexagonais irregulares com arestas de tamanhos diferentes como pode ser visto na Figura 42 e Figura 43. Essa irregularidade nas placas pode estar diretamente relacionada com dois fatores principais: o processo de dissolução/recristalização (*envelhecimento*) das partículas em conjunto com o fator produto de solubilidade de cada espécie e o processo de difusão dos íons em solução. O produto de solubilidade do Ni(OH)_2 é de $5,48 \times 10^{-16}$, cerca de 10 vezes menor do que o produto de solubilidade do Co(OH)_2 de $5,92 \times 10^{-15}$ [75]. No decorrer da síntese, como o Co(OH)_2 apresenta maior K_{ps} ele é mais solúvel, sofre o processo de *ripening* mais acelerado. Cineticamente os dois íons possuem difusão próxima, possibilitando uma boa distribuição destes íons por toda a rede. A difusão de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ destes íons em água [75] é de $0,98 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Ni^{2+} e $1,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Co^{2+} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

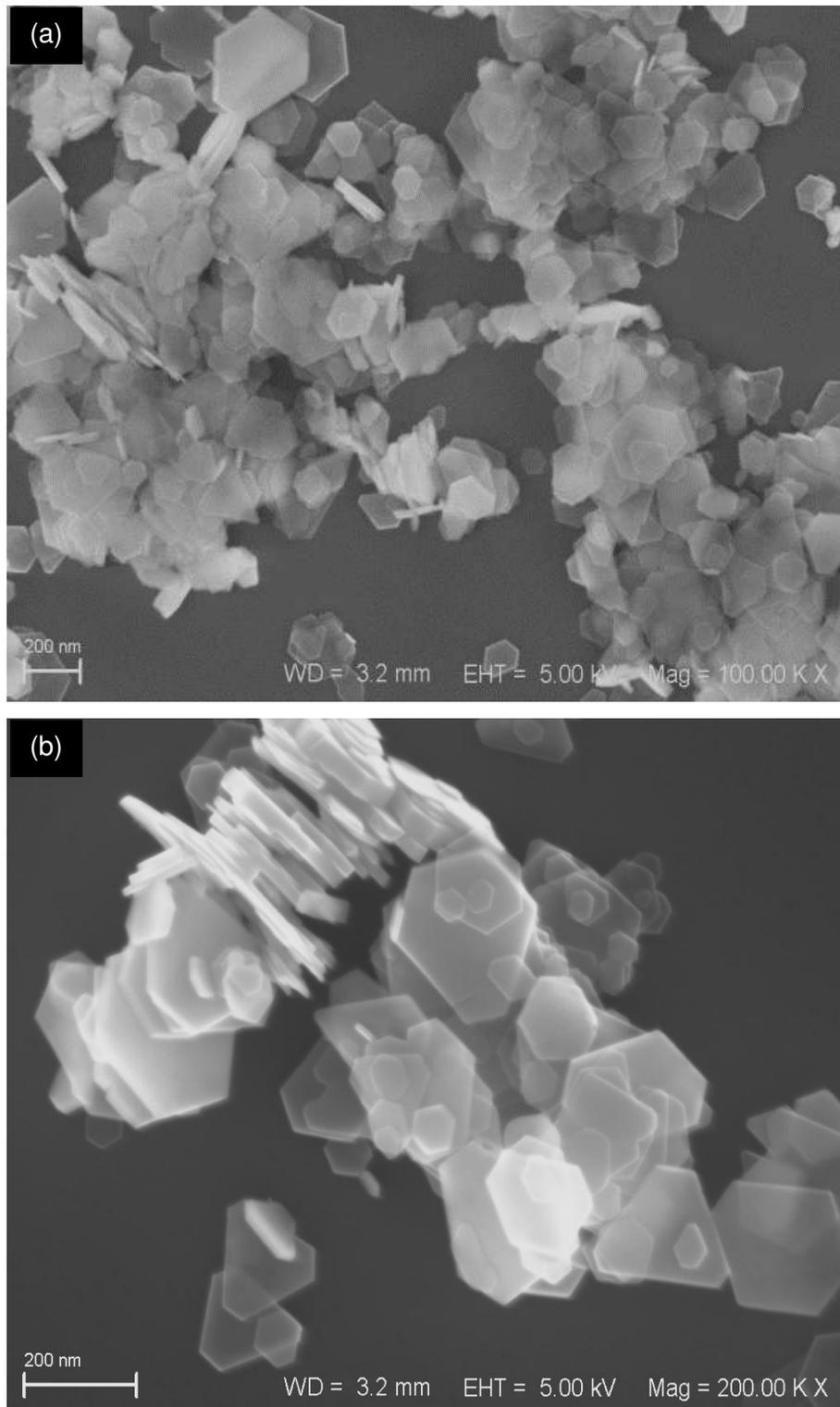


Figura 42. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 100 000x e (b) 200 000x da amostra $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 1:1.

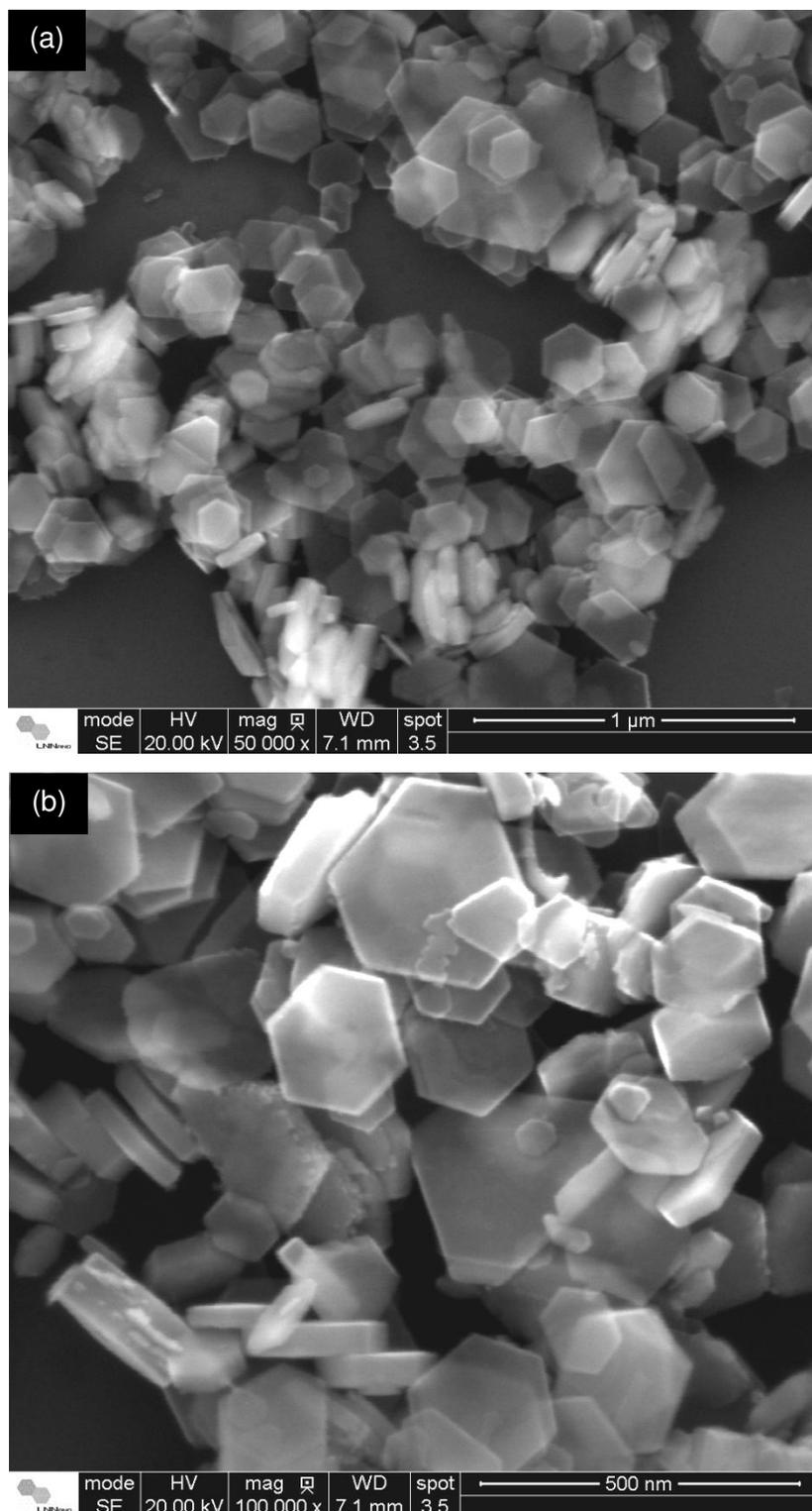


Figura 43. Imagens de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 100 000x da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 2:1.

O Ni^{2+} possui ainda um raio iônico ligeiramente menor do que Co^{2+} , sendo o Co^{2+} mais lábil, podendo gerar regiões nas quais há uma distribuição desigual destes íons na rede, o que favorece a formação de placas com tamanho de aresta irregular.

Considerando os resultados obtidos para os hidróxidos individuais, placas menores são formadas para $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que são maiores para $\text{Co}(\text{OH})_2$, de modo que a mistura pode apresentar irregularidades de tamanho.

As placas hexagonais obtidas a partir da mistura 1:1 (Co/Ni) apresentam distância média entre vértices opostos de 176 ± 78 nm e uma dispersão maior de tamanho em relação a mistura 2:1, que apresentou uma distância média entre vértices de 198 ± 49 nm. Esta distância é ligeiramente maior em consequência da maior quantidade de cobalto na mistura 2:1 (Co/Ni), conforme mostra a Figura 44. As espessuras de 30 ± 7 nm e 33 ± 6 nm, para as misturas 1:1 e 2:1 (Co/Ni), respectivamente, não apresentam variação significativa.

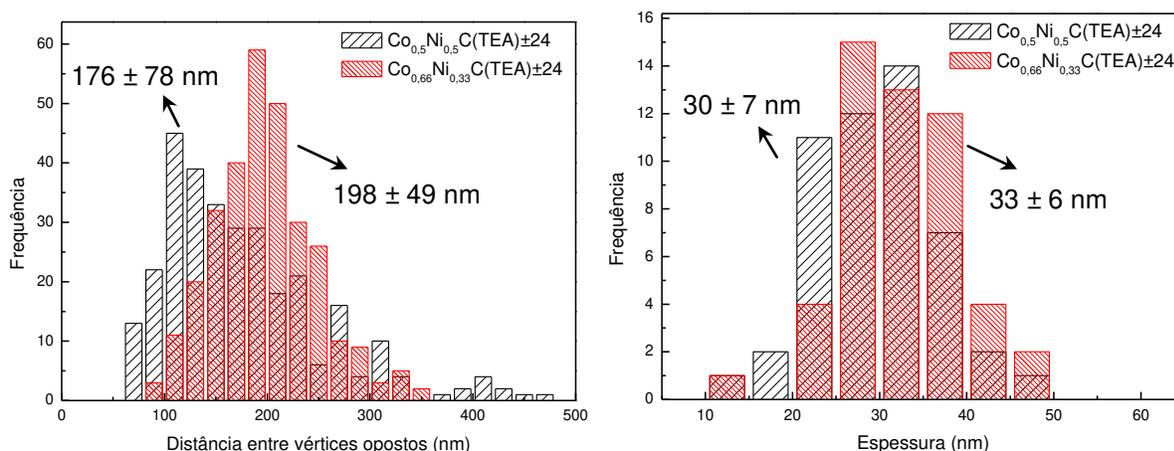


Figura 44. Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 300 contagens e (b) espessura com base em 50 contagens das placas de $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ e $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$.

As placas hexagonais apresentam alta cristalinidade como mostra o ordenamento de planos cristalográficos nas imagens de HRTEM (Figura 45 e Figura 46). Há uma orientação preferencial nos planos de superfície com distância interplanar de $4,70 \text{ \AA}$ relacionado ao plano (001). A vista da lateral da placa hexagonal apresenta planos cujas distâncias correspondem a $3,01 \text{ \AA}$ e permitem indexar o plano (100).

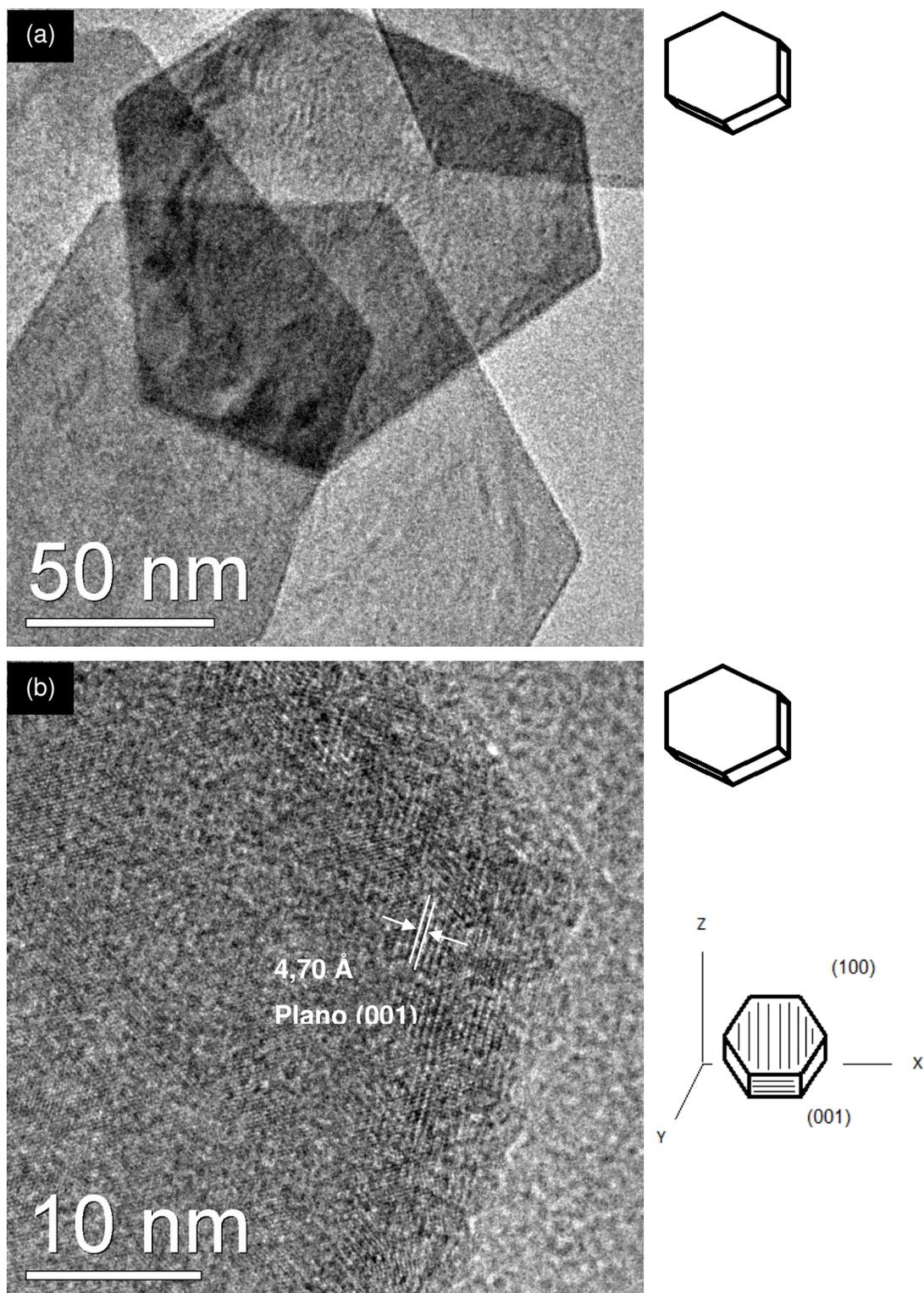


Figura 45. (Parte A) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 2:1. (a-b) vista da superfície de uma placa.

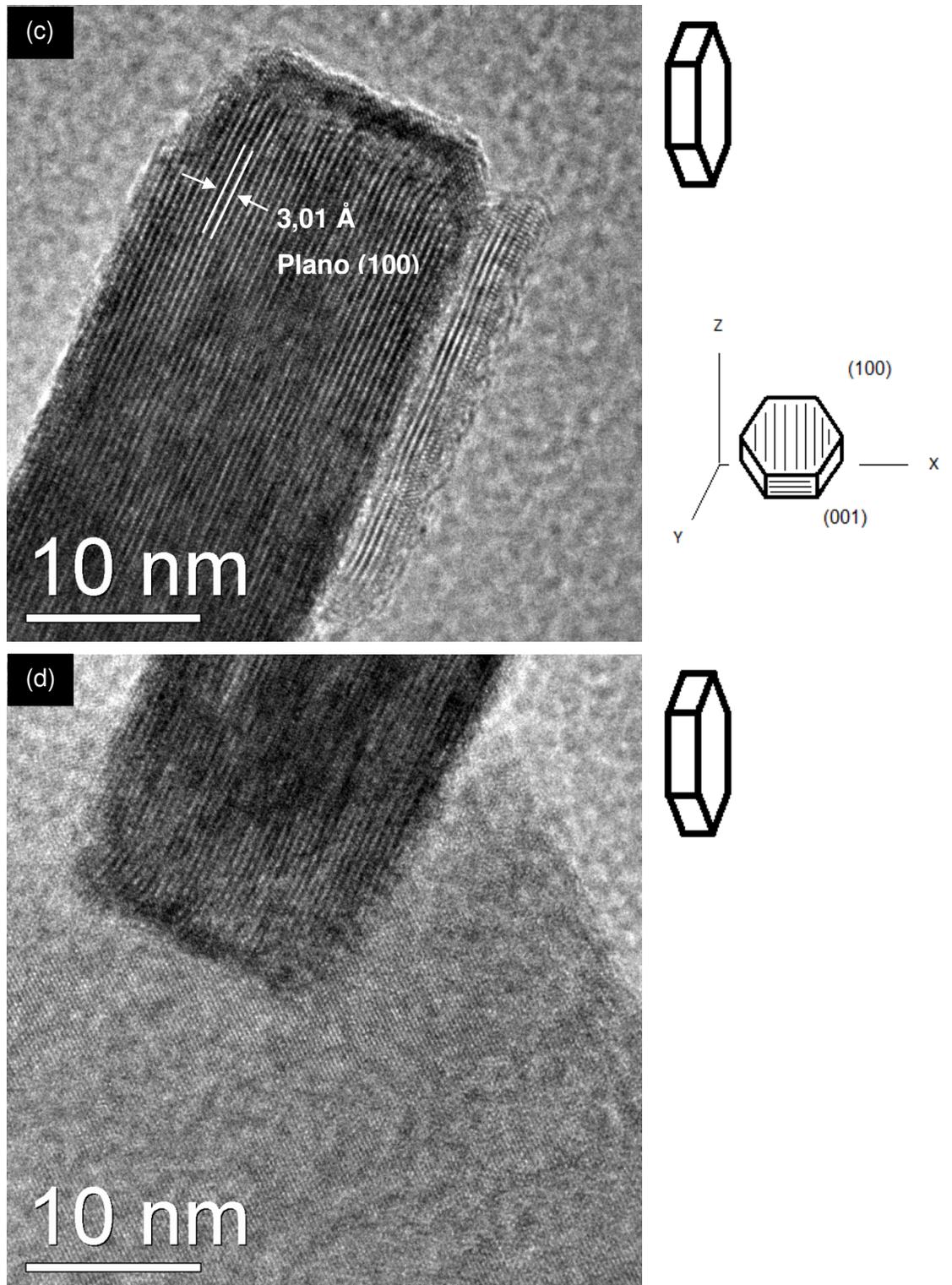


Figura 46. (Parte B) Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica partir de mistura dos cloretos de Co e Ni na proporção 2:1. (c e d) com perspectiva lateral de uma placa.

Observa-se que a distância interplanar sobre a lateral da placa é intermediária as distâncias obtidas para os hidróxidos individuais.

Com o objetivo de avaliar qual seria o melhor tratamento térmico da amostra para se obter o óxido misto e observar se há preservação da morfologia de nanoplacas efetuou-se termogravimetria (Figura 47). As misturas 1:1 e 2:1 (Co/Ni) foram tratadas em atmosfera de ar estático e nitrogênio até 1000 °C.

O resultado esperado do tratamento térmico é uma reação topotática representada nas equações seguintes:

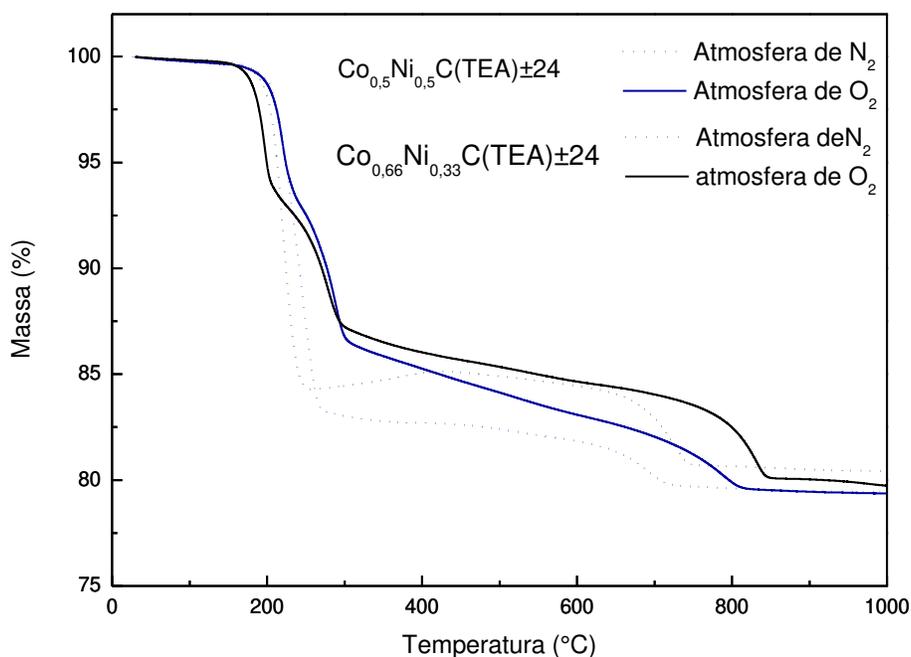


Figura 47. TG das misturas 1:1, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$, e 2:1, $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$, dos cloretos de Co e Ni tratados sob atmosfera de O_2 ou N_2 .

Para a amostra $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$, observa-se em atmosfera de ar sintético a conversão do hidróxido a NiCo_2O_4 na faixa de temperatura de 226-293 °C

com uma variação em massa de 13,1 %. A inclinação da curva no TG sugere uma perda de massa contínua até 706 °C, ponto em que se inicia a redução de Co^{3+} a Co^{2+} cujo término ocorre em 810 °C com perda de massa total de 20,6 % correspondente a formação de CoO e NiO numa composição $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$. Apesar deste último evento não ser apresentado no TG do $\text{Co}(\text{OH})_2$, pois o tratamento foi feito até 800 °C, é reportado na literatura [75] que após a oxidação de Co^{2+} a Co^{3+} na faixa de 160-250 °C, a espécie Co^{3+} sofre redução em torno de 900 °C para formar CoO . Sendo assim o produto MO onde M = Ni e Co pode ser formado. Em atmosfera inerte a oxidação ocorre com perda de massa de 16,8 % entre 212-261 °C para a formação de NiCo_2O_4 . Entre 624-722 °C ocorre redução do cobalto com perda de massa total de 20,6 % e é obtido o óxido $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$. É interessante notar que tanto o início da curva quanto o final são coincidentes para as duas atmosferas aplicadas.

Para a amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ o comportamento é semelhante, no entanto a fase NiCo_2O_4 consome todo níquel presente e o NiO não é formado, o que justifica o perfil menos inclinado do TG entre as amostras 1:1 e 2:1 (Co/Ni). Em atmosfera de ar sintético, a formação da cobaltita ocorre em 291 °C com perda de massa de 12,6 %, sua conversão a $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{O}$ ocorre entre 754-845 °C com perda de massa total de 20,0 %. Em atmosfera de N_2 a formação de NiCo_2O_4 ocorre entre 161-247 °C com perda de massa de 15,6 % e em 666-747 °C obtêm $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{O}$ com perda total de massa de 19,3 %.

Com o objetivo de se obter a fase NiCo_2O_4 , a amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ foi tratada sob atmosfera de nitrogênio e ar estático em forno tubular à 350 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Esta temperatura foi determinada através da TG na Figura 47.

Os dois produtos tratados foram analisados por XRD conforme pode ser visto na Figura 48. Observou-se a presença da fase NiCo_2O_4 para o tratamento na atmosfera de ar estático e na atmosfera de N_2 conforme mostram os picos do padrão de NiCo_2O_4 (JCPDS 73-1702) em 18,9°; 31,1°; 36,6°; 38,3°; 44,6°; 55,4°; 59,1°; 64,9° 2 θ . No entanto, o tratamento em atmosfera de N_2 forma também uma fase referente à presença de NiO conforme mostram os picos em 43,2° e 62,9° 2 θ do padrão de NiO (JCPDS 47-1049) na Figura 48.

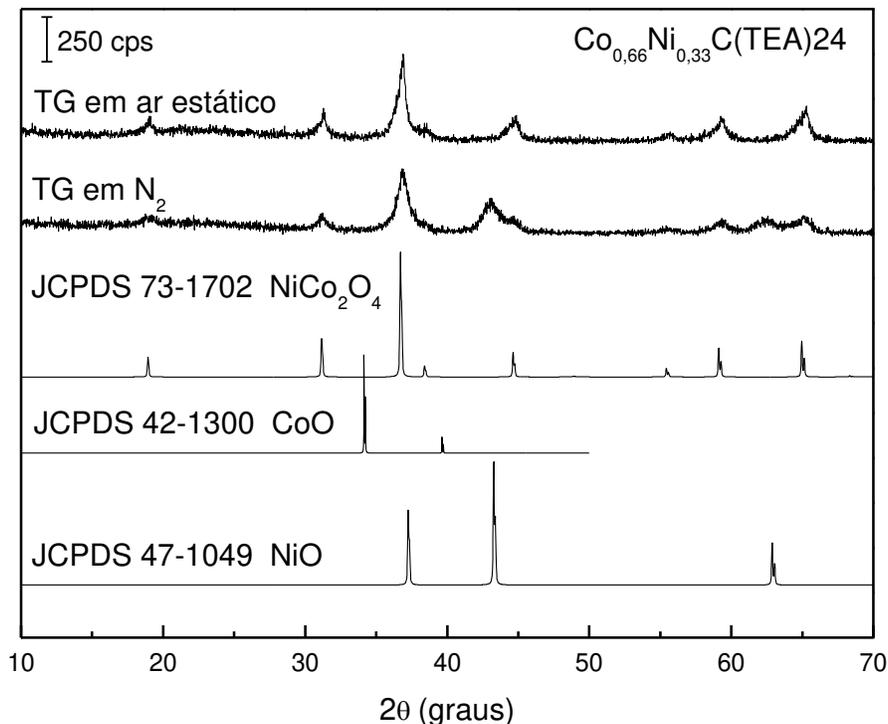


Figura 48. Difração de raios X da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C(TEA)}_{\pm 24}$ após tratamento térmico sob atmosfera de N_2 ou ar estático.

Na Figura 49 e Figura 50 são apresentadas as imagens de SEM e HRTEM da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C(TEA)}_{\pm 24}$ tratada sob atmosfera de ar estático na Figura 51 e Figura 52 são apresentadas as imagens de SEM e HRTEM da mesma amostra tratada sob atmosfera de N_2 , respectivamente. Observa-se que a morfologia de placas hexagonais é preservada mesmo após o tratamento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ em ambas as atmosferas. Entretanto, quando se utiliza ar estático algumas placas apresentam a formação de uma região interna circular. Este comportamento fica mais evidente nas imagens de HRTEM (Figura 50 e Figura 52) e está presente também nas placas hexagonais tratadas com nitrogênio. A estrutura externa da placa é preservada como se fosse uma casca e internamente surgem outras placas hexagonais.

As dimensões de distância entre vértices opostos e espessura das placas foram estimadas e estão representadas na Figura 53.

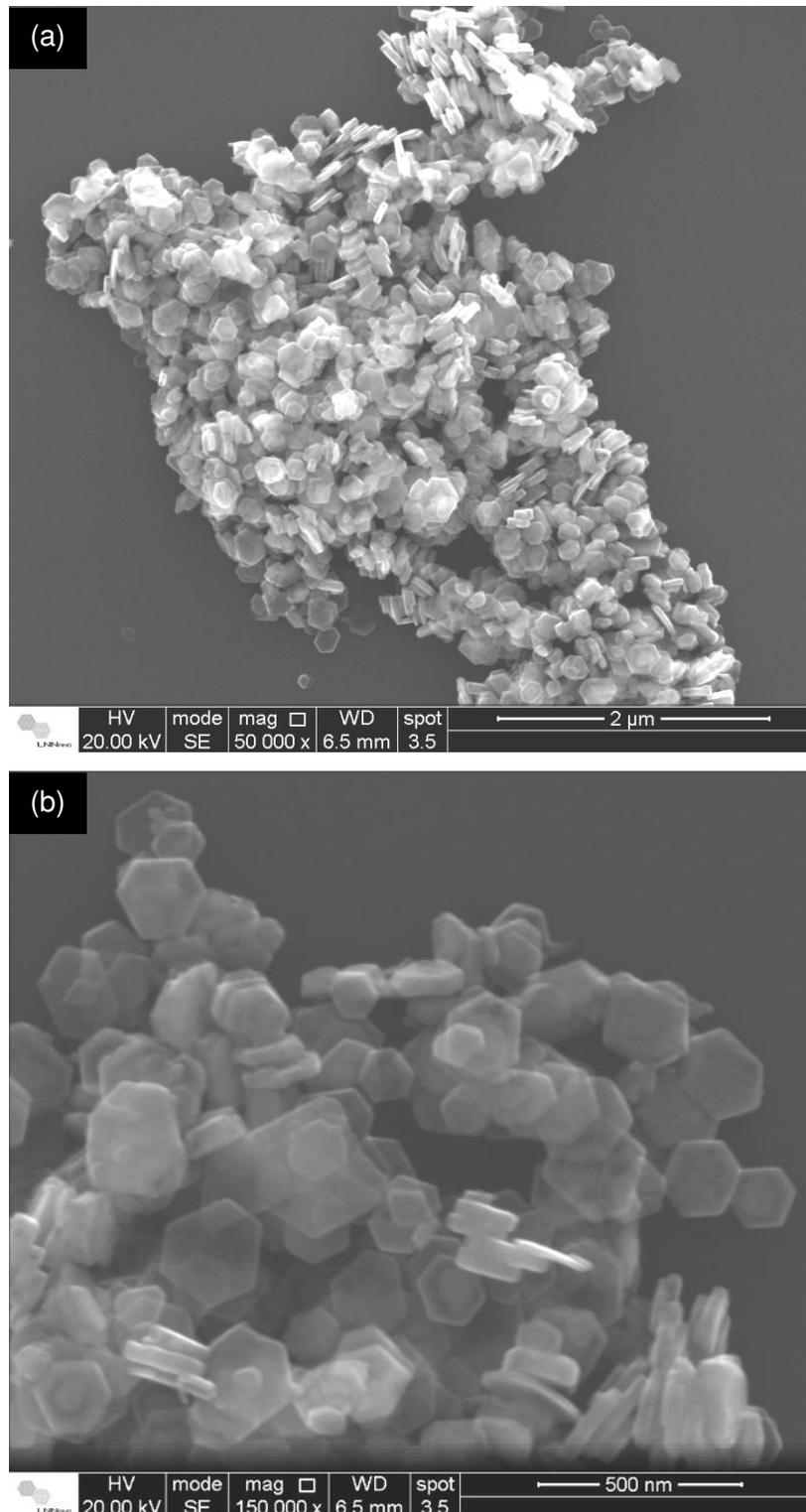


Figura 49. Imagem de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 150 000x da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratada térmicamente a 350 °C sob atmosfera de ar estático.

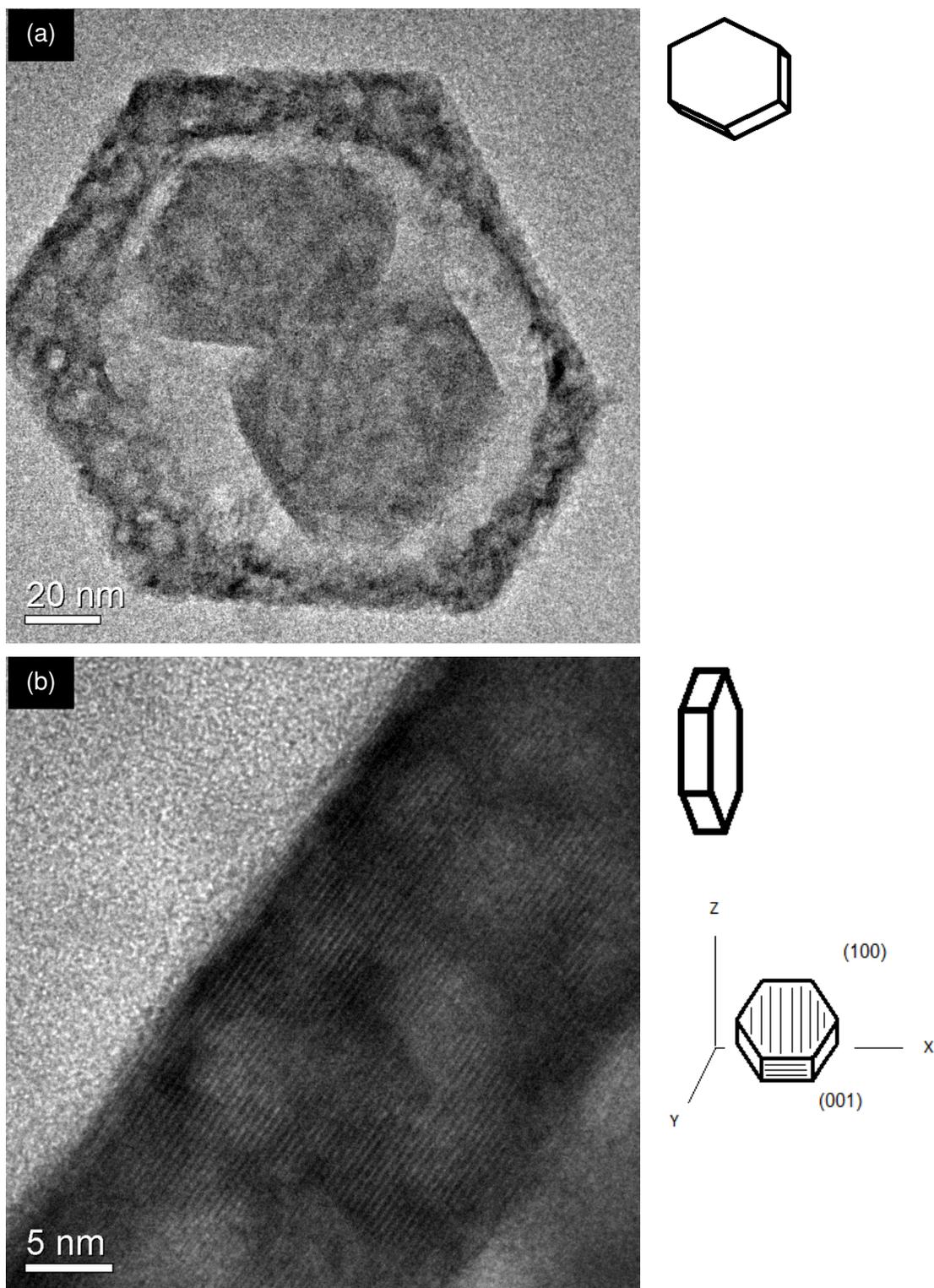


Figura 50. Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ preparada via síntese hidrotérmica e tratada sob atmosfera de ar estático, (a) superfície e (b) lateral de uma placa.

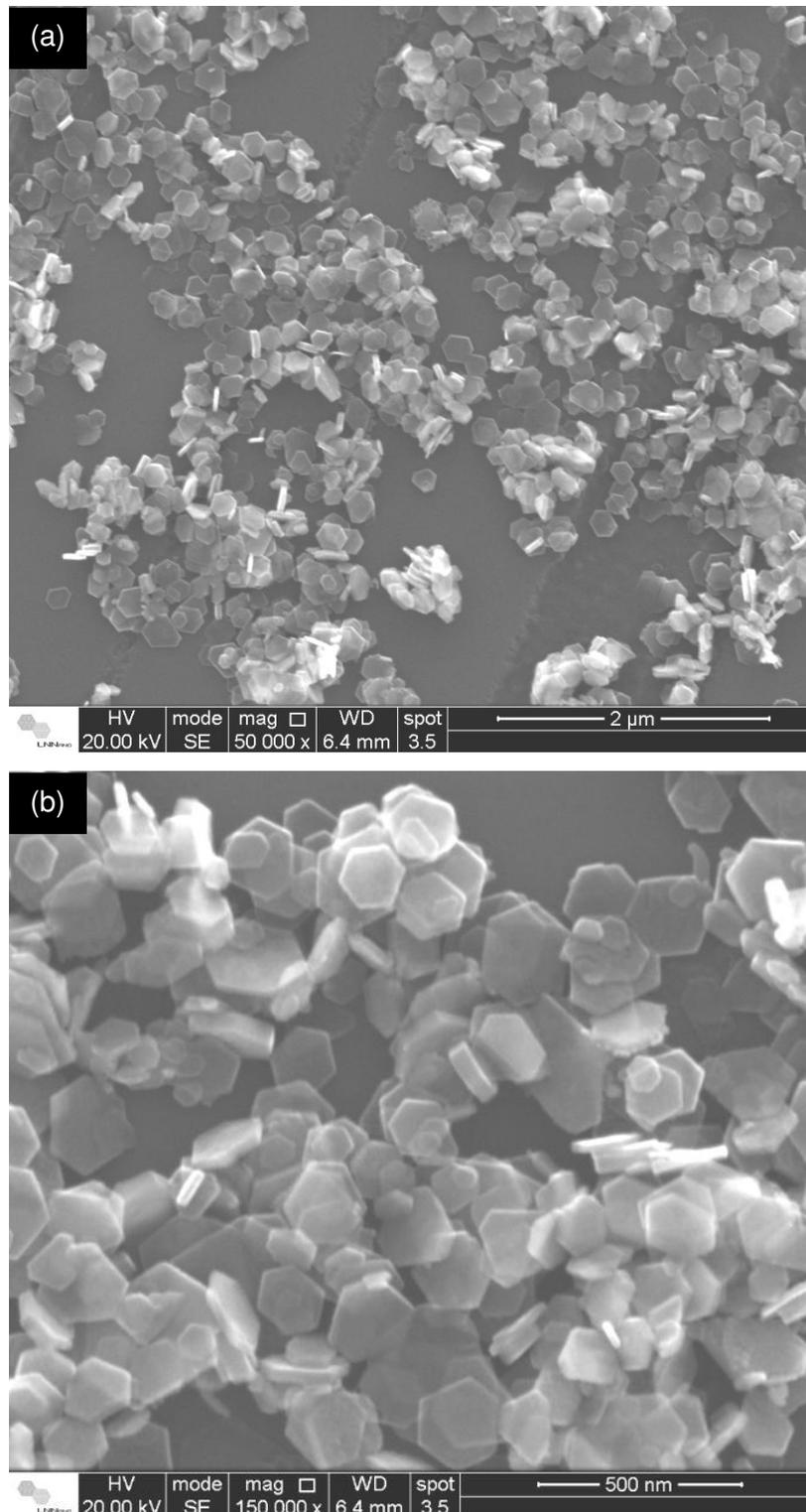


Figura 51. Imagem de SEM com diferentes aumentos (a) 50 000x e (b) 150 000x da amostra $\text{Co}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratada termicamente a 350°C sob atmosfera de N_2 .

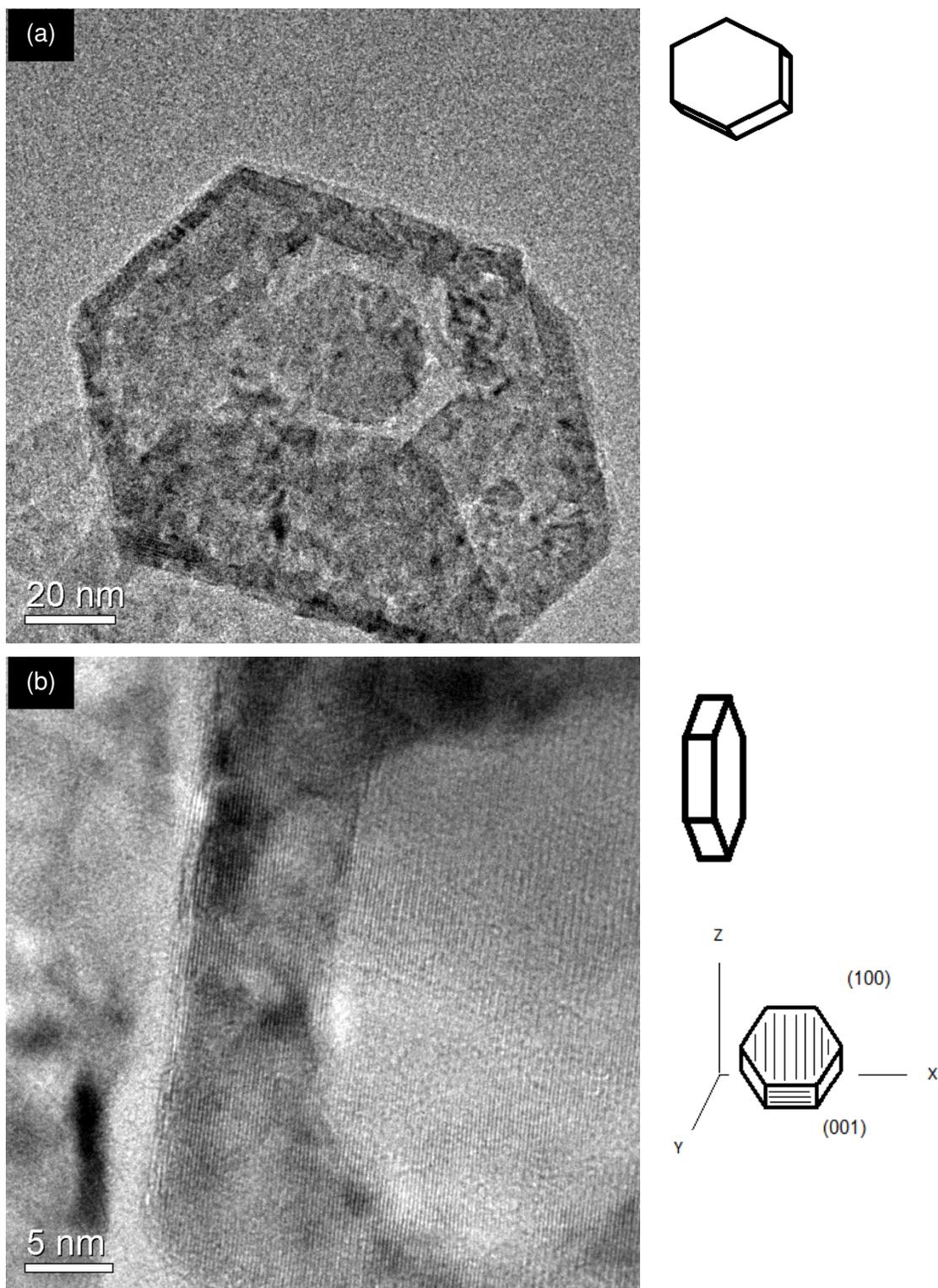


Figura 52. Imagens de HRTEM com diferentes perspectivas da amostra $\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,66}\text{C}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica e tratada sob atmosfera de nitrogênio. (a) superfície e (b) lateral de uma placa.

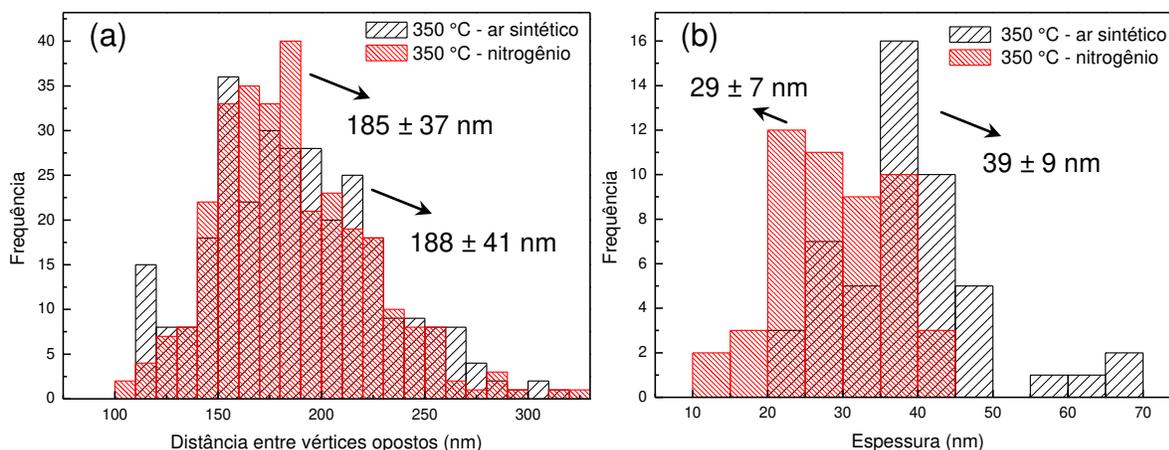


Figura 53. Distribuição (a) da distância entre vértices opostos com base em 300 contagens e (b) espessura com base em 50 contagens das placas de $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratada a 350 °C sob atmosfera de N_2 ou ar sintético.

Para a amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratada a 350 °C sob atmosfera de ar sintético a distância média estimada entre vértices opostos com base em 300 contagens (Figura 53 (a)) foi de 188 ± 41 nm e de 185 ± 37 nm para a atmosfera de N_2 . Em relação à espessura (Figura 53 (b)), os valores estimados com base em 50 contagens foram 39 ± 9 nm e 29 ± 7 nm para as atmosferas de ar sintético e N_2 , respectivamente.

Comparando-se as dimensões das placas hexagonais da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ antes e depois do tratamento térmico, percebe-se que devido a eliminação de H_2O para a formação de NiCo_2O_4 ocorreu uma contração no tamanho médio das placas. Esta variação foi de 7 % na distância entre vértices opostos, que passaram de 198 ± 49 nm para 188 ± 41 nm sob atmosfera de ar estático e a 185 ± 37 nm sob atmosfera de N_2 . Na espessura das placas a variação de tamanho é de 33 ± 6 nm antes do tratamento térmico para 39 ± 6 nm sob atmosfera de ar estático e 29 ± 7 nm sob atmosfera de N_2 .

Quando a amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ é tratada a 1000 °C sob ar sintético ocorre um processo de sinterização no qual as placas começam a coalescer, deformando e praticamente desfazendo a morfologia de placas hexagonais antes presente (Figura 54).

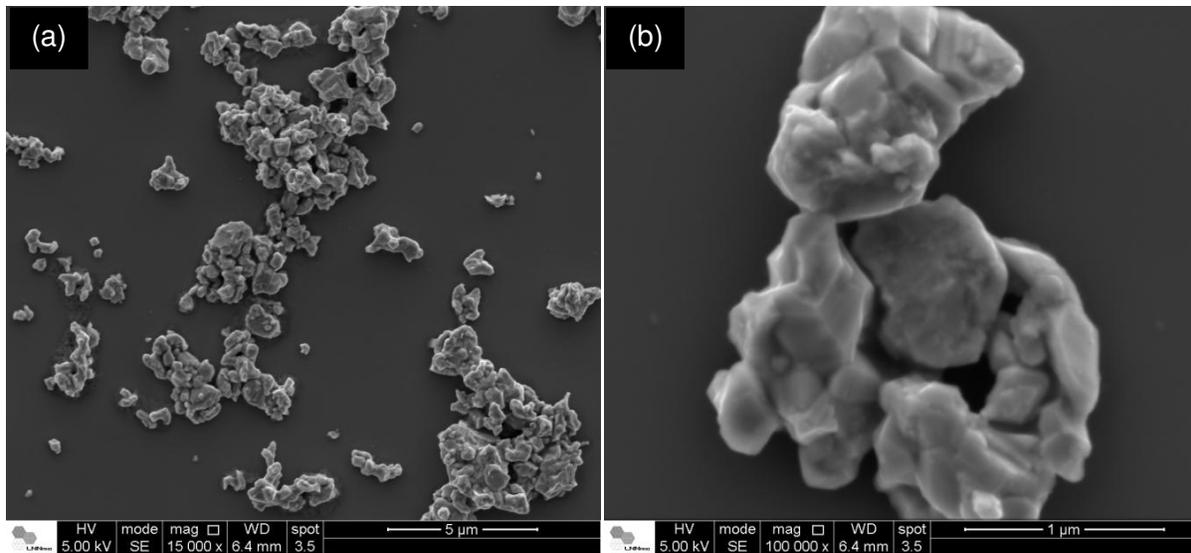


Figura 54. SEM da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar sintético.

As amostras de $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar sintético e N_2 e a amostra tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sob ar sintético foram analisadas quanto ao seu comportamento magnético (Figura 55). Observa-se que após o tratamento térmico em diferentes atmosferas, os produtos apresentam comportamento superparamagnético, com um perfil ligeiramente diferente para a amostra tratada em ar estático conforme mostram as curvas de magnetização.

O comportamento da amostra tratada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de N_2 apresenta perfil parecido com o da amostra tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em ar estático. Isso deve ocorrer em consequência do tratamento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de N_2 levar a uma certa quantidade de NiO e o tratamento a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ levar a $(\text{Co-Ni})\text{O}$. O NiO sólido estendido apresenta comportamento antiferromagnético e apresentaria uma resposta linear na curva de magnetização. Observa-se na curva de magnetização para a amostra com formação da fase NiO apresenta uma pequena histerese, que pode estar associada a efeito de tamanho ou a da própria composição e estrutura da amostra, próximo aquele da amostra obtida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

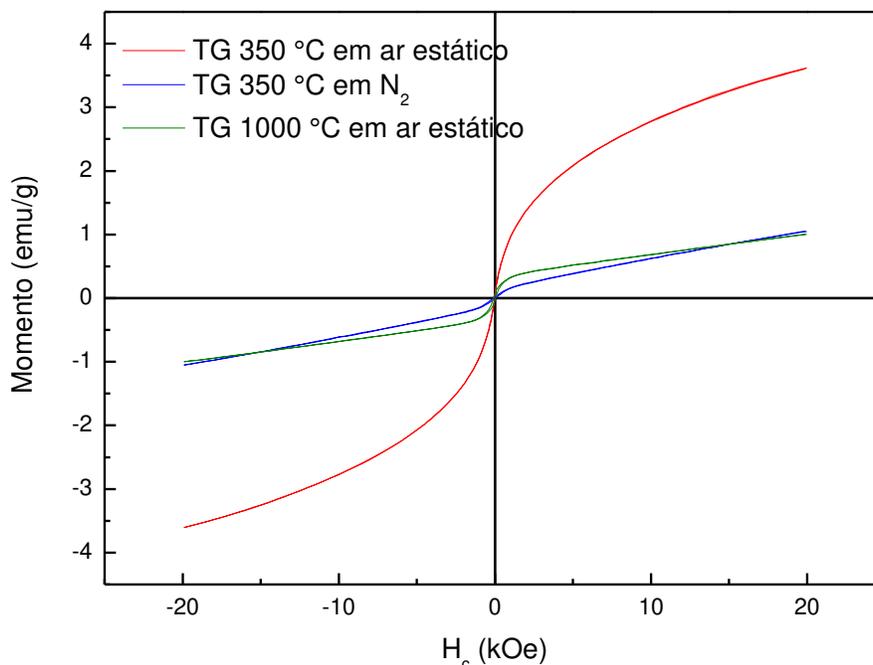


Figura 55. Curva de magnetização da amostra $\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,33}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ tratada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de N_2 ou O_2 e a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de O_2 .

Os maiores valores de momento apresentados para a amostra tratada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar sintético são coerentes com os obtidos para nanoplaquetas de estrutura NiCo_2O_4 . As curvas não atingem a saturação, porém percebe-se que estão situadas em uma região com valores baixos de momento.

4.6.2 Ferritas de Cobalto e Ferritas de Níquel

As ferritas de Co e Ni foram obtidas pela mistura estequiométrica 2:1 dos cloretos de ferro e níquel ou de ferro e cobalto. A amostra $\text{CoFeC}(\text{TEA})\pm 24$ apresenta picos em $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,2^\circ$; $57,2^\circ$ e $62,8^\circ$ 2θ relacionados aos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente (Figura 56). Estes caracterizam a fase CoFe_2O_4 de acordo com a ficha JCPDS 22-1086. Observa-se a presença de um pico de baixa intensidade em $33,3^\circ$ 2θ relacionado à presença da fase hematita (Fe_2O_3). Possivelmente a presença de hematita está ligada a um pequeno excesso de cloreto de ferro, pois apesar dos metais Co e Fe apresentarem os estados de oxidação +2 e +3,

as sínteses individuais mostraram que não há nenhuma mudança do estado de oxidação entre os metais dos reagentes de partida e produtos obtidos.

Com a mudança de apenas um dos metais na estrutura da ferrita, os picos obtidos para NiFe_2O_4 apresentam praticamente nenhum deslocamento em relação a ferrita de cobalto, pois os raios iônicos dos cátions Co^{2+} e Ni^{2+} , como ressaltado na obtenção da mistura de cobalto e níquel, são muito próximos e a estrutura se mantém inalterada. O difratograma de raios X pode ser visto na Figura 56 com picos em $30,3^\circ$; $35,7^\circ$; $43,3^\circ$; $53,6^\circ$; $57,4^\circ$ e $62,8^\circ$ 2θ característicos da fase NiFe_2O_4 de acordo com a ficha JCPDS 86-2267.

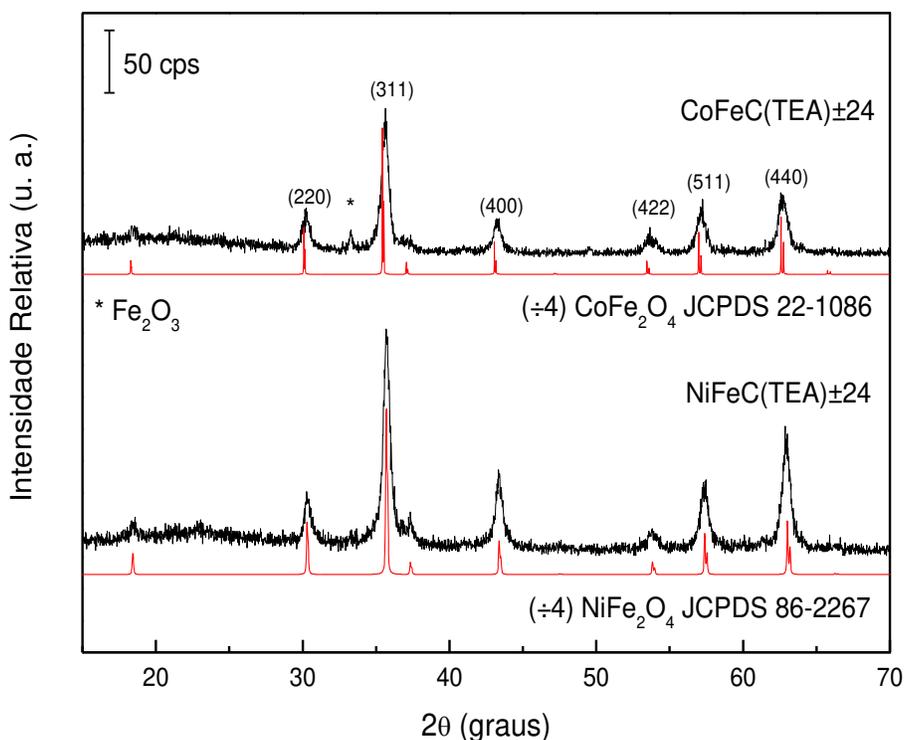


Figura 56. Difratogramas de raios X da amostra $\text{CoFeC(TEA)}\pm 24$ preparada vias síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e CoCl_2 , $\text{NiFeC(TEA)}\pm 24$ preparada a partir de FeCl_3 e NiCl_2 e ficha cristalográfica de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 .

Através da equação de Scherrer foi calculado o tamanho de cristalito com base nos picos referente aos planos do $\text{CoFeC(TEA)}\pm 24$ de (311) 18 nm, (440) 14 nm, (511) 16 nm e (400) 14 nm. Para $\text{NiFeC(TEA)}\pm 24$ os tamanhos foram calculados com base

nos picos referente aos mesmos planos, assim, (311) 20 nm, (440) 17 nm, (511) 12 nm e (400) 17 nm. Observa-se que são cristalitos menores do que os cristalitos obtidos na síntese apenas com o cloreto dos metais individuais que apresentaram tamanho na faixa de 20 à 200 nm.

O comportamento magnético das ferritas foi estudado através da curva de magnetização das amostras apresentadas na Figura 57. A ferrita de cobalto não alcança a saturação a temperatura ambiente com campo máximo aplicado de 20 kOe. No entanto apresenta magnetização remanente da ordem de 9,94 emu/g e coercividade de 0,99 kOe. Estes valores experimentais são inferiores aos valores reportados na literatura de 35 emu/g de magnetização remanente e 3,42 kOe de coercividade de CoFe_2O_4 obtido por síntese hidrotérmica. ^[76] Porém a coercividade é praticamente a mesma apresentada pelo sólido estendido, cerca de 0,98 kOe. ^[77] De modo que este não seria um material indicado para memória magnética, uma vez que apresenta pouca coercividade.

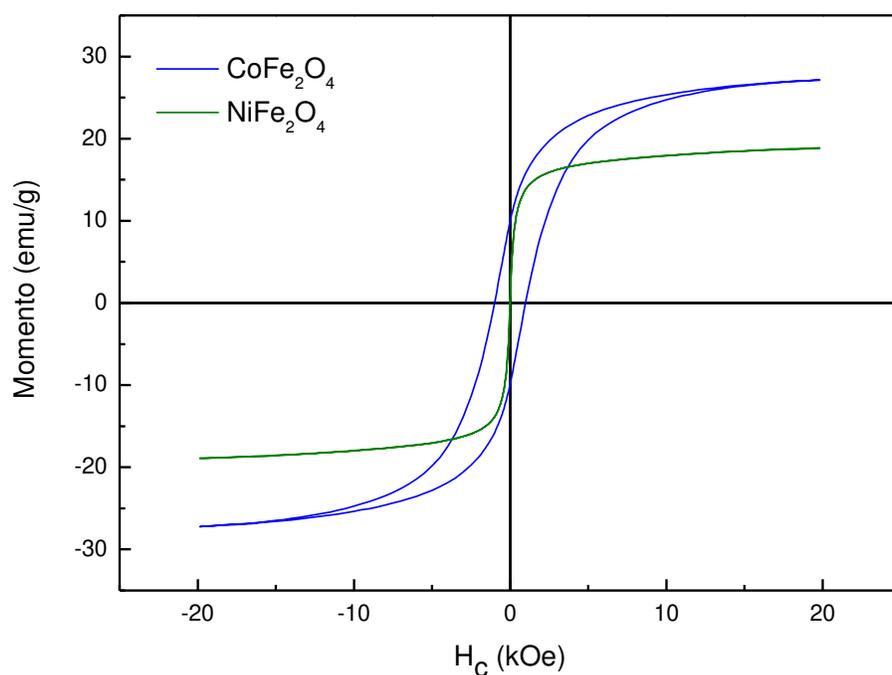


Figura 57. Curvas de magnetização da amostra $\text{CoFeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e CoCl_2 ; amostra $\text{NiFeC}(\text{TEA})_{\pm 24}$ preparada a partir de FeCl_3 e NiCl_2 .

A ferrita de níquel apresenta um comportamento superparamagnético com magnetização de saturação de 19,4 emu/g. O superparamagnetismo surge devido a uma mudança da direção de magnetização do monodomínio magnético pela energia térmica. As flutuações resultantes na direção de magnetização fazem com que o campo magnético resultante seja zero. Observa-se que não há a presença de histerese na curva de magnetização, o que significa que a amostra volta ao equilíbrio rapidamente após a retirada do campo magnético externo aplicado durante a medida. Em relação aos trabalhos descritos na literatura, dependendo do tipo de síntese, a ferrita de níquel pode apresentar um comportamento magnético que varia entre ferrimagnético a superparamagnético. O ferrimagnetismo surge como resultante da estrutura das ferritas. As ferritas apresentam íons Fe^{3+} em sítios octaédricos alinhados antiparalelamente aos sítios tetraédricos, de forma que não há uma magnetização resultante destes íons. Contudo os íons divalentes em sítios A (Figura 2), se tiverem elétrons desemparelhados, tendem a alinhar seus spins paralelamente com os spins de Fe^{3+} em sítios octaédricos adjacentes. Isso produz uma interação ferromagnética resultante, um comportamento ferrimagnético.

Nanopartículas sintetizadas pelo método de micela reversa apresentam magnetização de saturação da ordem de 25,4 emu/g com cristalitos de 5-8 nm. [78] O sólido estendido apresenta uma magnetização de saturação de 55 emu/g, valor superior ao experimentalmente obtido de 19,4 emu/g. Os valores de magnetização de saturação descritos na literatura divergem quanto a tamanho e morfologia, por isso é preciso ressaltar que muitos fatores influenciam a curva de histerese, como o tamanho, forma da partícula e presença de mais de uma fase.

As imagens de SEM mostram que tanto a ferrita de níquel (Figura 58) quanto para a ferrita de cobalto (Figura 59) apresentam agregados formados por partículas muito pequenas. No caso do níquel essas pequenas partículas são menores do que 10 nm, o que indica que a partícula pode atuar como um nanodomínio magnético e apresentar superparamagnetismo como descrito por sua curva de magnetização. Para a ferrita de cobalto, em particular, são formadas estruturas maiores que se assemelham a cubos e estruturas agregadas menores.

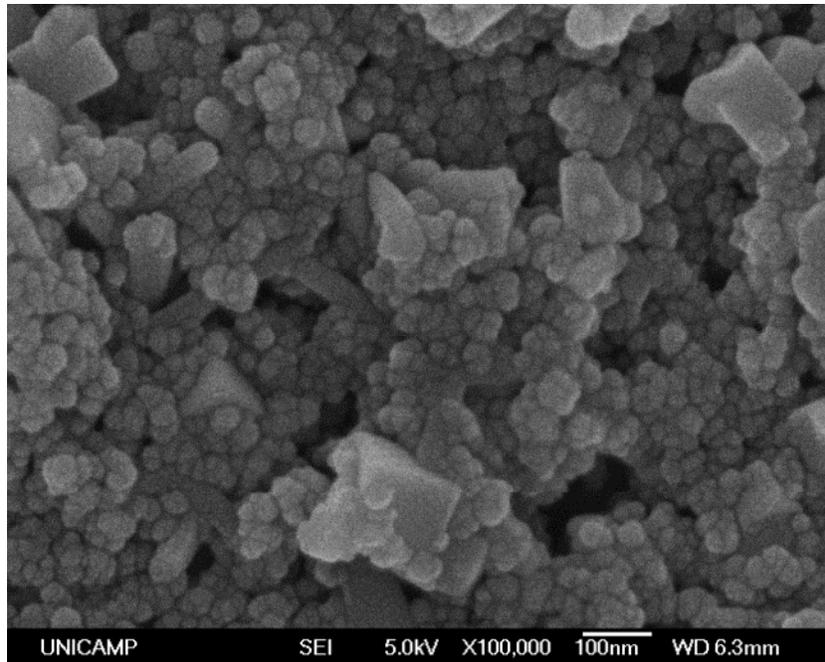


Figura 58. Imagem de SEM da amostra $\text{CoFeC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e CoCl_2 .

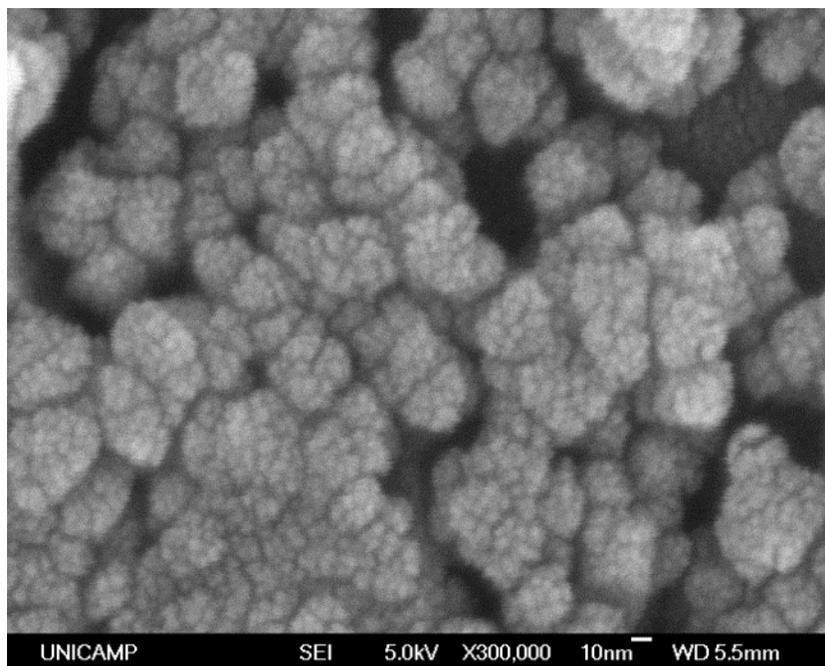


Figura 59. Imagem de SEM da amostra $\text{NiFeC(TEA)}_{\pm 24}$ preparada via síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e NiCl_2 .

Para a síntese envolvendo cobalto e ferro também foram realizados dois outros ensaios variando-se a proporção de ferro e cobalto para avaliar o efeito sobre a morfologia. A princípio tentou-se dopar a estrutura de placas hexagonais de Co(OH)_2 com pequenas quantidades de ferro e avaliar como essa espécie influenciava a morfologia de placas hexagonais, que foram obtidas na síntese apenas com cobalto. As proporções de Co/Fe utilizadas foram 9:1 e 3:1 para $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C(TEA)}\pm 24$ e $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{C(TEA)}\pm 24$, respectivamente.

Os difratogramas de raios X apresentam a formação de duas fases diferentes (Figura 60) uma relacionada à formação de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ e outra à CoFe_2O_4 . Observa-se que mesmo em pequena quantidade, a adição da espécie Fe^{3+} contribui para a formação da ferrita de cobalto. Quando a quantidade de ferro é aumentada de 1:9 para 1:3 (Fe/Co) os picos da fase $\beta\text{-Co(OH)}_2$ sofrem uma redução de sua intensidade e os picos da fase CoFe_2O_4 tornam-se mais definidos, resultando preferencialmente na formação da ferrita.

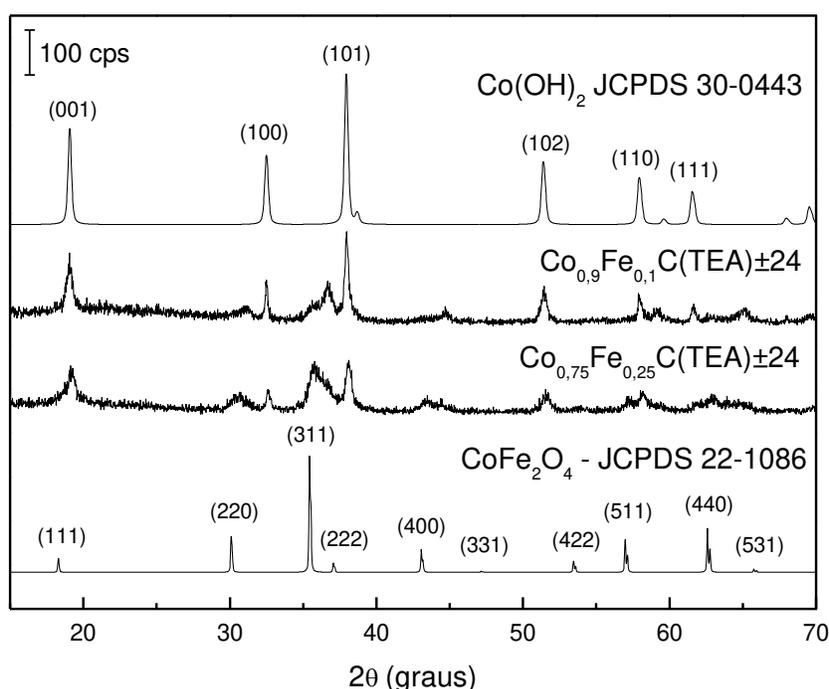


Figura 60. Difratogramas de raios X das amostras (a) $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}$ e (b) $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{C(TEA)}\pm 24$ (TEA) ± 24 preparadas via síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e CoCl_2 em diferentes proporções.

A ferrita de cobalto é descrita como um sólido ferromagnético. As curvas de magnetização das amostras $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ e $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ apresentam um aumento na magnetização de saturação, que varia de 8,7 emu/g para 21,1 emu/g, proporcional ao aumento da quantidade de ferro na amostra (Figura 61). Esse comportamento magnético dependente da formação da ferrita também é observado por Liu et. al. [77] em seu trabalho com ferritas de cobalto a partir do método de micela reversa. [79] A coercividade e magnetização remanente foram de 0,45 kOe e 5,3 emu/g para a amostra $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ e 0,34 kOe e 1,6 emu/g para a amostra $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$.

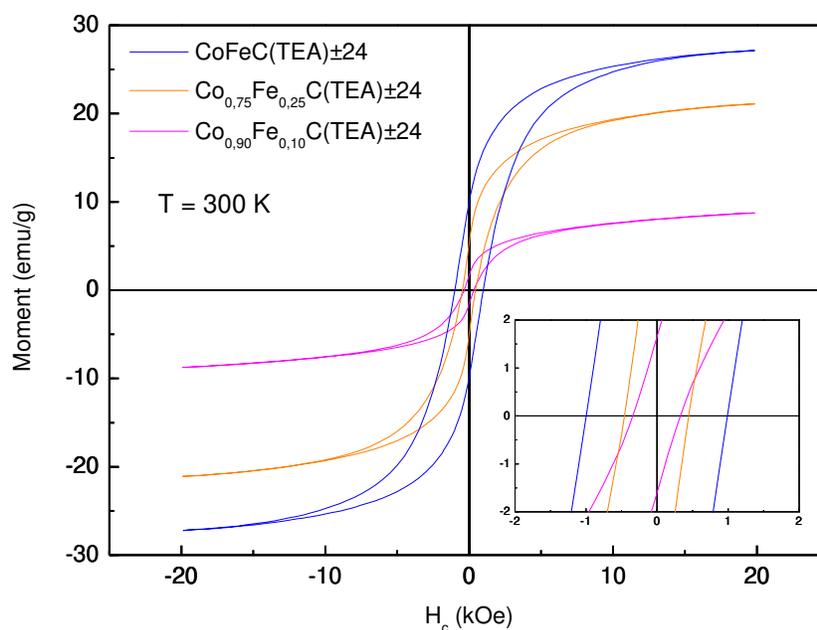


Figura 61. Curvas de magnetização das amostras $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$, $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ e $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ preparadas via síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e CoCl_2 em diferentes proporções.

As imagens de SEM (Figura 62) da amostra $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ apresentam placas hexagonais, porém com bordas menos definidas e a presença de partículas esféricas menores. Quando se aumenta a quantidade de ferro, nota-se que até a superfície das placas é alterada, apresentando buracos com a formação de ainda mais esferas.

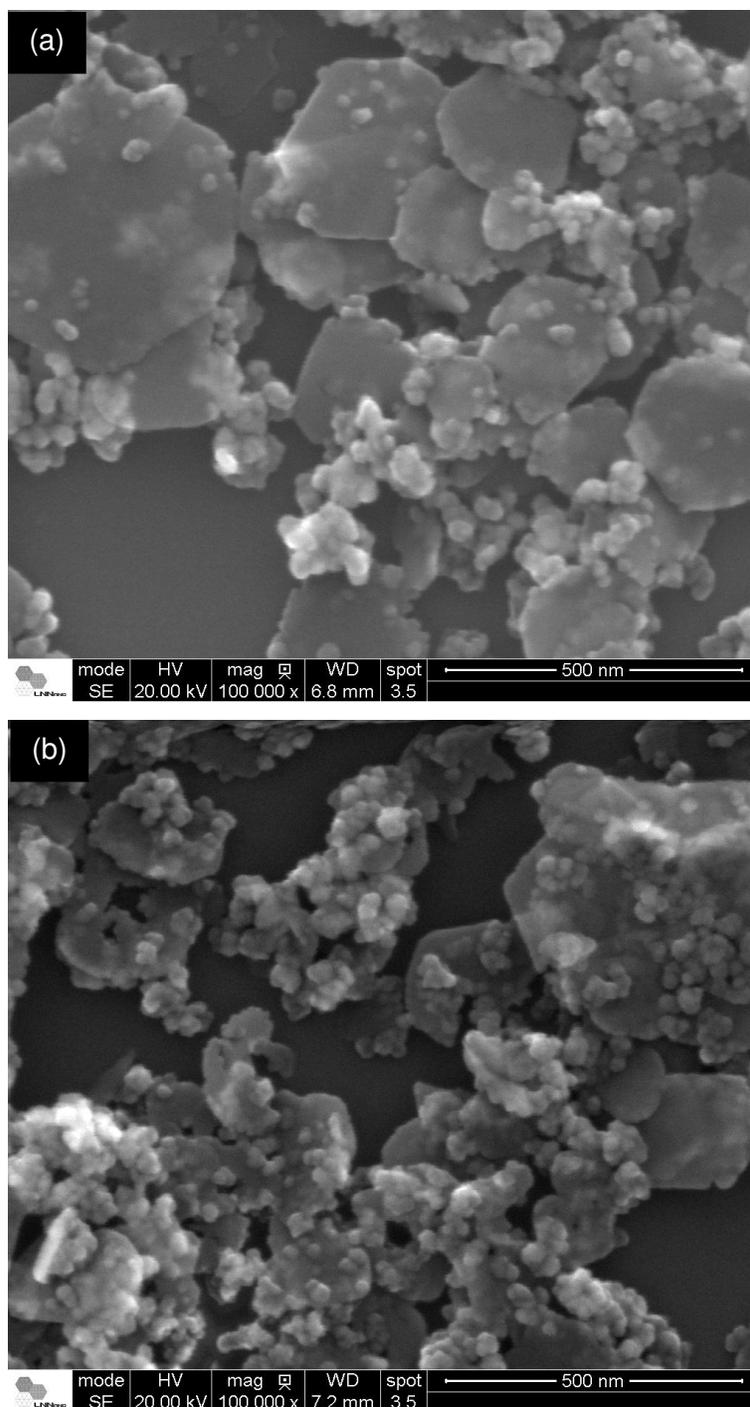


Figura 62. Imagens de SEM das amostras (a) $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ e (b) $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{C}(\text{TEA})\pm 24$ preparadas via síntese hidrotérmica a partir de FeCl_3 e CoCl_2 em diferentes proporções.

As esferas formadas devem estar associadas à formação da ferrita de cobalto, como apresentado pelas medidas de XRD, de modo que a estrutura de placas não é preservada.

5 CONCLUSÃO

Através da variação dos parâmetros de pH, tempo de reação, contra-íon e concentração de reagente foi possível realizar um estudo sobre os efeitos destes fatores no controle do tamanho e morfologia de partículas de goethita e hematita. Observou-se que o pH é um dos principais fatores, principalmente quanto a fase final obtida e morfologia que pode variar de esferas à bastões. O comportamento magnético se mostra dependente da morfologia e principalmente da presença de mais de uma fase. As amostras apresentam comportamento antiferromagnético conforme é descrito na literatura ou ferromagnético fraco, que aumenta em função da concentração de ferro.

Este estudo foi estendido aos sais de cobalto, níquel, cobre e zinco focando os efeitos sobre o tipo de contra-íon. Para cobalto e níquel foram obtidas placas hexagonais correspondentes a hidróxidos destes metais. Em geral o uso de cloreto leva a amostras mais homogêneas e com distribuição de tamanho mais uniforme. Essa morfologia de placas também foi apresentada pelo óxido de cobre quando sintetizado pelo mesmo método, entretanto o produto é composto pela mistura dos óxidos de cobre (I) e cobre (II) e as placas são alongadas e finas como placas de vértices arredondados para os dois contra-íons utilizados. A síntese a partir de zinco resultou em agregados desprovidos de uma morfologia definida.

Estruturas do tipo ferrita para os metais ferro, níquel e cobalto foram sintetizadas. A síntese a partir de cobalto e níquel formou uma solução sólida dos hidróxidos com picos no difratograma de raios X em posições proporcionais a contribuição de cada metal na estrutura. O tratamento térmico a 350 °C para obtenção da fase cobaltita de níquel, preservou a estrutura de placas hexagonais como mostrado através das imagens de SEM. Esse resultado é muito relevante, uma vez que placas desta natureza ainda não foram reportadas na literatura.

Para as ferritas ferro-cobalto e ferro-níquel, a presença de íons Fe^{3+} no meio reacional em conjunto com Co^{2+} ou Ni^{2+} tende a formar a estrutura de espinélio característica, uma vez que as sínteses para com os metais individuais apresentam a formação unicamente de hidróxidos. Esse comportamento também foi observado na

tentativa de dopagem da estrutura hexagonal de hidróxido de cobalto, que é alterada mesmo com uma pequena quantidade de Fe^{3+} presente no meio reacional.

De modo geral, o método de síntese hidrotérmica se apresentou como um método, realizado a temperaturas relativamente baixas e apresenta produtos bem formados com poucas impurezas, sendo uma ferramenta útil para execução deste trabalho.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Cambridge: RSC Publishing, 2009.
- [2] A. Sandhu, "Who Invented Nano?," *Nature Nanotech.*, vol. 1, p. 87, 2006.
- [3] A. J. G. Zarbin, "(Nano) materials Chemistry," *Química Nova*, vol. 30, p. 1469-1479, 2007.
- [4] C. Joachim, "To be Nano or Not to be Nano?," *Nature Mater.*, vol. 4, p. 107-109, 2005.
- [5] R. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom," *J. Microelectromechanical Systems*, vol. 1, p. 60-66, 1992.
- [6] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, London: Imperial College Press, 2004.
- [7] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes," *Chem. Rev.*, vol. 105, p. 1025-1102, 2005.
- [8] L. Li, Y. Chu, Y. Liu, J. Song, D. Wang, X. Du, "A Facile Hydrothermal Route to Synthesize Novel Co_3O_4 Nanoplates," *Mater. Lett.*, vol. 62, p. 1507-1510, 2008.
- [9] S. Zeng, K. Tang, T. Li, Z. Liang, D. Wang, Y. Wang, Y. Qi, W. Zhou, "Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers Its Synthesis, Growth Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 4836 - 4843, 2008.
- [10] J. Feng, H. C. Zeng, "Size-Controlled Growth of Co_3O_4 Nanocubes," *Chem. Mater.*, vol. 15, p. 2829-2835, 2003.
- [11] M. Bitenc, G. Drazic, Z. C. Orel, "Characterization of Crystalline Zinc Oxide in the Form of Hexagonal Bipods," *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, p. 830-837, 2010.
- [12] L. Yang, Y. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W. Wang, G. Cheng, J. Zhu, "A Facile Hydrothermal Route to Flower-Like Cobalt Hydroxide and Oxide," p. 4787-4792, 2006.
- [13] L. Bao, H. Yang, X. Wang, F. Zhang, R. Shi, B. Liu, L. Wang, H. Zhao, "Synthesis and Size-dependent Magnetic Properties of Single-crystalline Hematite Nanodiscs," *J. Cryst. Growth*, vol. 328, p. 62-69, 2011.
- [14] E. Matijevic, "Preparation and Properties of Uniform Size Colloids," *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 412-426, 1993.
- [15] G. Qiu, H. Huang, H. Genuino, N. Opembe, L. Stafford, S. Dharmarathna, "Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for Catalysts and Adsorbents," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 19626-19631, 2011.
- [16] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology : a Technology for Crystal Growth and Materials*, Norwich, NY: William Andrew Publishing, LLC, 2001.
- [17] G. Xiang, J. Zhuang, X. Wang, "Morphology-Controlled Synthesis of Inorganic Nanocrystals via Surface Reconstruction of Nuclei," *Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 10222-10230, 2009.

- [18] Y. Yang, H. Ma, J. Zhuang, X. Wang, "Morphology-Controlled Synthesis of Hematite Nanocrystals and Their Facet effects on Gas-Sensing Properties," *Inorganic Chem.*, vol. 50, p. 10143–10151, 2011.
- [19] G. Montes-Hernandez, P. Beck, F. Renard, E. Quirico, B. Lanson, R. Chiriac, N. Findling, "Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 °C)," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, p. 2264-2272, 2011.
- [20] H. Li, Z. Lu, J. Wu, H. Yu, X. Yu, R. Chen, "Hydrothermal Synthesis of Transition Metal Oxide Nanomaterials in HEPES Buffer Solution," *Mater. Lett.*, vol. 64, p. 1939-1942.
- [21] Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, C. Hu, "Controlled Synthesis and Growth Mechanism of Hematite Nanorhombhedra, Nanorods and Nanocubes," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 799–804, 2006.
- [22] D. de Faria, F. Lopes, "Heated Goethite and Natural Hematite: Can Raman Spectroscopy be Used to Differentiate them?," *Vib. Spectrosc.*, vol. 45, p. 117–121, 2007.
- [23] N. D. Cuong, T. T. Hoa, D. Q. Khieu, N. D. Hoa, N. V. Hieu, "Gas Sensor Based on Nanoporous Hematite Nanoparticles: Effect of Synthesis Pathways on Morphology and Gas Sensing Properties," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, p. 1355–1360, 2012.
- [24] G. Zhang, Y. Feng, Y. Xu, D. Gao, Y. Sun, "Controlled Synthesis of Mesoporous α - Fe_2O_3 Nanorods and Visible Light Photocatalytic Property," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, p. 625–630, 2012.
- [25] C. Liu, J. Ma, H. Chen, "Periodical Structural Conversion and its Mechanism in Hematite: from Nanospindles, to Nanotubes, to Nanotires," *RSC Adv.*, vol. 2, p. 1009-1013, 2012.
- [26] J. S. Chen, T. Zhu, Q. H. Hu, J. J. Gao, F. B. Su, S. Z. Qiao, X. W. Lou, "Shape-controlled Synthesis of Co_3O_4 Nanocubes, Nanodiscs and Nanoflowers and Their Comparative Lithium Storage Properties.," *ACS Appl. Mater. Inter.*, vol. 2, p. 3628-3635, 2010.
- [27] B. M. GBMH, "Preparation of Acicular Magnetic Iron Oxide Coated with Cobalt Ferrite - by surface activating acicular magnetic iron oxide nanoparticles with ferrous and cobalt hydroxide and then precipitating a ferrous and cobalt hydroxide layer on the particles". Inglaterra Patente GB 2281071-A, 22 fevereiro 1995.
- [28] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, "Selective and Controlled Synthesis of β - and α -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 3869-13874, 2005.
- [29] Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn, A. Gedanken, "Preparation of Nanosized Cobalt Hydroxides and Oxyhydroxide Assisted by Sonication," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, p. 729–733, 2002.
- [30] B. Wang, H. Lin, Z. Yin, "Hydrothermal Synthesis of β -cobalt Hydroxide with Various Morphologies in Water/Ethanol Solutions," *Mater. Lett.*, vol. 65, p. 41–43, 2011.
- [31] M. Salavati-Niasari, M. Entesari, "Controlled Synthesis of Spherical α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Hierarchical Nanostructures via a Simple Hydrothermal Process and their Conversion to NiO ," *Polyhedron*, vol. 33, p. 302–309, 2012.

- [32] X. J. Hana, P. Xua, C. Q. Xua, L. Zhaoa, Z. B. Moa, T. Liub, "Study of the Effects of Nanometer β -Ni(OH)₂ in Nickel Hydroxide Electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 2763–2769, 2005.
- [33] Y. Luo, G. Li, G. Duan, L. Zhang, "One-Step Synthesis of Spherical α -Ni(OH)₂ Nanoarchitectures," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 4278–4283, 2006.
- [34] E. Shangguana, Z. Chang, H. Tang, X. Yuan, H. Wang, "Comparative Structural and Electrochemical Study of High Density Spherical and Non-spherical Ni(OH)₂ as Cathode Materials for Ni–metal Hydride Batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, p. 7797–7805, 2011.
- [35] L. Xu, Y. Ding, C. Chen, L. Zhao, C. Rimkus, R. Joesten, S. L. Suib, "3D Flowerlike α -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method," *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 308–316, 2008.
- [36] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuriscic, Z. T. Liu, M. H. Xie, J. Gao, W. K. Chan, "CuO Nanostructures Prepared by a Chemical Method," *J. Cryst. Growth*, vol. 282, p. 105–111, 2005.
- [37] W. Zhao, W. Fu, H. Yang, C. Tian, M. Li, Y. Li, L. Zhang, Y. Sui, X. Zhou, H. Chen, G. Zou, "Electrodeposition of Cu₂O Films and Their Photoelectrochemical Properties," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 13, p. 2871–2877, 2011.
- [38] D. Svintsitskiy, A. Stadnichenko, D. V. Demidov, S. V. Koscheev, A. I. Boronin, "Investigation of Oxygen States and Reactivities on a Nanostructured Cupric Oxide Surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, p. 8542–8549, 2011.
- [39] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of CuO Nanocrystals with Various Shapes," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 3939–3943, 2006.
- [40] S. Zaman, M. H. Asif, A. Zainelabdin, G. Amin, O. Nur, M. Willander, "CuO Nanoflowers as an Electrochemical pH Sensor and the Effect of pH on the Growth," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 662, p. 421–425, 2011.
- [41] L. Wang, Q. Zhou, G. Zhanga, Y. Lianga, B. Wang, W. Zhanga, B. Leia, W. Wang, "A Facile Room Temperature Solution-phase Route to Synthesize CuO Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance," *Mater. Lett.*, vol. 74, p. 217–219, 2012.
- [42] S. Baruah, J. Dutta, "Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, p. 013001, 2009.
- [43] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Z. Pérez, C. Czenkalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. C. Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, Kwa, "Zinc Oxide Nanorod Based Photonic Devices: Recent Progress in Growth, Light Emitting Diodes and Lasers," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 1–40, 2009.
- [44] A. Escobedo-Morales, R. Esparza, A. García-Ruiz, A. Aguilar, E. Rubio-Rosas, R. Pérez, "Structural and Vibrational Properties of Hydrothermally Grown ZnO₂ Nanoparticles," *J. Cryst. Growth*, vol. 316, p. 37–41, 2011.
- [45] K. Choi, T. Kang, S. Oh, "Preparation of Disk Shaped ZnO Particles Using Surfactant and their PL Properties," *Mater. Lett.*, vol. 75, p. 240–243.

- [46] A. Miszczyk, K. Darowicki, "Study of Anticorrosion and Microwave Absorption Properties of NiZn Ferrite Pigments," *Anti-Corros. Meth. Mater.*, vol. 58, p. 13-21.
- [47] C. Hu, Z. Gao, X. Xiaorui Yang, "One-pot low Temperature Synthesis of MFe_2O_4 ($M=Co, Ni, Zn$) Superparamagnetic Nanocrystals," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, p. L70–L73, 2008.
- [48] Z. Chen, L. Gao, "Synthesis and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles by using PEG as surfactant additive," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 141, p. 82–86, 2007.
- [49] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, England: John Wiley & Sons, 1999.
- [50] W. Qin, C. Yang, R. Yi, G. Gao, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-Crystalline $\alpha-Fe_2O_3$ Nanocubes," *J. Nanomater.*, vol. 2011, p. 1-5, 2011.
- [51] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and Physics*, 87th ed., Boca Raton: Taylor and Francis Group LLC, 2007, p. 8-46.
- [52] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurrences and Uses*, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [53] Z. Jinga, S. Wua, S. Zhanga, W. Huang, "Hydrothermal Fabrication of Various Morphological $\alpha-Fe_2O_3$ Nanoparticles Modified by Surfactants," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, p. 2057–2064, 2004.
- [54] M. Tadic, N. Citakovic, M. Panjan, Z. Stojanovic, D. Markovic, V. Spasojevi, "Synthesis, Morphology, Microstructure and Magnetic Properties of Hematite Submicron Particles," *J. Alloys Comp.*, vol. 509, p. 7639–7644, 2011.
- [55] J. Ma, J. Lian, X. Duan, X. Liu, W. Zheng, " $\alpha-Fe_2O_3$: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 10671–10676, 2010.
- [56] F. Karlsruhe, "<http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w10001.dotlib.com.br/>," [Online]. Available: <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w10001.dotlib.com.br/>. [Acesso em 6 fevereiro 2012].
- [57] M. Kim, Y. Huh, "Morphology-Controlled Synthesis of Octahedron and Hexagonal Plate of Co_3O_4 ," *Mater. Lett.*, vol. 65, p. 650-652, 2011.
- [58] W. E. Mahmoud, T. Al-Harbi, "Hydrothermal Synthesis of Ultra Fine $\beta-Co(OH)_2$ Nanowires with Novel Morphologies Using Supercritical Water," *Mater. Lett.*, vol. 65, p. 1986–1988, 2011.
- [59] X. Liu, R. Yi, N. Zhang, R. Shi, X. Li, G. Qiu, "Cobalt Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Cobalt Oxide Nanorings," *Chem. Asian J.*, vol. 3, p. 732-738, 2008.
- [60] C. Tang, C. Wang, S. Chien, "Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS," *Thermochim. Acta*, vol. 473, p. 68-73.
- [61] E. Shanguan, Z. Chang, H. Tang, X. Yuan, H. Wang, "Synthesis and Characterization of High-density Non-spherical $Ni(OH)_2$ Cathode Material for NiMH Batteries," *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 35, p. 9716-9724, 2010.
- [62] Y. Khan, S. Hussain, F. Söderlind, P. Käll, M. A. Abbasi, S. K. Durrani, "Honeycomb $\beta-Ni(OH)_2$ Films Grown on 3D Nickel Foam Substrates at Low Temperature," *Mater. Lett.*, vol. 69, p. 37–40, 2012.
- [63] A. P. Moura, R. C. Lima, E. C. Paris, M. S. Li, J. A. Varela, E. Longo, "Formation of β -nickel Hydroxide Plate-like Structures under mild Conditions and their Optical

- Properties,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, p. 2818–2823, 2011.
- [64] A. S. G. i. t. M. D. o. I. College, “Database of Ionic Radii,” [Online]. Available: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. [Acesso em 2 abril 2012].
- [65] R. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Cryst.*, vol. A32, p. 751-767, 1976.
- [66] M. S. & D. Corp, Meck Index, American Chemical Society, 2006.
- [67] L. Zhao, H. Zhang, Y. Xing, S. Song, S. Yu, W. Shi, X. Xianmin Guo, J. Yang, Y. Lei, F. Cao, “Studies on the Magnetism of Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Method,” *J. Sol. State Chem.*, vol. 181, p. 245–252, 2008.
- [68] X. Liu, S. Fu, L. Zhu, “High-yield Synthesis and Characterization of Monodisperse sub-Microsized CoFe₂O₄ Octahedra,” *J.Sol. State Chem.*, vol. 180, p. 461–466, 2007.
- [69] A. Kale, S. Gubbala, R. D. K. Misra, “Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrite Synthesized by the Reverse Micelle Technique,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 277, p. 350-358, 2004.
- [70] S. Li, L. Liu, V. T. John, C. J. O'Connor, V. G. Harris, “Cobalt-Ferrite Nanoparticles: Correlations Between Synthesis Procedures, structural Characteristics and Magnetic Properties,” *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 37, p. 2350-2352, 2001.
- [71] N. M. Carneiro, W. C. Nunes, R. P. Borges, M. Godinho, L. E. Fernandez-Outon, W. A. A. Macedo, I. O. Mazali, “NiO Nanoparticles Dispersed in Mesoporous Silica Glass,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 18773–18778, 2010.
- [72] P. Justin, S. K. Meher, G. R. Rao, “Tuning of Capacitance Behavior of NiO Using Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants by Hydrothermal Synthesis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 5203–5210, 2010.
- [73] D. L. Mathew, R. Juang, “An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and their Synthesis in Microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, p. 51-65, 2007.
- [74] D. Q., N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, “Cobalt Oxide (Co₃O₄) Nanorings Prepared from Hexagonal β-Co(OH)₂ Nanosheets,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, p. 1156-1162, 2011.
- [75] X. Liu, G. Qiu, A. Yan, Z. Wang, X. Li, “Hydrothermal Synthesis and Characterization of α-FeOOH and α-Fe₂O₃ Uniform Nanocrystallines,” *J.Alloys Compd.*, vol. 433, p. 216–220, 2007.
- [76] H. Ruan, R. Frost, J. Kloprogge, L. Duong, “Infrared Spectroscopy of Goethite Dehydroxylation: III. FT-IR Microscopy of in Situ Study of the Thermal Transformation of Goethite to Hematite,” *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 58, p. 967-981, 2002.
- [77] L. Wang, Y. Zhao, Q. Lai, Y. Hao, “Preparation of 3D Rose-like NiO Complex Structure and its Electrochemical Property,” *J. Alloys Compd.*, vol. 495, p. 82–87, 2010.
- [78] E. Beach, S. Brown, K. Shqau, M. Mottern, Z. Warchol, P. Morris, “Solvothetical Synthesis of Nanostructured NiO, ZnO and Co₃O₄ Microspheres,” *Mater. Lett.*, vol.

62, p. 1957–1960, 2008.

- [79]** R. Frost, H. Ruan, J. Kloprogge, W. Gates, “The Behavior of Hydroxyl Units of Synthetic Goethite and its Dehydroxylated Product Hematite,” *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 57, p. 2575–2586, 2001.