

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Síntese e caracterização do molibdato de cobalto  
dopado com zinco**

**Natanael da Silva Rocha**

Teresina PI

Agosto/ 2015

**Natanael da Silva Rocha**

**Síntese e caracterização do molibdato de cobalto  
dopado com zinco**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí como requisitos necessários para obtenção do título de mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

Teresina-PI

Agosto/ 2015

**Natanael da Silva Rocha**

**Síntese e caracterização do molibdato de cobalto  
dopado com zinco**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título  
de **Mestre em Física** da Universidade Federal do Piauí.

Teresina, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2015

---

Prof. Dr. Valdemiro Brito.

Coordenador da Pós-Graduação em Física

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima/UFPI (Orientador)

---

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto/UFPI

---

Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos/UFPI

---

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos /UFMA

Dedico este trabalho aos meus pais Maria (*In memoriam*) e José, o primeiro pelos ensinamentos de uma vida e o segundo pelo apoio durante este curso..

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me proporcionado saúde, proteção e força para que pudesse superar os desafios e atingir os meus objetivos.

À minha mãe Maria Miranda (*in memoriam*), que mesmo não estando entre nós, sempre esteve do meu lado. À minha irmã Ana Lúcia (2ª mãe) por carregar, tão jovem, esta difícil missão de me educar. Ao meu pai José Mendes por todo o apoio. E aos meus irmãos Rita de Cássia, Maria Dalva, Francisco das Chagas, Sebastião Rocha e Antônio Carlos, simplesmente pelo fato de serem IRMÃOS.

Ao meu orientador Cleânio, por ser uma pessoa simples mas trabalhadora e sempre disposta ajudar. E que mesmo na correria do seu dia a dia, sempre mostrou disposição para discutir questões relacionadas a esta pesquisa. e por ultimo, pelo seu empenho, como sempre, em ajudar a organizar esta dissertação.

À Adriana Lima, pela compreensão nos momentos de ausência, pelo apoio, carinho quando tudo parecia não ir bem, e por ser além de namorada, minha amiga e companheira.

A todos os meus sobrinhos, primos, tios e em especial, à minha vó Maria de Nazaré, onde toda essa história começou.

Aos amigos de infância Michel, Pedro Henrique, Clebinho e Rafael, pelos momentos de reuniões para discutir questões, pelas brincadeiras e principalmente pela amizade que carregarei por toda a vida.

Aos meus amigos, e não menos importante, de universidade Paulo Leite, Anilton, Aldene, Antônio Arruda, Alexsandro, Rafael Barbosa, Nalda e Walter Abreu. Pelos cafezinhos nos tempos de UESPI, e por fazerem parte do melhor time de futebol da UESPI, Madeirão Esporte Clube e pela a amizade que apesar da distância continua a mesma dos anos anteriores.

A todos os amigos, Marcos e Magda Riccelly, Joaquim Pinto, José Reis, Hércio, Maykon, David, André e Felipe pelos momentos de descontração.

À central avaliativa da UFC

Laboratório da Universidade estadual do Rio Grande do Norte.

E eis que, ante a infinita Criação,  
O próprio Deus parou, desconcertado e mudo!  
Num sorriso, inventou o homo sapiens, então,  
Para que lhe explicasse aquilo tudo...

**Mário Quintana**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação das estruturas: (a) $\alpha$ -fase (b), $\beta$ -fase, (c) fase sob alta pressão, (d) fase hidratada obtida por Kazuo Eda e colaboradores, 2005.....	12
Figura 2 Difratograma de Raios-X $\text{CoMoO}_4$ hidratado: experimental (a) e simulado (b) .....	13
Figura 3 Imagem de SEM do $\text{CoMoO}_4$ sintetizados a (a) $40^\circ\text{C}$ e (b) $200^\circ\text{C}$ .....	14
Figura 4 Processo de formação do $\text{CoMoO}_4$ .....	15
Figura 5 Degradação fotocatalítica do corante reativo preto 8 usando $\text{CoMoO}_4$ .....	16
Figura 6 Espectro de fotoluminescência das amostras de $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$ .....	17
Figura 7 Curvas de magnetização em temperatura ambiente para filmes de $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$ : (a) $x = 0,024$ , (b) $0,038$ e (c) $x = 0,061$ .....	18
Figura 8 Magnetização e $\chi_m T$ dependente da temperatura para os materiais $\text{PMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $P = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). .....	19
Figura 9 Gráfico da magnetização e do produto $\chi_m T$ em função da temperatura .....	20
Figura 10 Fluxograma da síntese do $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ $x = 0,1, 2$ e $3\%$ . .....	21
Figura 11 mudança de cor na solução em agitação em função do tempo.....	22
Figura 12 Ilustração da reflexão de um feixe de raios-X por planos de cristal.....	24
Figura 13 Mecanismo de Espalhamento Raman. ....	28
Figura 14 Dependência da susceptibilidade $\chi_m$ e inverso da susceptibilidade $1/\chi_m$ com a temperatura para material antiferromagnético. AF = antiferromagnético, P = paramagnético. ....	33
Figura 15 Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e o ciclo de histerese para um material magnético hipotético com ferromagnetismo. ....	34
Figura 16 Espectrômetro no infravermelho utilizado na obtenção dos espectros. ....	38
Figura 17 Equipamento utilizado na análise Raman. ....	39
Figura 18 Difratograma de Raios-X do $\text{Zn}_x\text{Co}_{(x-1)}\text{MoO}_4$ . ....	40
Figura 19 Imagens de MEV das amostras de nanobastões de $\text{CoMoO}_4$ . Fig (a) e (b). ....	41
Figura 20 Mapas elementares EDS da amostra de $\text{CoMoO}_4$ em a) imagem, b) distribuição de oxigênio, c) distribuição de cobalto e d) distribuição de molibdênio. ....	42
Figura 21 Espectro EDS das amostras de $\text{CoMoO}_4$ , mostrando a composição do material. ....	43
Figura 22 Difratograma do molibdato de Cobalto $\{\text{CoMoO}_4 \cdot 1/4(\text{CoO}_3)\}$ sintetizado. ....	44
Figura 23 Célula unitária do $\{\text{CoMoO}_4 \cdot 1/4(\text{CoO}_3)\}$ sintetizado neste trabalho .....	45
Figura 24 Imagem de MEV do $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ ( $x = 3\%$ ). ....	46
Figura 25 Espectro EDS do $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ com $x = 3\%$ de Zn .....	46
Figura 26 Mapa da distribuição dos elementos da amostra $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ .....	47
Figura 27 Espectro de absorção no infravermelho do $\text{CoMoO}_4$ (6-a) e $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ (6-b) .....	49
Figura 28 Espectro Raman para $\text{CoMoO}_4$ e $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ , sintetizado neste trabalho. ....	51
Figura 29 Espectro UV-vis para o $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ .....	53
Figura 30 Curvas de magnetização em temperatura ambiente para o $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ para a região de $-1,5 \text{ T}$ a $1,5 \text{ T}$ .....	54
Figura 31 Curvas de magnetização em temperatura ambiente para o $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ .55	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Materiais precursores utilizados para as sínteses do $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$ .....	21
Tabela 2 Relação entre os parâmetros redes e os tipos de simetria das células unitárias.....	25
Tabela 3 - (Semi-) quantificação do $CoMoO_4$ – sem Carbono.....	43
Tabela 4 - Dados cristalográficos do $\{CoMoO_4.1/4(CoO_3)\}$ . ....	45
Tabela 5 - (Semi-) quantificação do $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$ – sem Carbono.....	48
Tabela 6 Posição dos modos vibracionais para $CoMoO_4$ .....	49
Tabela 7 Posição dos picos para $CoMoO_4$ .....	52
Tabela 8 variação do gap de energia com a dopagem por zinco.....	53



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

KBr – brometo de potássio;

CoMoO<sub>4</sub> – molibdato de cobalto puro

Zn<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>MoO<sub>4</sub> – molibdato de cobalto dopado com zinco

DRX – Difração de Raios-X;

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;

GMNanoBio – Laboratório do Grupo de materiais e bionanotecnologia

IR – Infravermelho;

K-M – Kubelka-Munk

LIMAV – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados;

MEV – microscopia eletrônica de varredura

UV-vis – espectroscopia na região do ultravioleta e visível.

## Sumário

AGRADECIMENTOS.....	1
LISTA DE FIGURAS .....	3
LISTA DE TABELAS.....	4
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	5
Abstract .....	8
1 - Introdução.....	9
2 - Revisão da Literatura.....	10
3 - Experimental.....	21
3.1 Síntese.....	21
4 – Fundamentação teórica .....	23
4.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	23
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). .....	25
4.3 Espectroscopia Raman.....	26
4.4 Espectroscopias na região do ultravioleta e visível (UV-vis) .....	29
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	30
5 – Procedimentos Experimentais .....	36
5.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	36
5.2 Espectroscopia na região do UV-vis.....	36
5.3 Espectroscopia no infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR) .....	38
5.4 Espectroscopia Raman.....	39
6 – Resultados e Discussões. ....	40
6.1 Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
6.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR). .....	48
6.3 Espectroscopia Raman.....	50
6.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível ( UV-vis) .....	52
6.5 Comportamento Magnético .....	53
Conclusões.....	57
Referencias Bibliográficas.....	58

## Resumo

Muitos dos dispositivos tecnológicos modernos dependem de materiais magnéticos, dentre os quais incluem os geradores e transformadores de energia elétrica, os motores elétricos, os rádios, os televisores, telefones, computadores e componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo. Os molibdatos de metais de transição têm sido gradualmente utilizados como alternativas promissoras e eficazes, pois oferecem vantagens como baixo custo, recursos abundantes, além de não agredirem o meio ambiente. O molibdato de cobalto em particular, tem despertado grande interesse da comunidade devido às suas excelentes propriedades catalítico, eletroquímico e magnético e, em virtude disso, oferecem inúmeras aplicações, que vão desde o uso em materiais ânodos em baterias de lítio e capacitores eletroquímicos à oxidação fotocatalítica de corantes. Neste estudo, bastões de molibdato de cobalto puro e dopado com zinco  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3\%$ ), foram sintetizadas pelo método hidrotérmico e caracterizados por difração de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS e medidas magnéticas. Após caracterização foi observado, na análise magnética, que o molibdato de cobalto puro na temperatura ambiente é paramagnético e, após a dopagem com zinco, passa a ser ferromagnético.

**Palavras-Chave:** Molibdato de cobalto, Paramagnético, ferromagnético.

## Abstract

Many of the modern technological devices rely on magnetic materials, among which include generators and electric transformers, electric motors, radios, televisions, telephones, computers and components of sound and video systems. The molybdates of transition metals has been used gradually as promising and effective alternative because they offer advantages as; abundant resources, low cost, not environmentally pollute. The cobalt molybdate in particular, has aroused great interest of the community due to its excellent catalytic properties, electrochemical and magnetic and because of that, they offer numerous applications, ranging from use in materials for anodes of lithium batteries and electrochemical capacitors to oxidation photocatalytic dyes. In this study, pure cobalt molybdate canes and doped with zinc  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$  ( $x = 0, 1, 2$  and  $3\%$ ), were synthesized by hydrothermal method and featured by X-ray diffraction, spectroscopy in the region Infrared (FTIR), Raman spectroscopy, spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), EDS and magnetic measurements. After characterization was observed in the magnetic analysis, that pure cobalt molybdate is paramagnetic at room temperature and, after doping with zinc, becomes ferromagnetic.

**Keywords:** Cobalt molybdate, Paramagnetic, Ferromagnetic.

## 1 - Introdução

Os molibdatos de metais de transição têm sido gradualmente utilizados como alternativas promissoras e eficazes em diversos campos tais como magnético e fotocatalises, uma vez que eles oferecem muitas vantagens como baixo custo, recursos abundantes e não agride o meio ambiente. O molibdato de cobalto ( $\text{CoMoO}_4$ ) em particular, tem despertado grande interesse da comunidade devido às suas excelentes propriedades catalíticas, eletroquímicas e magnéticas. E em virtude destas propriedades, Têm-se uma gama de aplicações que vão desde o uso em materiais ânodo em baterias de lítio e capacitores eletroquímicos à oxidação fotocatalítica de corantes.

Recentemente vários métodos tem sido utilizados para sintetizar os pós de  $\text{CoMoO}_4$ , tais como reação de estado sólido, precipitação, sol-gel e hidrotérmico. Neste estudo as nanoestruturas de molibdato de cobalto puro e dopado com zinco  $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3\%$ ), foram sintetizadas pelo método hidrotérmico e caracterizados por difração de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS, medidas magnéticas.

No capítulo 1 é mostrada uma breve revisão sobre as propriedades físico-químicas do molibdato de cobalto e seus precursores, e aplicações. O capítulo 2 trás o procedimento de síntese e caracterização dos materiais. No capítulo 3 é mostrada uma breve explicação da teoria em que se baseiam as técnicas de caracterização. Em seguida no capítulo 4, é relatado os procedimentos experimentais utilizados para caracterização dos materiais, no capítulo 5 são mostrados os resultados, bem como as discussões relacionadas a eles. E por fim no capítulo 6 encontra-se a conclusão relacionada a esse trabalho.

## 2 - Revisão da Literatura.

Os compostos de molibdênio, principalmente, os molibdatos de metais de transição tem sido gradualmente utilizado como alternativas promissoras e eficazes em diversos campos tais como magnético e fotocatalises. Além de oferecerem muitas vantagens como baixo custo, recursos abundantes e não agride o meio ambiente. Uma das características mais importantes de compostos de molibdênio é a versatilidade das suas propriedades catalíticas. E esta versatilidade está relacionada com a capacidade dos íons de Mo aparecerem em diferentes estados de oxidação  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$   $\text{Mo}^{2+}$  e  $\text{Mo}^0$  [1]. A vantagem de se ter o molibdênio em dois estados de oxidação  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$  é muito atraente também para o desenvolvimento de baterias com alta densidade de energia. Há vários anos, óxidos de molibdênio têm sido testados como materiais cátodo em baterias recarregável de lítio. Esses óxidos são interessantes, pois agem como “anfitriões” para inserção de lítio. Além disso, a combinação dos óxidos de molibdênio com outros metais, produzem materiais com novas estruturas e propriedades [2].

Assim, devido aos vários estados de oxidação possíveis, o molibdênio pode formar um grande número de ânions com estrutura que variam tamanho. A mais simples é o tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$  que pode ser encontrado no molibdato de sódio. Os íons de molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) tem baixa toxicidade e não agridem o meio ambiente [3,4] além disso eles tem sido muito investigado como um inibidor de corrosão em metais, em vários meios diferentes [5]. X. Li e colaboradores relataram em seus estudos que o molibdato de sódio age como um bom inibidor de corrosão do alumínio em solução de ácido fosfórico e com uma eficiência de inibição da corrosão maior que 84% [6].

O cobalto por sua vez, é um metal de transição situado no grupo 9 (VIII B) da classificação periódica dos elementos. Ele se caracteriza por ser um metal duro, ferromagnético e de coloração cinza aço. Sua temperatura de Curie é de 1388 K, maior entre todos os materiais com propriedades magnéticas. Ocorre em minerais como a cobaltite e esmaltite e normalmente associa-se a minérios de níquel, cobre e ferro dos quais é obtido como subprodutos. Por sua dureza, aparência e resistência à oxidação são usadas em eletrodeposição.

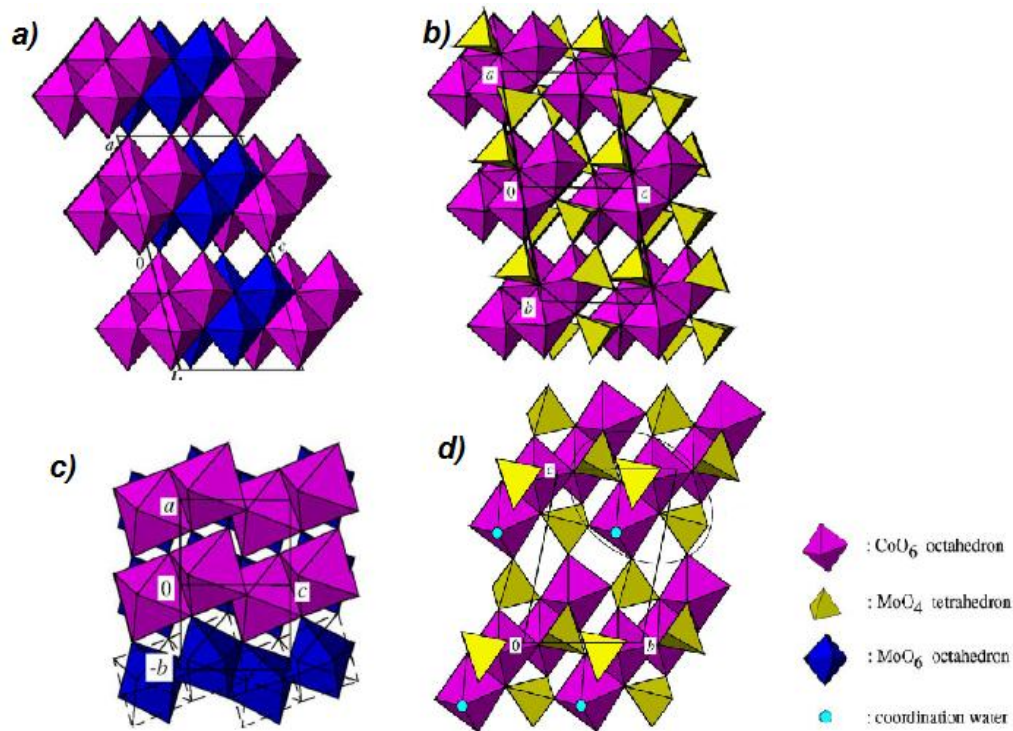
São também muito usados tanto em laboratórios quanto na indústria como catalisadores. Ele pertence a um grupo de importantes compostos por causa de suas propriedades estruturais, magnética e catalítica. Por isso o molibdato de cobalto é um catalisador muito usado para hidrodessulfuração na indústria [7].

O zinco é outro tipo de metal e está situado no grupo 12(IIB). É um metal classificado como metal de transição, mas para muitos não é considerado como tal, uma vez que o zinco só pode formar o íon  $Zn^{2+}$ . É pouco abundante na crosta terrestre, no entanto pode ser obtido com facilidade em minerais como esfalerita, hemimorfita e franklinita normalmente são utilizados em ligas metálicas como o latão e o bronze .

Quando combinado o íon de molibdênio ( $MoO_4^{2-}$ ) com cobalto (Co), em condições ambiente de temperatura e pressão ou sob baixas pressões, forma-se o molibdato de cobalto que cristaliza-se nas estruturas:  $\alpha$ - $CoMoO_4$ , monoclinico com ambos Co e Mo na coordenação octaedro com Co na coordenação octaédrica e Mo na coordenação octaédrica Fig (1-a). Sua estrutura é composta de 4  $CoO_6$  octaedro, ligados entre si, por meio de  $MoO_6$ .

Já o  $\beta$ - $CoMoO_4$ , é também monoclinico, com Co na coordenação octaédrica e Mo na coordenação tetraédrica. Conforme podemos observar, Fig (1-b), a sua estrutura é mais compacta e pode ser considerada como um “pacote” cúbico de oxigênios com um ânion ocupando um sítio [8]. Há ainda uma fase mais densa que aparece somente em altas pressões, Fig (1-c) e outra fase hidratada Fig (1-d).

Figura 1 Representação das estruturas: (a)  $\alpha$ -fase (b)  $\beta$ -fase, (c) fase sob alta pressão, (d) fase hidratada obtida por Kazuo Eda e colaboradores, 2005.



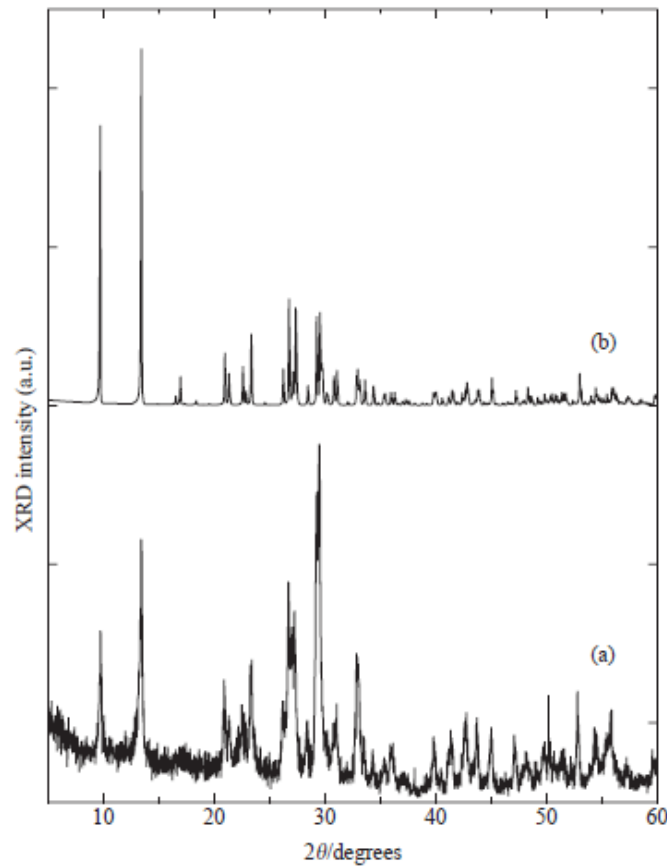
Fonte Kazuo Eda et al, 2005

Para esta última, a chamada fase hidratada, Kazuo-Eda e colaboradores-2005 determinaram sua estrutura cristalina através de medidas de DRX, e segundo o seu trabalho o molibdato de cobalto hidratado cristaliza em uma fase triclinica com os seguintes parâmetros de rede  $a = 6,844 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,933 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,339 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 76,617^\circ$ ,  $\beta = 84,188^\circ$  e  $\gamma = 74,510^\circ$  [9] e grupo espacial P-1.

A figura 2(a) mostra o difratograma simulado com base nos dados do cristal e a Figura 2(b) mostra o difratograma experimental do pó de  $\text{CoMoO}_4$  hidratado [9]. Assim o  $\text{CoMoO}_4$  hidratado apresenta na sua estrutura o átomo de Co na coordenação do octaedro. Esta coordenação do cobalto no molibdato de cobalto hidratado se assemelha à das outras três formas,  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ ,  $\beta\text{-CoMoO}_4$  e a fase obtida sob altas pressões e há ainda semelhança da forma de ligação do octaedro com a fase obtida sob alta pressão.



Figura 2 Difratoograma de Raios-X  $\text{CoMoO}_4$  hidratado: experimental (a) e simulado (b)

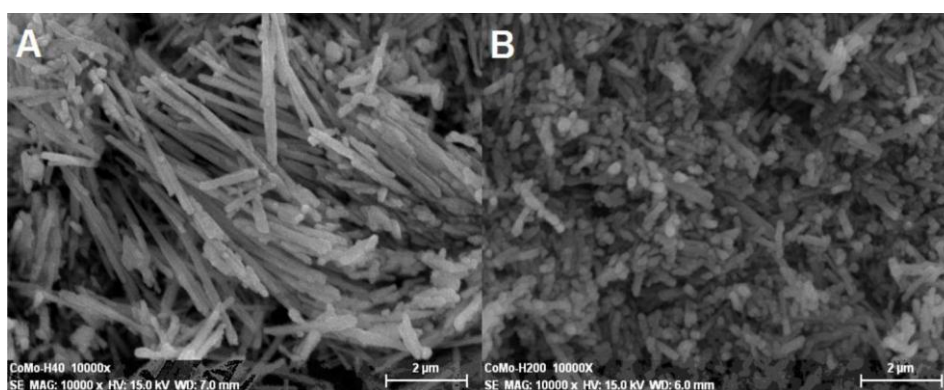


Fonte Kazuo Eda et al, 2005

Kong e colaboradores sintetizaram, via método hidrotérmico nanobastões de  $\text{CoMoO}_4$  usando duas soluções contendo nitrato de cobalto, ciclohexano, n-butanol, brometo de cetil trimetilamônio. Neste trabalho, após a adição destes materiais por microemulsão, a solução foi lavada e seca em temperatura ambiente [10]. Ele observou que o produto era composto de nanobastões pretos e cristalinos. Por outro lado, Rico e colaboradores, calcinaram os pós sintetizados, pelo processo hidrotérmico, e investigou o efeito da temperatura na formação destas estruturas, em todos os casos os bastões tinham a cor púrpura e possuíam vários comprimentos. Ele verificou ainda que esses bastões com comprimentos mais longos estão diretamente relacionadas com a temperatura de síntese [11].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Fig.3(a) e 3(b) obtidas por Rico e colaboradores, mostram os nanobastões de  $\text{CoMoO}_4$  a  $40^\circ\text{C}$  e a  $200^\circ\text{C}$  respectivamente. É possível observar que os comprimentos dos bastões sintetizados em temperaturas menores são maiores que os sintetizados em altas temperaturas, ou seja, os bastões maiores são favorecidos pela baixa temperatura de síntese. G. Kianpour e colaboradores observaram a influencia da temperatura na formação dos bastões e propuseram um mecanismo de formação dos nanobastões: o processo de crescimento do cristal inclui duas etapas [12].

Figura 3 Imagem de SEM do  $\text{CoMoO}_4$  sintetizados a (a)  $40^\circ\text{C}$  e (b)  $200^\circ\text{C}$



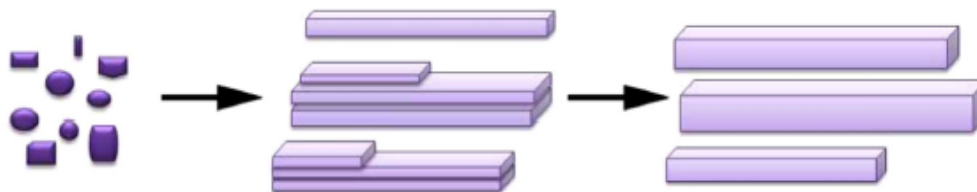
Fonte: Rico e colaboradores, 2013

Um estágio inicial de nucleação e um estágio de crescimento. No início temos uma amostra que tem sua temperatura aumentada para  $50^\circ\text{C}$ . A esta temperatura núcleos são criados, muitos deles crescem em forma de partícula e outros em forma de bastões com pequenos comprimentos. Em outra quantidade da mesma amostra e com a temperatura elevada para  $90^\circ\text{C}$  nanobastões uniformes com diâmetro e comprimentos maiores são obtidos. Esse crescimento, segundo ele, está relacionado com o acréscimo da temperatura sobre a amostra. A Figura 4 mostra o processo de formação do  $\text{CoMoO}_4$ .

Logo se concluiu que o comprimento dos bastões de  $\text{CoMoO}_4$  está associado a temperatura na síntese do material. Várias aplicações têm sido relatadas na literatura para as nanobastões de molibdato de cobalto, como materiais eletrodo em capacitores eletroquímico. Tem sido combinado com outras materiais para ser utilizado em baterias recarregáveis. E alguns

trabalhos com bastões de  $\text{CoMoO}_4$  tem sido relatado na degradação de corante.

Figura 4 Processo de formação do  $\text{CoMoO}_4$



Fonte G. Kianpour, 2013

M-C.Liu e colaboradores, propuseram uma nova estratégia de investigação para o desenvolvimento de novos materiais eletrodo em capacitores eletroquímico. Neste estudo nanobastões de  $\text{CoMoO}_4$  sintetizados por precipitação mostraram promissores para a utilização em capacitores eletroquímicos. Os bastões de  $\text{CoMoO}_4$  apresentaram uma alta capacitância específica e 97,5% da sua capacitância específica inicial do molibdato de cobalto permaneceu, mesmo após vários testes [13]. As excelentes propriedades capacitivas eletroquímica foram atribuídas a estrutura cristalina estável e a microestrutura unidimensional de nanobastões de  $\text{CoMoO}_4$ .

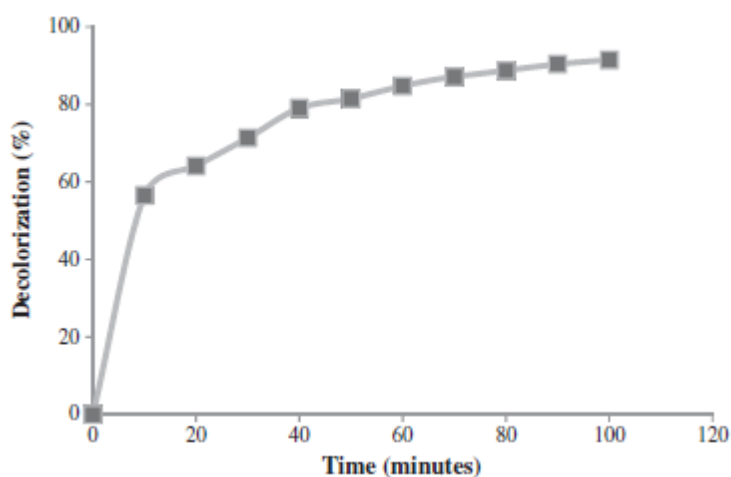
O  $\text{CoMoO}_4$  por conta da sua baixa condutividade tem sido combinado com óxido de grafeno reduzido (rGO), os resultados obtidos desta combinação, mostram uma melhora no desempenho eletroquímico, tornando-o um promissor candidato para a fabricação de materiais ânodo usado em baterias de íon-lítio LIBs [14].

T.Yang e colaboradores [14] relataram em seus trabalhos, que materiais anodo para (LIBs) composto de  $\text{CoMoO}_4/\text{rGO}$  mostraram alta capacitância específica em torno de  $628\text{mAhg}^{-1}$  depois de 100 ciclos numa densidade de corrente de  $100\text{mA g}^{-1}$ . Ainda segundo ele, a propriedade eletroquímica superior do material  $\text{CoMoO}_4/\text{rGO}$  é atribuída ao pequeno diâmetro dos nanobastões de  $\text{CoMoO}_4$  e à presença nanofolhas de óxidos de grafeno reduzido, onde este material não forneceu somente grandes áreas superficiais e dispersão uniforme, mas também uma melhora na eletro-condutividade [14].

Além disso, M. Edrissi e colaboradores [15] sintetizaram nanopartículas de  $\text{CoMoO}_4$  pelos métodos de precipitação e microemulsão, com objetivo de obter materiais com maior área superficial e além disso investigar o comportamento fotocatalítico desses materiais na degradação do corante reativo preto 8 em soluções aquosa.

O resultado é apresentado na figura 5 que mostra que a degradação do corante reativo preto 8 utilizando  $\text{CoMoO}_4$  como catalisador apresenta alta eficiência na remoção do corante. De acordo com o diagrama, na presença do material sintetizado, a degradação de 90% pode ser obtida em 100 min após irradiação UV. [15]

Figura 5 Degradação fotocatalítica do corante reativo preto 8 usando  $\text{CoMoO}_4$

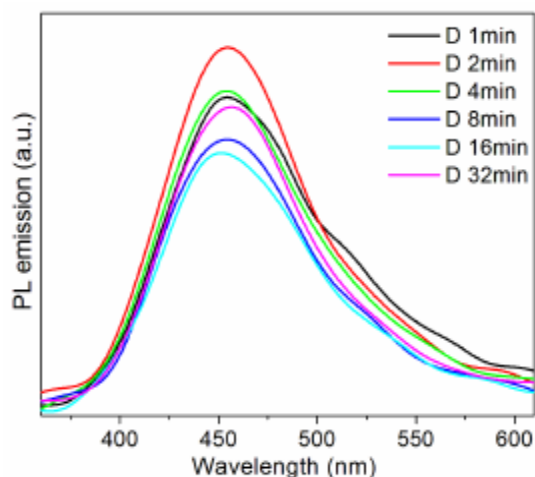


Fonte M. Edrissi 2013

Os molibdatos pertencem ainda a uma família de materiais com excelentes propriedades ópticas para a fabricação de laser e detectores cintilantes que combinado com outros átomos (Fe, Mn, Co, Ni, Mg e Zn) tem sua rede e propriedades modificada[16]. Destes materiais A. P. de Moura e colaboradores investigaram as propriedades ópticas, fotoluminescência, em temperatura ambiente do  $\text{CoMoO}_4$ . Para isso eles sintetizaram o  $\text{CoMoO}_4$  pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, onde se utilizou uma radiação com potencia de 800 W, em temperatura de 140°C durante 1, 2, 4, 8, 16 e 32 minutos, intervalos de tempo em que as amostras ficaram sob a radiação.

O estudo mostrou que o tempo de exposição à radiação influencia no comportamento fotoluminescente. Pela figura 6 é possível verificar as diferentes intensidades das emissões para cada intervalo de tempo sob radiação em que as amostras ficaram submetida e uma mudança nas posições das intensidades máximas.

Figura 6 Espectro de fotoluminescência das amostras de  $\alpha$ -CoMoO<sub>4</sub>



Fonte A.P.Moura 2012

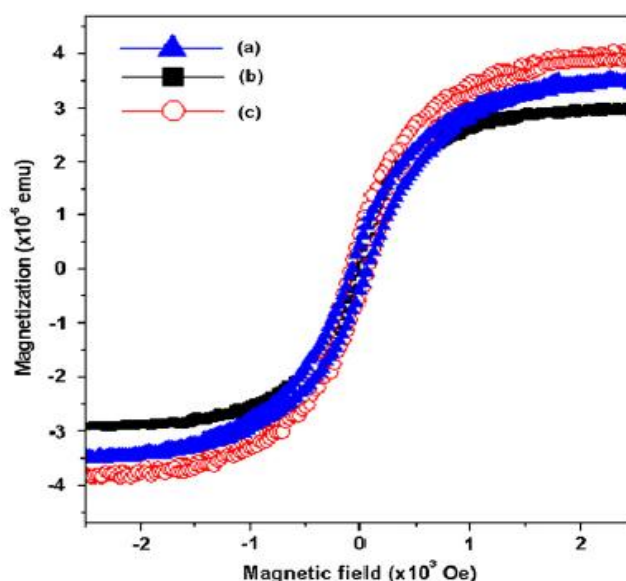
A intensidade máxima de emissão fotoluminescente está relacionada com os diferentes processos de transferência dos elétrons devido aos efeitos de ordem e desordem estrutural do material. Estudo de fotoluminescência em molibdatos sugere ainda que as distorções nos tetraedro MoO<sub>4</sub> formam níveis intermediários de energia dentro do gap entre as bandas de valência e condução [46].

O estudo das propriedades magnéticas de materiais a base de cobalto e zinco tem gerado grande atenção. Diluir semicondutores magnéticos (DMS<sub>s</sub>) em óxidos de zinco tem atraído grande interesse por causa de suas aplicações em dispositivos magnéticos semicondutores, tais como dispositivos de memórias não volátil, computadores quânticos e etc. O termo (DMS<sub>s</sub>) refere-se ao fato de que alguns átomos de uma amostra tal como ZnO estarem sendo substituídos por ions magnéticos. Quando combinado óxido de zinco com o cobalto, esses materiais tem mostrado comportamento ferromagnético. Embora

a origem desse ferromagnetismo tenha gerado muita controvérsia. O material é considerado promissor para a fabricação de dispositivos de spintrônica [17].

A Figura 7 mostra a magnetização em temperatura ambiente para os  $Zn_xCo_{(1-x)}O$ , Y. J. Lin e colaboradores observaram um comportamento ferromagnético em temperatura ambiente para o  $Zn_xCo_{(1-x)}O$  [18]. Pode-se inferir desse trabalho que as propriedades magnéticas de filmes surgem a partir da substituição de Zn por Co na rede do ZnO. Segundo estes autores, as vacâncias de oxigênio e as vacâncias de zinco, desempenham papéis importantes na origem magnética. No entanto a origem final de ferromagnetismo na maioria dos materiais a base de metais de transição não é totalmente claro, na explicação desta questão. Existem inúmeros modelos na literatura, mas nenhum deles explica de maneira satisfatória esse comportamento ferromagnético. Incluindo o modelo do ferromagnetismo de Zener.

Figura 7 Curvas de magnetização em temperatura ambiente para filmes de  $Zn_{(1-x)}Co_xO$ : (a)  $x = 0,024$ , (b)  $0,038$  e (c)  $x = 0,061$



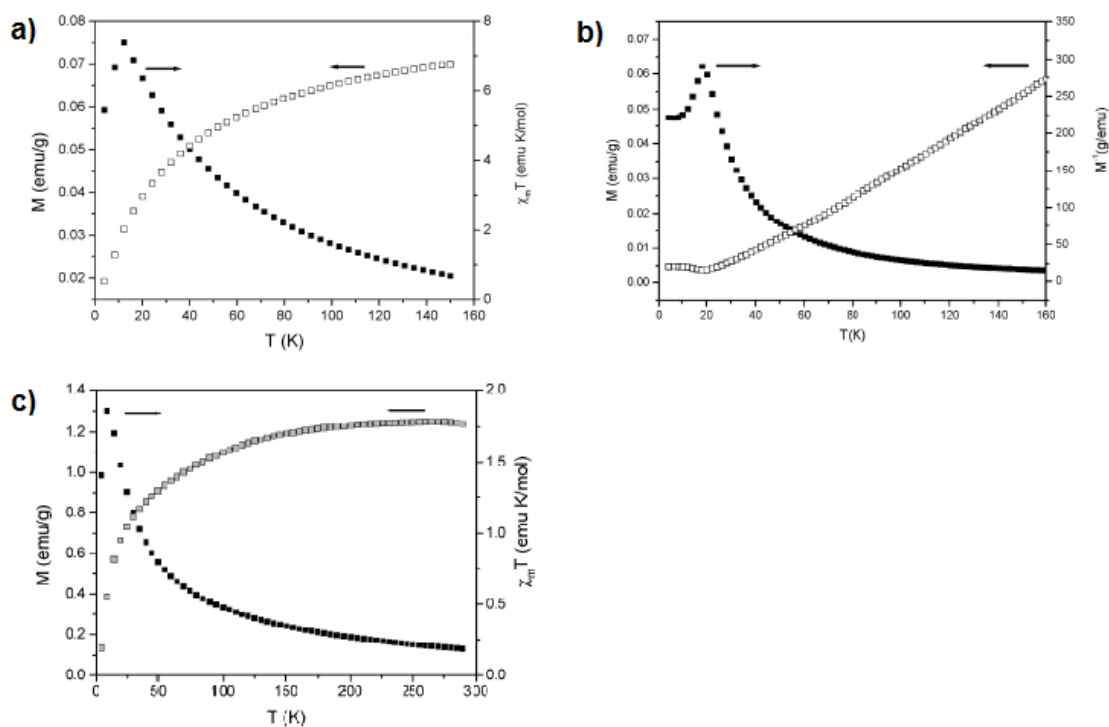
Y.J Lin e colaboradores 2008

Há vários anos, têm-se preparados molibdatos com metais de transição por causa de suas propriedades magnéticas. Nesse sentido molibdatos de metais de transição hidratados  $PMoO_4.nH_2O$  ( $P = Co, Ni, Mn$ ) foram sintetizados por Y. Ding e colaboradores, pelo método hidrotérmico, com

nano/microestruturas bem definidas e posteriormente as propriedades magnéticas desses compostos foram investigadas. Para o  $\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a magnetização foi medida no intervalo de temperatura entre 4 e 150K [19]. A dependência da temperatura de magnetização e do produto  $\chi_m T$  obtidos por ele é mostrada na Figura 8(a).

Um ordenamento antiferromagnético é observado em torno de 12K para  $\text{MnMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . O ordenamento antiferromagnético consiste no alinhamento dos momentos magnéticos no mesmo sentido, mas em direções opostas de forma a se ter a magnetização total nula. A magnetização do  $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  foi medido entre as temperaturas 4 e 250K, para o molibdato de cobalto hidratado o ordenamento antiferromagnético foi observado em torno de 9K. (Figura 8-c). Em temperaturas mais elevadas o  $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  segue a lei Curie-Weiss. O  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mostrou propriedades magnéticas semelhantes. Foi medida a sua magnetização, entre a temperatura de 4-160K. O ordenamento antiferromagnético para este material ocorreu em 18K Fig 8(b).

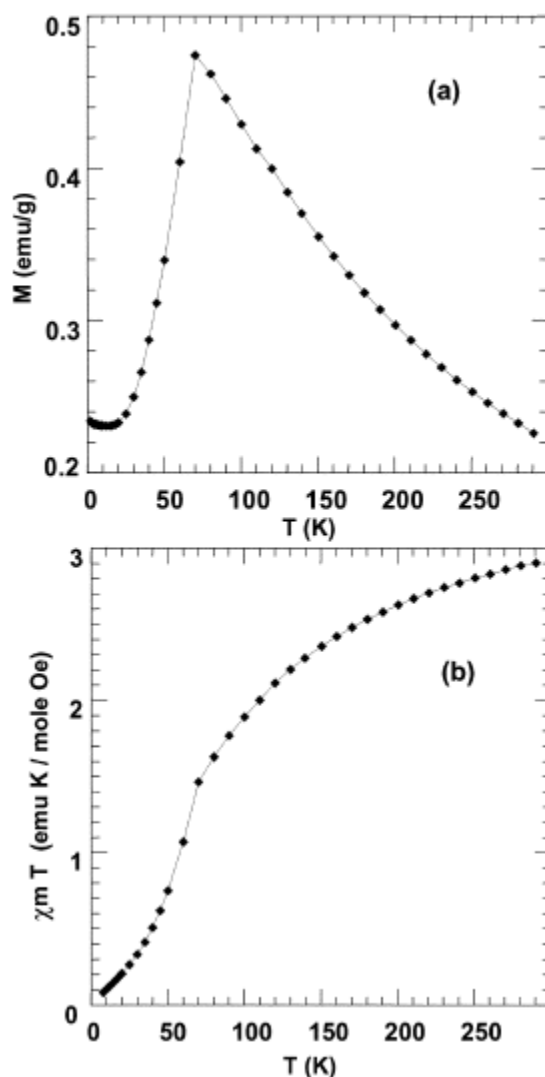
**Figura 8** Magnetização e  $\chi_m T$  dependente da temperatura para os materiais  $\text{PMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (P = Co, Ni, Mn).



Fonte: Y. Ding et al 2008

Outro material que possui propriedade antiferromagnéticas interessantes é o CoMoO-II. Ele é obtido aplicando alta pressão sobre o material  $\alpha$ -CoMoO<sub>4</sub> pré sintetizado a 600°C e pressão de 5 Gpa (~49350atm). Para este material, a figura 9 mostra a magnetização medida entre 4K e 290 K [20], onde podemos observar, portanto, que todos esses molibdatos são paramagnéticos em temperatura ambiente, mas mostram que em temperatura extremamente baixa o comportamento antiferromagnético.

Figura 9 Gráfico da magnetização e do produto  $\chi_m T$  em função da temperatura



Fonte: C. Livage e colaboradores 2002.



### 3 - Experimental.

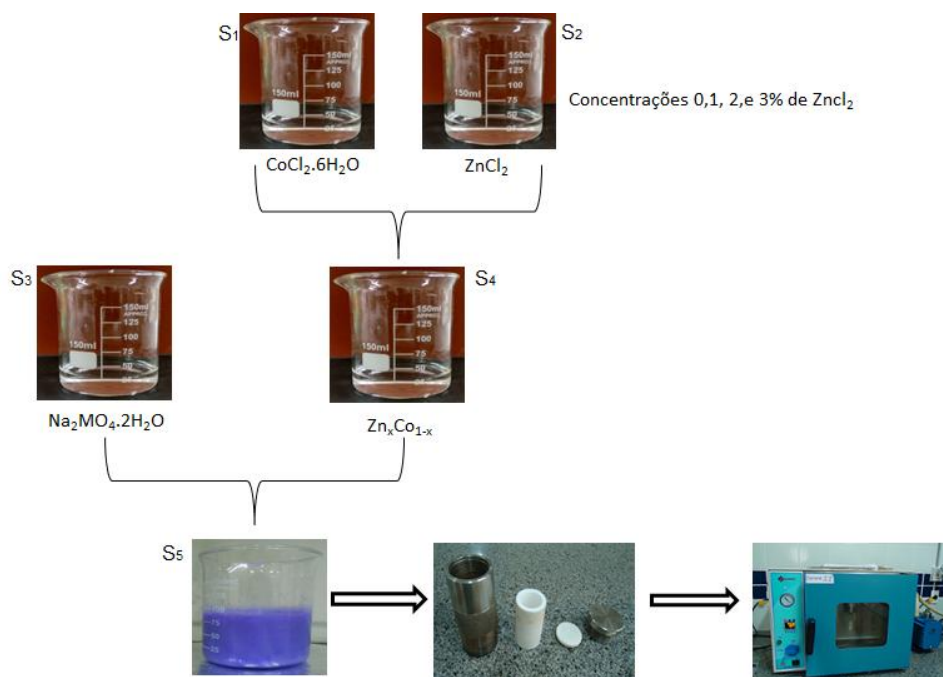
#### 3.1 Síntese

As nanoestruturas de molibdato de cobalto puro e dopado com zinco  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$  foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, estando os materiais precursores utilizados para isto, bem como o grau de pureza destes, mostrados na tabela 1. As quantidades utilizadas seguiram os cálculos estequiométricos. Além disso, os procedimentos para a realização da síntese são mostrados na Figura 10.

Tabela 1 Materiais precursores utilizados para as sínteses do  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$ .

Material	Fabricante	Pureza
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Sigma-aldrich	99,9%
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-aldrich	98,99%
$ZnCl_2$	Sigma-aldrich	98,99%

Figura 10 Fluxograma da síntese do  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$   $x = 0, 1, 2$  e  $3\%$ .



Fonte: próprio autor

Para a realização da síntese, os precursores foram diluídos em água deionizada formando as soluções  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  e colocados em agitação sob temperatura ambiente por 5min. Em seguida as soluções  $S_3$  e  $S_4$  foram

misturadas e agitadas por um período de 5 min gerando a solução S<sub>5</sub>. Foi possível observar ainda, que a proporção em que a solução S<sub>5</sub> era agitada, uma mudança gradativa na tonalidade da solução ocorria em função do tempo de agitação da esquerda pra direita, conforme pode ser observada na figura 11.

Figura 11 mudança de cor na solução em agitação em função do tempo



Fonte: próprio autor

Após o tempo de agitação de S<sub>5</sub> o PH foi medido e o valor se encontrava em torno de 5,5. Após isso colocamos a solução S<sub>5</sub> em um copo de teflon e depois numa autoclave, levamo-la a uma estufa onde foi colocada à 150°C por um período de 12h e após resfriada foi observado a formação de um pó. Com objetivo de remover possíveis impurezas o processo de lavagem ocorreu em uma centrifuga com uma frequência de rotação de 3000 rpm. O processo de secagem ocorreu em uma estufa a 150 °C.

Uma vez obtidos os pós secos, estes foram guardados em um *eppendorf*, para serem caracterizados posteriormente pelas técnicas de difração de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS e medidas magnéticas.

## 4 – Fundamentação teórica

### 4.1 Difração de Raios-X (DRX)

O estudo dos cristais e os seus padrões de difração de raios-X é fascinante e complexo. A partir de uma estrutura de cristal conhecida, um padrão de difração pode ser construído teoricamente utilizando álgebra vetorial e determinando com isso a intensidade relativa dos feixes difratados [21]. Mas para a finalidade deste trabalho, é suficiente saber que um padrão de difração pode ser obtido experimentalmente e o padrão resultante é característico de um material cristalino específico.

Atualmente considerada uma ferramenta para a investigação da estrutura da matéria. A difração de raios-X foi usada somente para a determinação da estrutura cristalina. Contudo, mais tarde, outras aplicações foram desenvolvidas, e hoje o método é aplicado, não somente para determinar a estrutura, mas à diversos problemas tais como a análise química, estudo da fase de equilíbrio, medida do tamanho da partícula e determinação da orientação de um cristal [22]. Em resumo o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética que surge devido à interação entre os feixes de raios-X incidentes e os elétrons que compõe os átomos de um material é chamado de difração de raios-X.

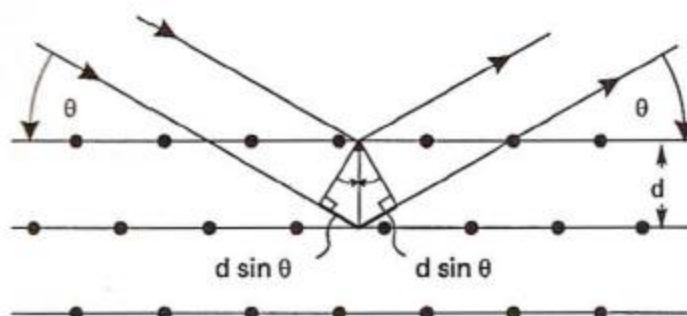
Quando uma radiação eletromagnética incide sobre o material. Esta radiação que tem um comprimento de onda da ordem de alguns angstroms [23] possui certa direção, o que resulta num grande número de reflexões e isto ocorre devido ao fenômeno da interferência construtiva.

Uma explicação para se tentar entender em qual direção essas reflexões ocorrem foi dada por Bragg. Segundo ele, se conseguirmos medir as intensidades e as posições angulares destas reflexões, podemos deduzir os espaços e os arranjos moleculares e com isso determinar a geometria de um cristal. Porém para que haja interferência construtiva, ou seja, difração é importante que os raios refratados satisfaçam uma importante lei que é chamada de lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente o plano de átomos,  $d$  é a distancia entre os planos,  $n$  é um numero inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes. Na Figura 13, as linhas horizontais representam os planos e as setas indicam os raios-X que incidem sobre o cristal.

Figura 12 Ilustração da reflexão de um feixe de raios-X por planos de cristal.



Fonte: Oliveira, 2005

O cristal é formado por um arranjo tridimensional periódico de blocos idênticos que se repete ao longo de uma estrutura. Esses blocos podem ser representados por átomos ou moléculas, este arranjo é chamado de rede cristalina. Essa estrutura que se repete é chamada de célula unitária sendo esta a menor estrutura que representa um cristal.

A célula unitária possui sete tipos de simetria, que são cubica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclinica e triclinica. A diferença entre essas células unitária esta na relação entre os seus parâmetros de rede. Existem seis parâmetros de rede:  $a$ ,  $b$ , e  $c$  indicam o comprimento dos três eixos, enquanto  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os ângulos existentes em um vértice de uma célula. Para um cristal de NaCl, por exemplo, que tem simetria cubica, os parâmetros são  $a = b = c = 5,64\text{Å}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Na Tabela 1 temos os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede de suas células unitárias. Com isso é possível obter as 14 redes de Bravais.

**Tabela 2** Relação entre os parâmetros redes e os tipos de simetria das células unitárias.

Sistema	Parâmetros de Rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrica (ou trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

O DRX é um excelente método para identificar fases e caracterizar as propriedades estruturais do material. Portanto, ao analisar neste trabalho o material através da técnica de difração de raios-X, estamos interessados em um padrão de difração, uma vez que este padrão é único para cada tipo de cristal. Desta forma, é possível determinar além das fases, a composição destes materiais.

#### **4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).**

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é com certeza uma das mais importantes ferramentas utilizada por pesquisadores nos dias atuais com esta finalidade. Ela além de ser uma técnica que requer uma quantidade relativamente pequena de amostras, tem como uma de suas grandes vantagens, o fato de poder estudar uma amostra em qualquer estado físico, seja ele, líquido ou sólido (pós), ou gás. Sua utilização é possível porque os átomos que formam uma molécula vibram com frequências específicas.

A obtenção do espectro de infravermelho se dá pela passagem de radiação infravermelha numa amostra e determinando posteriormente qual fração desta radiação é absorvida. Tratando de maneira clássica, a absorção é

devida a variação do momento de dipolo, onde a frequência absorvida deve ser igual a frequência de oscilação da molécula. Para uma molécula diatômica heteronuclear o momento de dipolo  $\mu$  é diferente de zero e varia com a coordenada  $q$ . O  $\mu$  pode ser representada por uma serie de Taylor.

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)q + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2\mu}{dq^2}\right)q^2 + \dots$$

Onde  $\mu_0$  é o momento de dipolo intrínseco da molécula. Para que haja absorção a condição é  $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$  para todos os componentes de  $\mu_x, \mu_y$  ou  $\mu_z$ . Ou seja, deve haver uma variação do momento de intrínseco na molécula.

Esse momento de dipolo é gerado pelos movimentos periódicos dos núcleos atômicos positivos e resultam em movimentos relativos das cargas elétricas negativas, influenciando na permissividade do material. Portanto a espectroscopia no infravermelho é empregada para o estudo dos modos vibracionais típicos das moléculas que compõem os materiais. Os princípios da espectroscopia no infravermelho serão explorados para extrair informações sobre os modos de vibração dos materiais sintetizados neste trabalho.

### 4.3 Espectroscopia Raman

Uma técnica que consiste na aplicação de campos oscilantes em amostras, a espectroscopia Raman, tem por objetivo estudar as estruturas e as propriedades físicas do material, mais precisamente os arranjos moleculares. Uma radiação monocromática, por exemplo, quando incide sobre uma molécula, esta recebe uma energia de tal forma que seu estado vibracional é alterado. Essas mudanças no estado da molécula são observadas através da percepção da radiação, normalmente na região do visível ou infravermelho próximo, espalhada elasticamente e inelasticamente pelas moléculas. O efeito Raman é consequência do espalhamento inelástico da radiação monocromática.

Como mencionado anteriormente, um campo elétrico ao interagir com a molécula provocará um momento de dipolo induzido. Este vetor do momento

de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e pode ser descrito  $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ , sendo  $\mathbf{E}$  o vetor campo elétrico da radiação incidente e  $\alpha$  é a polarizabilidade do momento de dipolo da molécula ser variado por um campo elétrico [24]. Desenvolvendo  $\alpha$  em serie de Taylor em função de uma coordenada interna  $q$  e considerando a coordenada  $q$  e o campo  $\mathbf{E}$  descritos por oscilações harmônicas:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 \cos(2\pi\nu_v t) \text{ e } \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t),$$

Onde  $\nu_v$  e  $\nu_0$ , são, respectivamente, a frequência vibracional e da radiação que incide sobre o material. O momento de dipolo induzido resultará:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \mathbf{q}_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t),$$

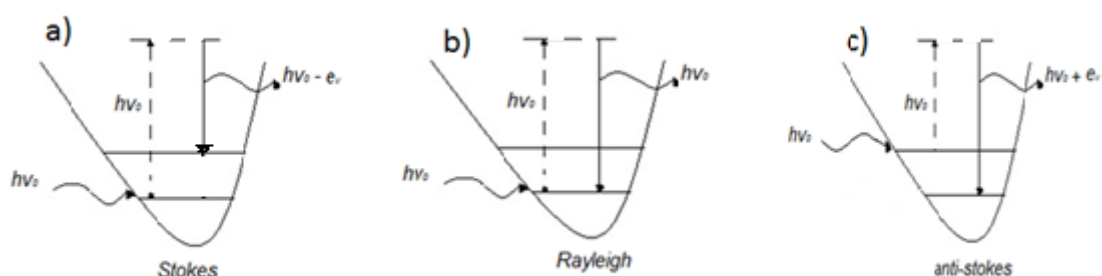
Recordando que  $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$ , temos.

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \mathbf{q}_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}.$$

No lado direito da equação, o primeiro termo comporta apenas a frequência da radiação incidente e representa o espalhamento de Rayleigh. No segundo termo, surgem radiações espalhadas inelasticamente e representa o espalhamento Raman. O espalhamento com frequência  $\nu_0 - \nu_v$  é denominado Raman Stokes e  $\nu_0 + \nu_v$  é a banda Anti-Stokes, é fácil perceber que para haver espalhamento Raman  $(d\alpha/dq) \neq 0$ , isto é, deve haver variação da polarizabilidade para pequenos deslocamentos de  $q$  nas proximidades da posição de equilíbrio.

A radiação espalhada pode ser representada pela figura abaixo:

Figura 13 Mecanismo de Espalhamento Raman.



Fonte: O. SALA, 2008

Quando um fóton com energia  $h\nu_0$  incide sobre uma molécula que está no estado fundamental Figura 14(a) ela passa para um estado intermediário ou “virtual” (virtual, porque não se trata exatamente de um estado estacionário) então em seguida decai para um estado de vibração, de energia menor que a incidente,  $h\nu_0 - e_v$ , este é o espalhamento Raman Stokes. No espalhamento Rayleigh Fig14(b), o fóton incide sobre a molécula, num estado inicial. Ela ascende a um nível virtual e retorna ao mesmo estado inicial. No espalhamento anti-Stokes Fig14(c), a molécula já está em um estado excitado, ao interagir com um fóton absorve sua energia e retorna ao estado intermediário e estaciona em um estado de menor energia que o inicial, emitindo nessa transição um fóton com energia da radiação incidente somada com a diferença de energia entre níveis final e inicial. ,  $h\nu_0 + e_v$ .

No espalhamento Raman, o fóton incide sobre a molécula que fica excitada, provocando nesta, uma agitação dos níveis de energia e transitando-a para uma espécie de estado virtual. A energia deste fóton espalhado inelasticamente pode ser menor ou maior que a sua energia incidente, esta diferença na energia é igual à transição vibracional da molécula. Com isso o momento de dipolo induzido é dado por

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j$$

Em outras palavras,  $P$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$



$$P_y = \alpha_{xy}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$P_z = \alpha_{xz}E_x + \alpha_{yz}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

O comportamento de uma molécula é então descrito por nove quantidades ( $\alpha_{xx} + \alpha_{xz} + \alpha_{yz} \dots$ ). O conjunto destes nove coeficientes é chamado de tensor de polarizabilidade.

Com isso, coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria do espalhamento empregada no experimento podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada [25]. O espectro Raman nos fornece uma medida direta dos modos normais de vibração de uma molécula, que por sua vez, dependem intrinsecamente dos átomos que constitui esta molécula.

A espectroscopia Raman é principalmente uma ferramenta de caracterização. O espectro é mais sensível aos comprimentos e arranjos das bandas que às composições químicas. Por isso ela será utilizada nesse trabalho de pesquisa por ser uma técnica muito útil para a identificação das fases cristalinas, obtendo com isso informações sobre as estruturas dos materiais [26].

#### **4.4 Espectroscopias na região do ultravioleta e visível (UV-vis)**

Quando a radiação interage com a matéria, um número de processos pode ocorrer, incluindo reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência fosforescência (absorção e remissão). Em geral, quando medimos o espectro UV-visível, consideramos que somente a absorção ocorre [27].

Uma luz pode atravessar uma amostra ou é ser refletida por ela, a quantidade absorvida é a diferença entre a radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida. A luz absorvida é chamada também de transmitância ou absorbância.

A transmitância é normalmente dada pela relação

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ ou } \%T = \frac{I}{I_0} \times 100 ,$$

Onde  $I$  e  $I_0$  são as intensidades da radiação incidente e transmitida respectivamente.

A absorvância é definida como sendo

$$A = -\log T ,$$

As moléculas tem movimento rotacional e vibracional. Esses movimentos são quantizados, a teoria quântica afirma que os níveis dos elétrons nos átomos são quantizados, ou seja, os elétrons só podem ocupar estados com valores discretos de energia, isso significa na prática que ele passará de um nível energético para outro se receber uma quantidade de energia correspondente à diferença de energia entre os níveis, impedindo com isso que mude de nível eletrônico. Esse nível de energia rotacional e vibracional também depende da estrutura molecular. Cada elemento tem estrutura molecular e níveis energéticos diferenciados. Isso permite apenas absorção de energia com determinadas frequências.

#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os microscópios eletrônicos são instrumentos científicos que utilizam um feixe de elétrons altamente energéticos para examinar em uma escala muito pequena. Esta medida pode produzir informações sobre a morfologia (forma e tamanho das partículas que constituem o material), topologia (características da superfície de um material) [28]. Além disso, através de uma técnica complementar, denominada espectroscopia Energia Dispersiva de raios-X (EDS), pode-se obter as informações sobre a composição atômica do material. Na prática a EDS é mais frequentemente usada para a análise elementar qualitativa, simplesmente para determinar quais elementos estão presentes e a sua abundância relativa. Uma vantagem muito importante do espectrômetro de Energia Dispersiva é que ele pode ser posicionado muito perto da amostra.

A técnica utilizada neste trabalho para obter informações sobre a da morfologia do material foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ela usa

quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação e, fornecendo, portanto, uma grande riqueza de informações adicionais sobre os materiais.

O princípio de funcionamento do MEV consiste em incidir um feixe de elétrons numa amostra. Parte destes elétrons que incidem constituem um volume de interação com as amostras. É neste volume que os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens. Porém para serem detectadas, as partículas e/ou os Raios-X que resultam da interação entre o feixe e a amostra devem retornar a superfície do material para serem captadas pelo detector.

A imagem formada a partir do sinal detectado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

#### **4.6 Comportamento magnético**

O magnetismo, fenômeno segundo o qual os materiais impõem uma força ou influência de atração ou de repulsão sobre outros materiais, é conhecido há milhares de anos. Magneticamente os materiais podem pertencer ao grupo dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, tendo além destes, o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo que são consideradas subclasses do ferromagnetismo [29,30].

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são consequências dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais. Sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que gera um campo magnético muito pequeno e que possui um momento magnético ao longo de seu eixo de rotação. Em cada átomo individual os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; isso também é válido para os momentos de spin eletrônico.

O momento magnético líquido ou global de um átomo é simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto orbitais como de spin e levando-se em consideração os cancelamentos de momento [29]. A seguir, faremos uma breve descrição de cada uma das principais características magnéticas macroscópicas dos materiais.

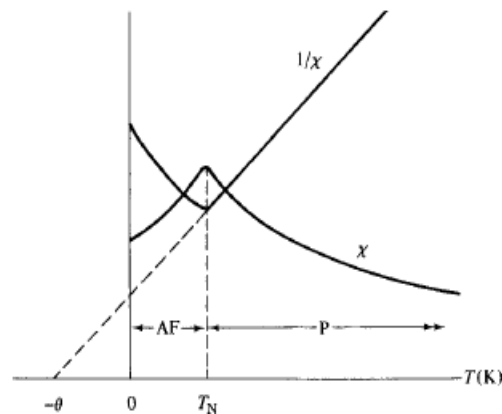
I. Diamagnetismo: é uma forma muito fraca de magnetismo não permanente e que persiste quando um campo externo é aplicado. É induzido devido a uma mudança no movimento orbital dos elétrons. O campo induzido no material tem sentido oposto ao campo externo e sua magnitude é muito pequena. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais; contudo, somente é observado quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes;

II. Paramagnetismo: surge de um momento magnético resultante do cancelamento dos momentos magnéticos dos spins e/ou orbital do elétron. Sua orientação é aleatória e seus dipolos estão livres para girar. Preferencialmente os dipolos atômicos se alinham com o campo externo.

III. Antiferromagnetismo: materiais antiferromagnéticos são substâncias que apresentam susceptibilidade magnética pequena em todas as temperaturas, mas sua temperatura varia em um caminho peculiar com a temperatura. A princípio, eles podem ser considerados como paramagnéticos anômalos. No entanto, um estudo minucioso mostrou que a sua estrutura magnética é completamente diferente [31].

A figura 15 mostra o caminho na qual a susceptibilidade de um material antiferromagnético varia com a temperatura. À medida que a temperatura diminui a susceptibilidade  $\chi$  aumenta passando por um máximo em uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel  $T_N$ . A substância é paramagnética acima de  $T_N$  e antiferromagnética abaixo dela. A temperatura de Néel muitas vezes encontra-se abaixo da temperatura ambiente, de modo que muitas vezes é necessário fazer medidas da susceptibilidade a temperaturas muito baixas, para saber se uma substância paramagnética em temperatura ambiente é antiferromagnética em temperaturas mais baixas [31].

Figura 14 Dependência da susceptibilidade  $\chi_m$  e inverso da susceptibilidade  $1/\chi_m$  com a temperatura para material antiferromagnético. AF = antiferromagnético, P = paramagnético.



Fonte [B.D. Cullity e colaboradores 2009]

IV. Ferromagnetismo: alguns metais de transição como Fe (e suas ferritas), Co, Ni e alguns terras-raras como Gd apresentam um momento magnético permanente e mesmo na ausência de um campo externo manifestam magnetizações muito grandes. Os spins estão alinhados mutuamente em regiões volumétricas do cristal relativamente grandes, conhecidas como domínios;

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Os mesmos podem ser classificados em dois grupos; duros e moles (ou doces). Essa classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado. O tipo de cada material é determinado pelo ciclo de histerese [29-30].

A magnetização de um sólido é dada por

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}, \quad 1$$

Onde  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética do vácuo, uma constante que possui valor de  $1257 \times 10^{-6} \text{H/m}$ . A razão entre  $\mu$  de um material e a do vácuo é.

$$\mu_r = \mu / \mu_0, \quad 2$$

Onde  $\mu_r$  é conhecido como permeabilidade relativa. A mesma é a medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado, ou a facilidade com a qual um campo  $B$  pode ser induzido na presença de um  $H$  externo.

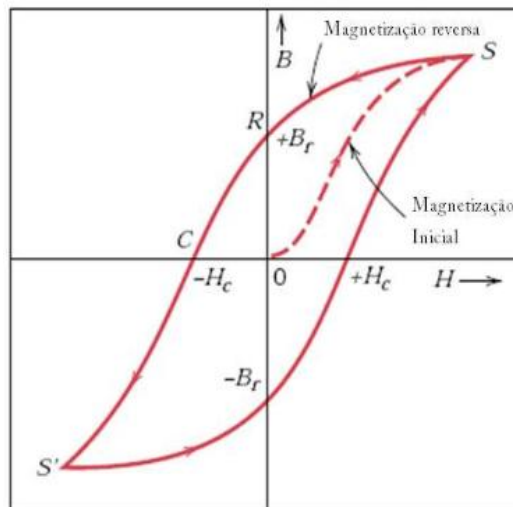
A magnitude de  $M$  é proporcional ao campo aplicado segundo a equação

$$M = X_m H \quad 3$$

E  $X_m$  é chamada susceptibilidade magnética, onde  $X_m = \mu_r - 1$ ,

O ciclo de histerese representa a magnetização  $M$  resultante em função do  $H$  aplicado, como está ilustrado na Figura 16. Quando um material não está magnetizado, seus domínios magnéticos estão disposto de forma aleatória e desordenado. No entanto, ao aplicar uma força magnética, os domínios se alinham com o campo aplicado. Os domínios inverterão também suas orientações, se invertermos o sentido do campo.

Figura 15 Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e o ciclo de histerese para um material magnético hipotético com ferromagnetismo.



Fonte: [B. Voutou e colaboradores 2008] [29]

A curva começa na origem e à medida que o valor de H aumenta (linha tracejada), a magnetização M aumenta até alcançar um valor máximo que é chamado de magnetização de saturação ( $M_s$ ). Figura 16 – mostra a curva de magnetização inicial (linha tracejada) e o ciclo de histerese para um material magnético [29].

Após alcançar a magnetização de saturação ( $M_s$ ), o  $H$  é reduzido até o valor nulo inicial, observando-se que os valores de magnetização obtidos não coincidem com os valores iniciais da curva ( $M=0$ ), ou seja, existirá um magnetismo residual ( $M_r$ ). Um efeito de histerese é produzido, onde o campo  $M$  se defasa em relação ao  $H$  aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. Para reduzir o campo  $M$  no interior do material até zero, um campo  $H$  de magnitude  $-H_c$  (campo coercivo) deve ser aplicado em uma direção oposta a do campo original. Com a continuação do campo aplicado na direção inversa, a saturação é atingida no sentido oposto correspondendo a  $M_s$ . Uma segunda inversão até o ponto de saturação inicial completa o ciclo simétrico de histerese, produzindo tanto uma remanência negativa ( $-M_r$ ) como uma coercibilidade positiva ( $+H_c$ ).

A área interna da curva reflete diretamente a dificuldade que uma dada força  $H$  encontrará em orientar os domínios de um material ferromagnético. Portanto, este valor se refere à perda de energia, que é manifestada sobre a forma de calor gerada no interior da amostra magnética. Materiais com pequeno valor de  $H_c$  e de elevada susceptibilidade  $X_m$  são materiais magnéticos moles; quando ocorre o inverso, são materiais magnéticos duros [29,30]. A área interna da curva de histerese reflete diretamente a dificuldade que uma dada força magnética  $H$  encontrará em orientar os domínios de um material ferromagnético. Reflete, portanto, o trabalho realizado por  $H$  para obter  $B$ . Assim sendo, a curva de histerese tem uma relação íntima com o trabalho magnético efetuado, trabalho magnético esse consumido pelos domínios. Não é, portanto, um trabalho útil, do próprio processo de magnetização, sendo antes uma perda de energia, chegando-se assim a uma nova grandeza, que é a potência de perda por histerese de um circuito magnético [30]. Esta potência de perda não será abordada neste trabalho, pois não serve a este propósito.

## 5 – Procedimentos Experimentais

### 5.1 Difração de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de confirmar a estrutura cristalina das amostras sintetizadas, foram realizados experimentos de difração de raios-X de pó a temperatura ambiente. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular do Departamento de Física da UFC, onde foi utilizado um difratômetro de raios-X (modelo D8 Advance da Bruker Optics) usando radiação monocromática de  $Cu K\alpha$ . A tensão e corrente de operação do tubo de raios-X foram de 40 kV e 40 mA, o intervalo angular usado foi de 15 a 60° com um passo de 0,02° e velocidade angular de 0,5°/min.

### 5.2 Espectroscopia na região do UV-vis

O gap de energia ( $E_g$ ) é uma importante característica dos semicondutores que determina suas aplicações em optoeletrônica [32-35]. Para semicondutores em filmes é mais fácil obter os valores dos seus espectros de absorção conhecendo suas espessuras, por esta razão a espectroscopia UV-vis é usada frequentemente para caracterizar esses tipos de filmes [36]. Por outro lado é comum obter amostras em pós e frequentemente a espectroscopia de absorção UV-vis é realizada dispersando a amostra em meios líquidos como água, etanol ou metanol [37]. O problema aparece quando o tamanho das partículas que compõem a amostras é grande. Pois estas partículas precipitam-se e fica mais difícil a interpretação desse espectro. É devido a esta complicação que preferimos usar a técnica, cuja teoria foi proposta por Kubelka e Munk(K-M) [36], a espectroscopia por refletância difusa. A teoria de Kubelka-Munk descreve a propagação da radiação ao atravessar um meio que absorve, emite e espalha luz. Ela supõe-se que a luz se propaga em apenas duas direções opostas. Originalmente K-M propuseram um modelo para descrever o comportamento da luz dispersando no interior da amostra, que é baseado nas seguintes equações diferenciais.

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx,$$



Onde  $i$  e  $j$  são respectivamente a intensidades da luz que viaja dentro das superfícies iluminadas e não iluminadas da amostra;  $dx$  é o seguimento de caminho percorrido pela luz;  $S$  e  $K$  são os coeficientes de espalhamento e absorção respectivamente. Para o caso de uma amostra infinitamente espessa, o suporte de amostra não influencia na refletância. Nestes casos, a equação K-M para alguns comprimentos de torna-se:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty});$$

$F(R_{\infty})$  É chamado de remissão ou função de Kubelka-Munk.

O gap de energia  $E_g$  e o coeficiente  $\alpha$  de um semiconductor de gap de energia direto relacionam-se por uma equação conhecida [38]

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^{1/2};$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear do material,  $hv$  é a energia do fóton e  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade. Combinando com função de K-M obtemos a relação

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_1(hv - E_g)^{1/2}$$

Logo, se obtivermos  $F(R_{\infty})$  na equação de K-M e fazendo um gráfico  $[F(R_{\infty})hv]^2$  versus  $hv$ , podemos extrair o gap de energia  $E_g$  de uma amostra em pó.

Por causa da sua simplicidade e, portanto, utilidade, a teoria tem sido o modelo teórico mais amplamente aplicado no estudo de propagação da luz em meios turvos, desde sua introdução em 1930. Portanto o gap de energia óptico foi calculado pelo método de Kubelka and Munk ( $E_{gap}$ ) que se baseia na transformação de medidas de reflectância difusa para estimar os valores de ( $E_{gap}$ ) com boa precisão.

Os procedimentos para a realização da caracterização na região do ultravioleta e visível foram realizados no laboratório do grupo de materiais e bionanotecnologia da UFPI (GMNanoBIO). Para esta caracterização foi

utilizado um espectrofotômetro (UV 3600 – Shimadzu) com varredura de 200-800nm e foi usado o sulfato de bário como linha de base.

### 5.3 Espectroscopia no infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR)

As medidas do espectro de infravermelho foram realizados no laboratório do grupo de materiais e bionanotecnologia da UFPI (GMNanoBIO), da UFPI utilizando um equipamento *Bruker*, modelo *Vertex 70*, na faixa de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>, (Fig-17), foi usado o programa opus software. Normalmente as medidas de infravermelho são feitas por análise de FTIR no modo transmissão utilizando brometo de potássio (Kbr) no preparo das pastilhas. No entanto, a análise do material sintetizado neste estudo foi feita pela medida da reflectância total atenuada.

Figura 16 Espectrômetro no infravermelho utilizado na obtenção dos espectros.



Fonte: próprio autor

O princípio da reflectância total atenuada se baseia na reflexão que ocorre quando a radiação passa de um meio menos denso para um meio mais denso, que pode ser um cristal de ATR e a amostra respectivamente. Nesta configuração o raio infravermelho é direcionado para o cristal. O feixe de luz que incide na amostra atua como se a penetrasse a uma pequena profundidade. Essa profundidade ( $d_p$ ) é dada pela equação:

$$d_p = \frac{\lambda}{\{2\pi n_1 [\text{sen}^2(\theta) - (n_2/n_1)^2]^{1/2}\}}$$

Onde,

$\theta$  = ângulo de incidência

$\lambda$  = comprimento de onda

$n_1 = \text{Índice de refração do (cristal ATR)}$

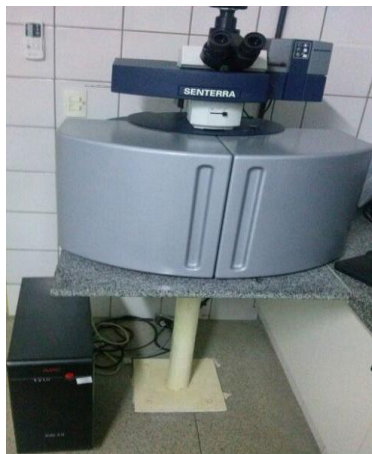
$n_2 = \text{Índice de refração (amostra)}$

A espectroscopia no infravermelho por reflectância atenuada tem como grande característica sua utilidade para examinar materiais densos ou com alta absorção. Assim, analisados corretamente, ela fornece informações úteis que vai além das ligações químicas que podem ser extraídos a partir dos espectros de FTIR.

#### 5.4 Espectroscopia Raman

Com o objetivo de estudar as propriedades vibracionais por espectroscopia Raman e conseqüentemente a estrutura dos materiais  $\text{CoMoO}_4$  e  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  (com  $x = 1,2$  e  $3\%$ ), basicamente, são necessários os seguintes componentes: uma fonte excitadora de luz, um componente dispersivo para decompor a radiação eletromagnética espalhada pela amostra e um fotodetector. Por isso os materiais sintetizados foram analisados utilizando o espectrômetro Raman do laboratório interdisciplinar de materiais avançados (LIMAV) da UFPI.

Figura 17 Equipamento utilizado na análise Raman.



Fonte: próprio autor

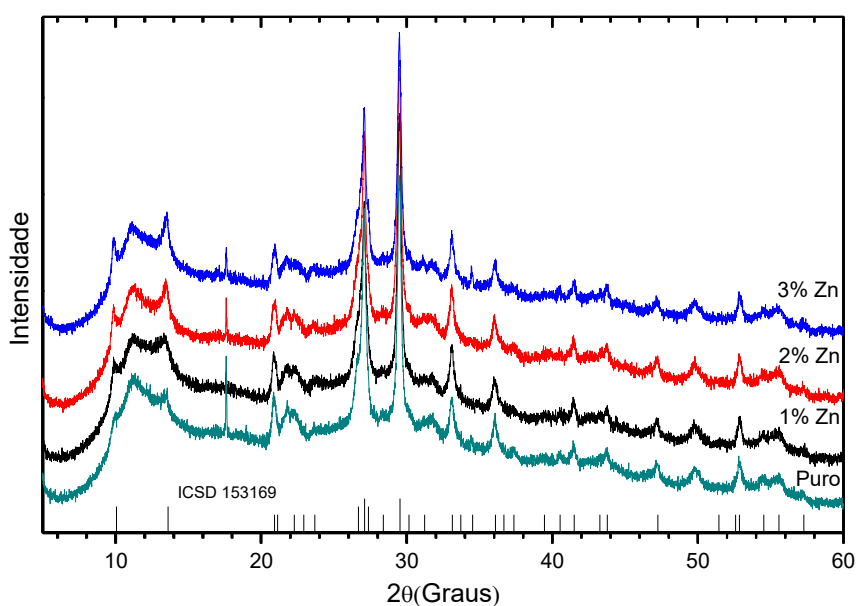
O equipamento utilizado para esta finalidade é da marca *Bruker*, modelo *Senterra* com programa *opus*, com linha de laser de 532 nm. (Fig-10).

## 6 – Resultados e Discussões.

### 6.1 Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As nanoestruturas foram caracterizadas por difração de Raios-X. A figura 19 mostra o padrão de DRX do  $Zn_xCo_{(x-1)}MoO_4$  preparado pelo método hidrotérmico.

Figura 18 Difratoograma de Raios-X do  $Zn_xCo_{(x-1)}MoO_4$ .



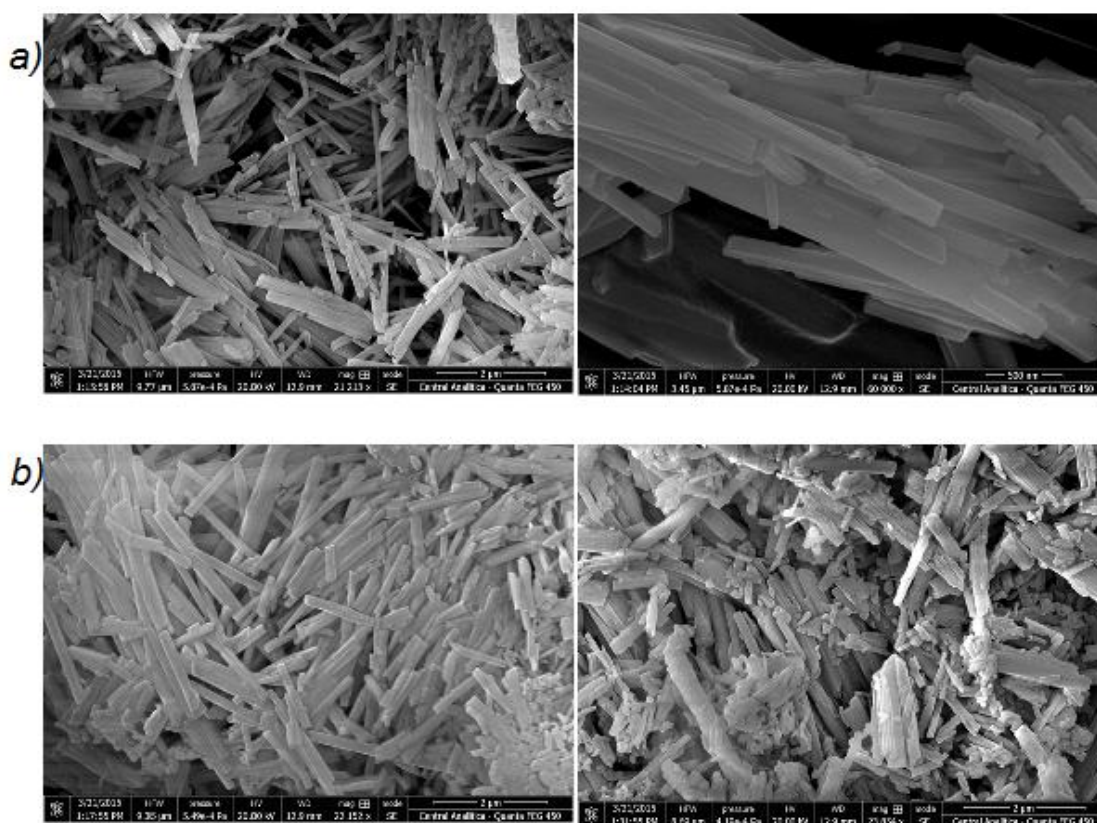
A análise de DRX das amostras estão em boa concordância com os dados obtidos por Kazuo Eda e colaboradores [9] para o molibdato de cobalto hidratado (ICSD 153169) com formula química  $CoMoO_4 \cdot 0,75(H_2O)$  na estrutura triclínica,  $Z = 4$  e parâmetros de rede  $a = 6,82 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,31 \text{ \AA}$  e  $\alpha = 76,44$ ,  $\beta = 84,02$  e  $\gamma = 74,71$ . Embora o difratograma seja similar e haja coincidências com os planos não foi possível realizar o refinamento da estrutura. Uma primeira observação que pode ser feita para o problema gerado, é que todas as amostras foram calcinadas a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h, ficando assim, a amostra anidra mais que permaneceria na mesma estrutura do material hidratado. Uma possível explicação para isso é que, íons de  $Co^{+2}$  estejam sendo incorporada na estrutura em substituição a molécula de  $H_2O$ .

Para o material dopado com zinco obtemos um difratograma bastante parecido com o material puro. Como até o presente momento não foi possível afirmar a estrutura do material deixemos para um pouco mais a frente, após a

análise de EDS, e ficando apenas com a suposição da incorporação do Co no lugar da molécula de água.

Quando observada a análise de MEV é observado que morfologicamente o material esta em forma de bastões, ver figura 19.

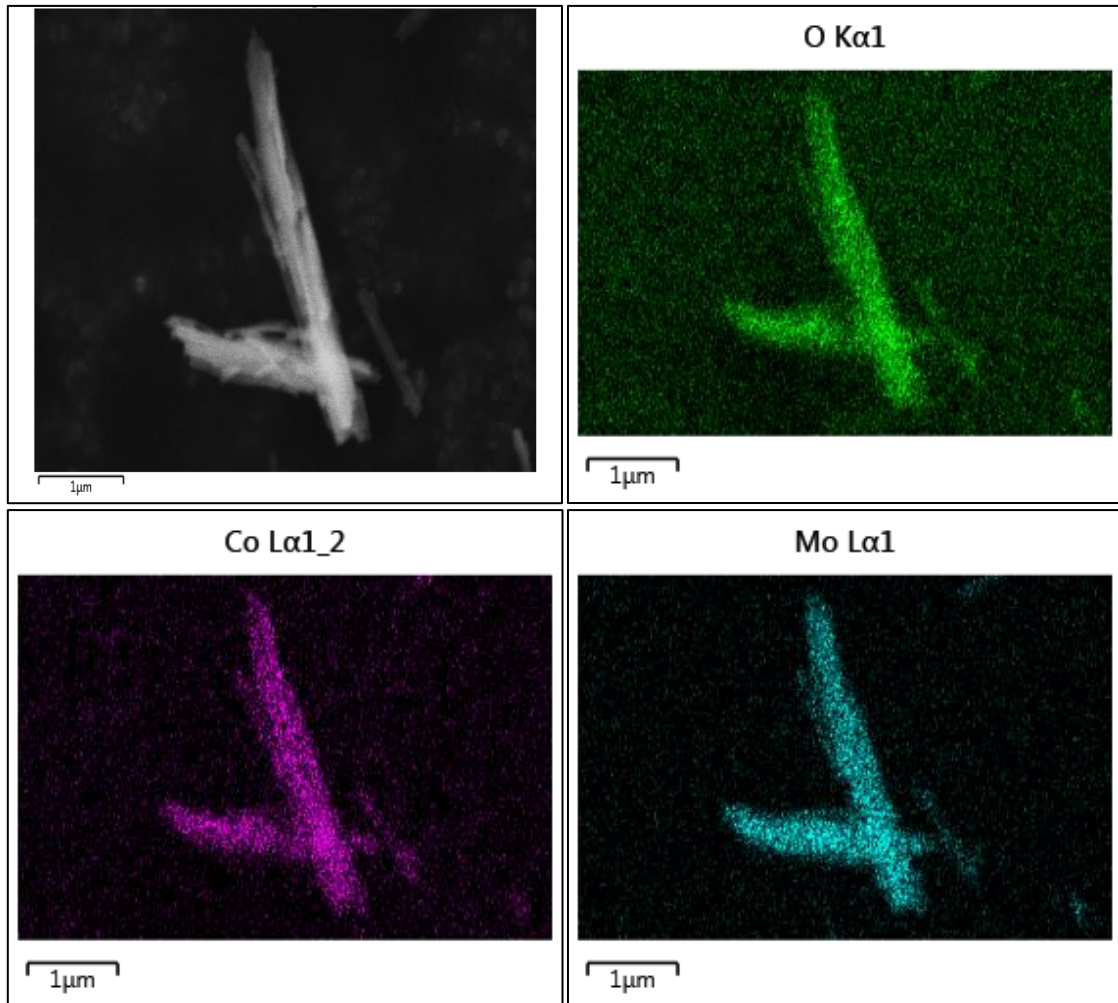
Figura 19 Imagens de MEV das amostras de nanobastões de  $\text{CoMoO}_4$ . Fig (a) e (b).



A Figura 19(a) e 19(b) mostra imagens da amostra pura, observamos nesta um empacotamento, em alguns lugares parece muito cristalina como na Figura 19(a). Em outros locais o empacotamento em nanobastões parece não ter se completado, Figura 19(b), uma possível explicação para isto, pode estar relacionada com a temperatura utilizada no processo de síntese, onde dependendo da temperatura, teremos bastões com comprimentos maiores e distribuídos uniformemente na amostra, conforme mencionado no início desse trabalho. Outro fato observado quando analisamos em maior detalhe, foi que os bastões parecem ser formados por lamínas, indicando uma estrutura lamelar.

O mapa de elementos de EDS exhibe (Figura 20), com resolução de 150 nm, a distribuição dos elementos atômicos. Ele mostra que todos os três elementos estão uniformemente distribuídos ao longo dos nanobastões.

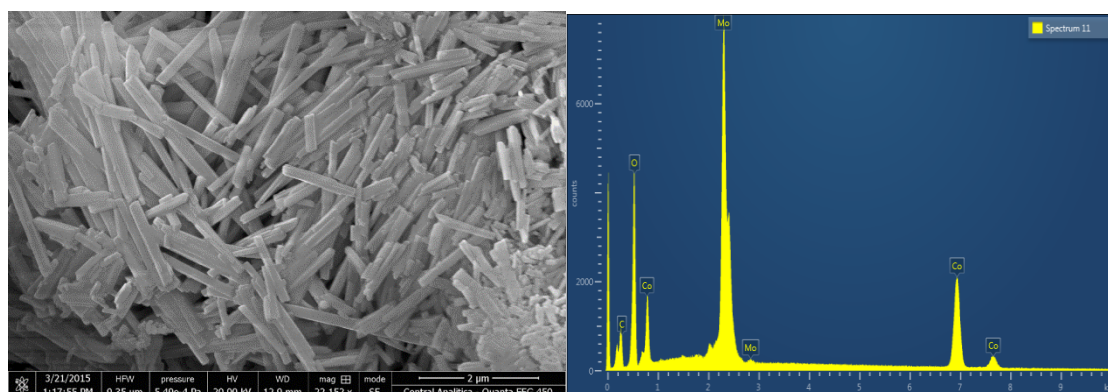
Figura 20 Mapas elementares EDS da amostra de  $\text{CoMoO}_4$  em a) imagem, b) distribuição de oxigênio, c) distribuição de cobalto e d) distribuição de molibdênio.



Observamos ainda no estudo deste mapa, a ausência de elementos estranhos ou contaminantes e que mesmo onde as estruturas não estão bem formadas, a distribuição dos elementos continua uniforme.

A composição química do material ( $\text{CoMoO}_4$ ) foi confirmada pelo o EDS. Como pode ser observado na Figura 21. Índícios de Co e Mo foram detectados nos picos coletados do material. O espectro mostra que a composição é de aproximadamente 40% de Mo em massa, 30% Co em massa e 30 % de O em massa. Não foram detectadas impurezas nos estudos de EDS.

Figura 21 Espectro EDS das amostras de  $\text{CoMoO}_4$ , mostrando a composição do material.



A tabela abaixo (Tabela 3) apresenta os elementos encontrados na análise de EDS, bem como, suas respectivas quantidades em termos percentuais de distribuição em massa (Wt%) e em massa atômica (Wt%). Ao analisar e a tabela observamos que os elementos encontrados estão bem distribuídos

Tabela 3 - (Semi-) quantificação do  $\text{CoMoO}_4$  – sem Carbono.

Elemento	Concentração aparente	Wt%	Wt% sigma	Concentração atômica
O	26,4	28,84	0,14	19
Co	32,49	29,53	0,20	5
Mo	41,11	41,63	0,22	4
<b>TOTAL</b>		100		

Voltando agora a análise de DRX, podemos ver com o resultado da tabela 3 que o número de molibdênio e oxigênio coincide com o número desses materiais na célula unitária do material de Kazuo Eda [9], diferenciando apenas no número de cobalto, que pela a análise de EDS nos confirma um cobalto a mais, ou seja, 5 ao invés de 4.

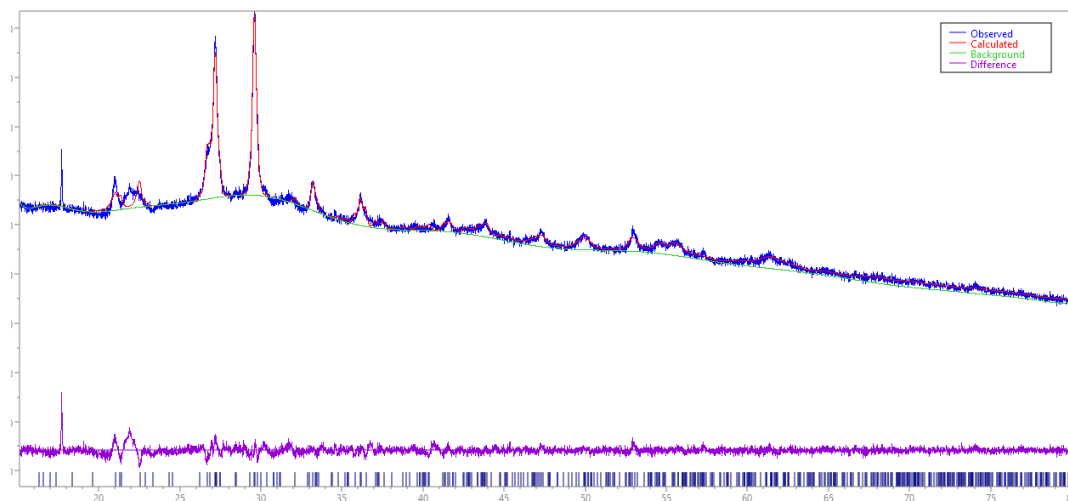
De posse desse dado e de que o número de molécula por célula unitária é 4 para manter a mesma estrutura do material hidratado e que o cobalto estaria entrando na posição da molécula da água, e lembrando da teoria de grupo, que pra que se tenha um átomo a mais na célula unitária deve este está em uma posição na qual tenha um quarto do átomo, ou seja, em uma das

arestas sendo está então a mais próxima que a molécula da água se encontra no caso do material hidratado.

Com o auxílio do programa EXPO2014, programa este que ajusta o CIF ao difratograma do material, sendo neste caso o CIF do material hidratado mais um átomo de cobalto acrescentado à estrutura. Sendo programado para ajustar a posição apenas dos átomos, de cobalto acrescentado e dos oxigênios anteriormente envolvido na molécula de água, para posteriormente ajustar os demais parâmetros.

A Figura 22 apresenta o difratograma obtido experimentalmente assim como o difratograma calculado através do refinamento Rietveld. No refinamento Rietveld foi utilizada a fase triclinica da amostra identificada no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) pelo número 153169. Da Figura 22 é possível observar que nenhuma fase secundária foi formada e os valores dos indicadores de qualidade do refinamento (R's) estão dentro dos limites aceitáveis ( $R_p = 1,279\%$ ;  $R_{wp} = 1,774\%$ ).

Figura 22 Difratograma do molibdato de Cobalto  $\{CoMoO_4 \cdot 1/4(CoO_3)\}$  sintetizado.



A Tabela 4 mostra os dados cristalográficos obtidos utilizando o refinamento Rietveld.

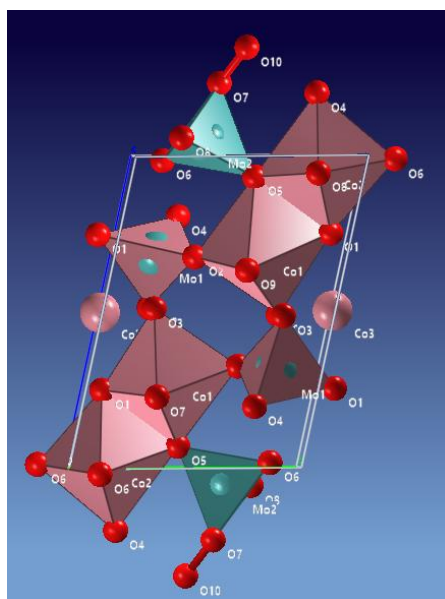


Tabela 4 - Dados cristalográficos do  $\{CoMoO_4.1/4(CoO_3)\}$ .

Comprimento	a - 6,80924	b - 6,94716	c - 9,31724
Ângulos	$\alpha$ - 76,36	$\beta$ - 84,09	$\gamma$ - 74,76
Grupo espacial	P - 1		

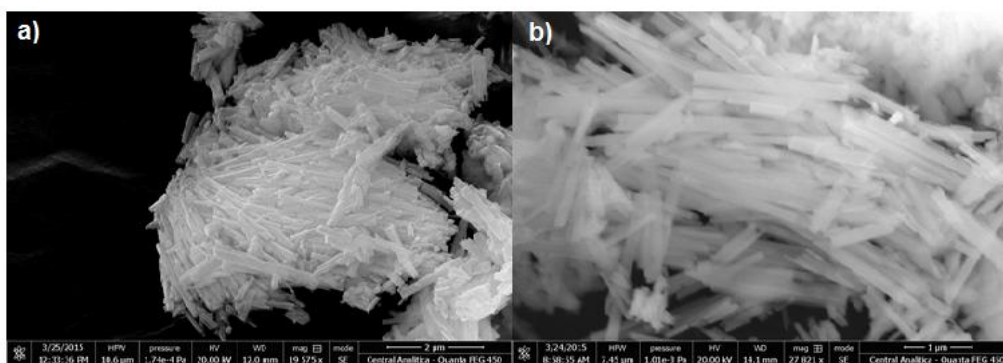
Com os valores dos parâmetros de rede e coordenadas atômicas refinados, a célula unitária do cristal de  $CoMoO_4.1/4(CoO_3)$  foi modelada na Figura 23. Nesta figura é possível observar os tetraedros  $MoO_4$  (Molibdênio: Verde; Oxigênio: vermelho) e octaedros  $CoO_6$  (cobalto: salmão; Oxigênio: vermelho).

Figura 23 Célula unitária do  $\{CoMoO_4.1/4(CoO_3)\}$  sintetizado neste trabalho



Voltando a análise de MEV e EDS tem na Figura 23 a imagem do empacotamento da amostra dopada com 3% de zinco, onde não será apresentados os dados para as concentrações de 1 e 2% por serem muito similares a amostra pura, como também a 3%. Apesar de nanoestruturado, os bastões possuem comprimentos menores que o material puro que possuía comprimento médio de 5  $\mu m$ , este de 3% possui comprimento de médio de 2  $\mu m$ .

Figura 24 Imagem de MEV do  $Zn_xCo(1-x)MoO_4$  ( $x = 3\%$ ).



Semelhante às considerações feitas para o molibdato de cobalto puro, observamos regiões onde os bastões aparecem com uma estrutura bem definida, enquanto que em outras parecem não terem se formados completamente Fig.24-b. Estrutura essa que continua aparentemente, sendo formada por espécies de laminais sobrepostas umas sobre as outras.

A análise de EDS, a Fig-25 mostrou a presença de zinco, mas em quantidade relativamente pequena na maior parte de amostra. Mesmo para o material com a maior concentração de zinco que é de 3%. Além do zinco verificamos ainda a presença dos elementos Mo, Co e O esses, por sua vez, possuem concentrações, semelhantes ao caso puro. No entanto o mapa Figura 26, mostra uma distribuição uniforme, na maior parte da amostra, de todos os elementos ao longo das estruturas formadas. Não foi detectada, novamente, a presença de contaminantes.

Figura 25 Espectro EDS do  $Zn_xCo_{1-x}MoO_4$  com  $x = 3\%$  de Zn

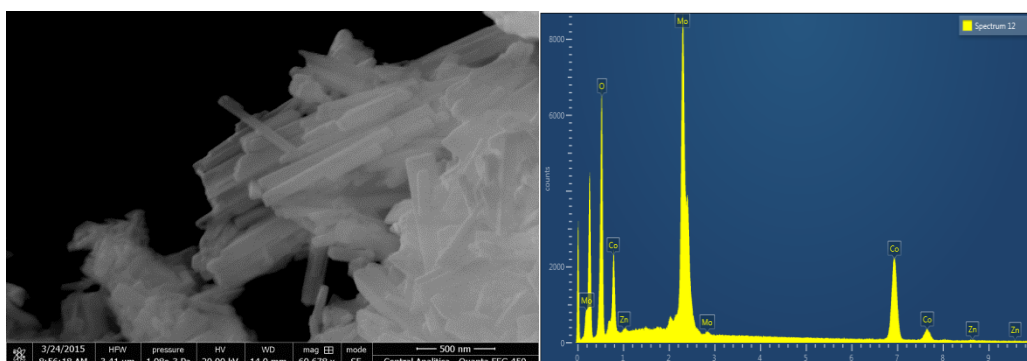
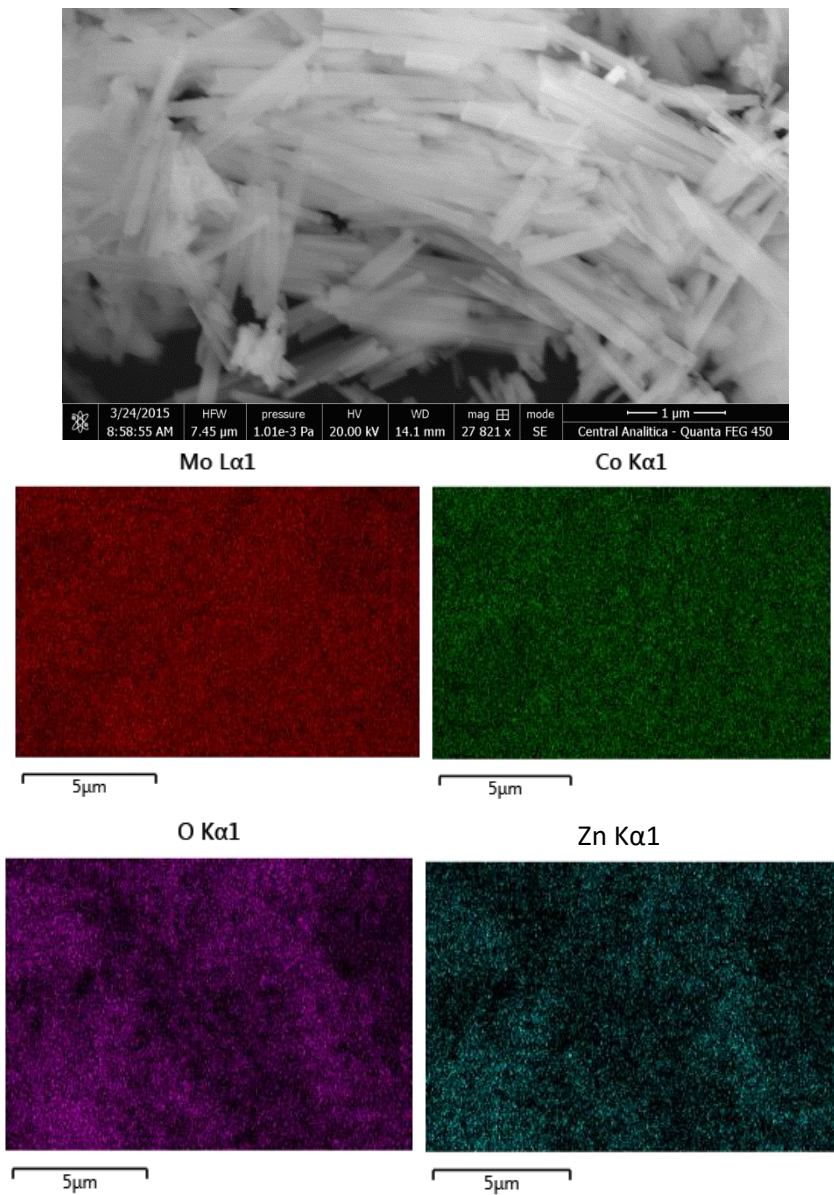


Figura 26 Mapa da distribuição dos elementos da amostra  $Zn_xCo_{1-x}MoO_4$



A tabela abaixo (Tabela 5) apresenta os elementos encontrados na análise de EDS, bem como, suas respectivas quantidades em termos percentuais de distribuição em massa (Wt%) e em massa atômica (Wt%.sigma). Ao analisar e a tabela observamos que os elementos encontrados estão bem distribuídos semelhantes ao puro com aparecimento do zinco.

Tabela 5 - (Semi-) quantificação do  $Zn_xCo_{1-x}MoO_4$  – sem Carbono.

Elemento	Concentração aparente	Wt%	Wt% sigma	Concentração atômica
O	21,6	27,57	0.44	19
Co	20,68	26,04	0.19	5
Zn	5,25	6,07	0.17	1
Mo	30,70	39.34	0.34	4
<b>TOTAL</b>		100.00		

## 6.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).

O espectro de absorção no infravermelho foi medido como parte de um estudo das propriedades destes materiais [39], estes foram registrados em temperatura ambiente com o objetivo de estudar as propriedades de absorção das amostras e com isso determinar a natureza das bandas na mesma [40].

A Figura (27-a) dá as posições das bandas de absorção na região do infravermelho para o  $CoMoO_4$  e uma estimativa de suas intensidades. Foram observadas a bandas de absorção em  $952\text{ cm}^{-1}$ ,  $904\text{ cm}^{-1}$ ,  $871\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$ ,  $811\text{ cm}^{-1}$  e  $730\text{ cm}^{-1}$ . A banda de vibração em  $952\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do tetraedro  $MoO_4$  presente no  $CoMoO_4$ , a banda  $904\text{ cm}^{-1}$  é observado na região de estiramento Mo-O [41], a absorção na banda em  $730\text{ cm}^{-1}$  indica para a vibração do mesmo grupo [42]. Na Figura (27-b) temos os espectros de absorção para o molibdato de cobalto puro e dopado com zinco, não foi observada nenhuma mudança relevante nesta análise de FTIR para o material dopado com zinco. A tabela 6 traz um resumo das identificações destas bandas para o FTIR

Figura 27 Espectro de absorção no infravermelho do  $\text{CoMoO}_4$  (6-a) e  $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$  (6-b)

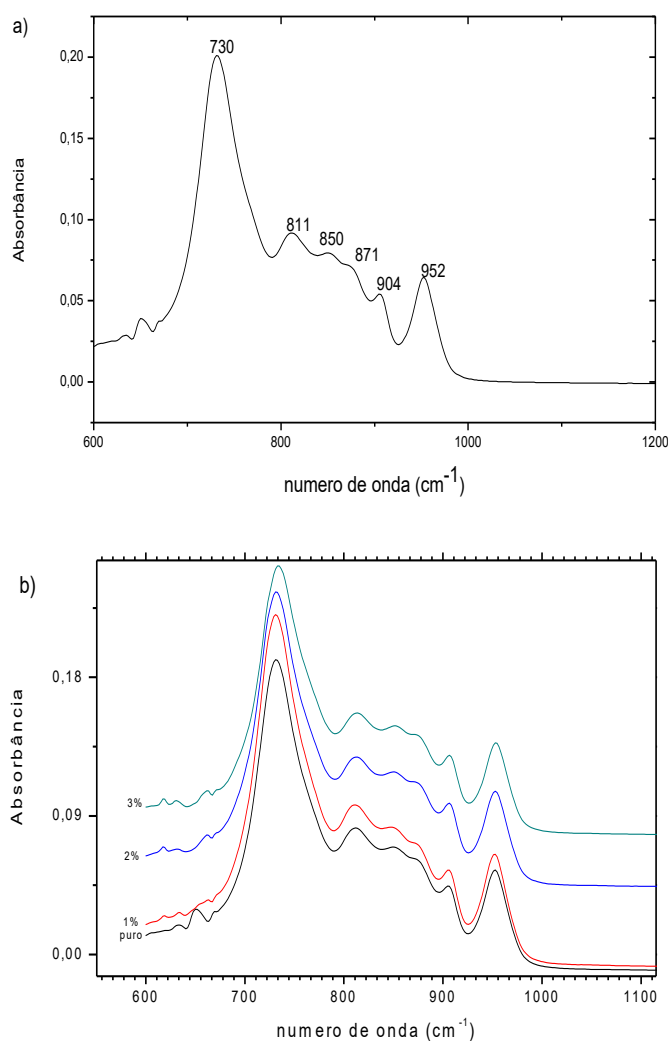


Tabela 6 Posição dos modos vibracionais para  $\text{CoMoO}_4$ .

Posição	Modo Vibracional
952 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento Simétrico do $\text{MoO}_4$
904 $\text{cm}^{-1}$	Estiramentos assimétrico O-Mo-O
871 $\text{cm}^{-1}$	Estiramentos assimétrico O-Mo-O
850 $\text{cm}^{-1}$	Flexão simétricos O-Mo-O
811 $\text{cm}^{-1}$	Flexão assimétricos O-Mo-O
730 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento Mo-O

### 6.3 Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman foi utilizada por se tratar de uma importante técnica para se estudar as propriedades vibracionais dos materiais [43]

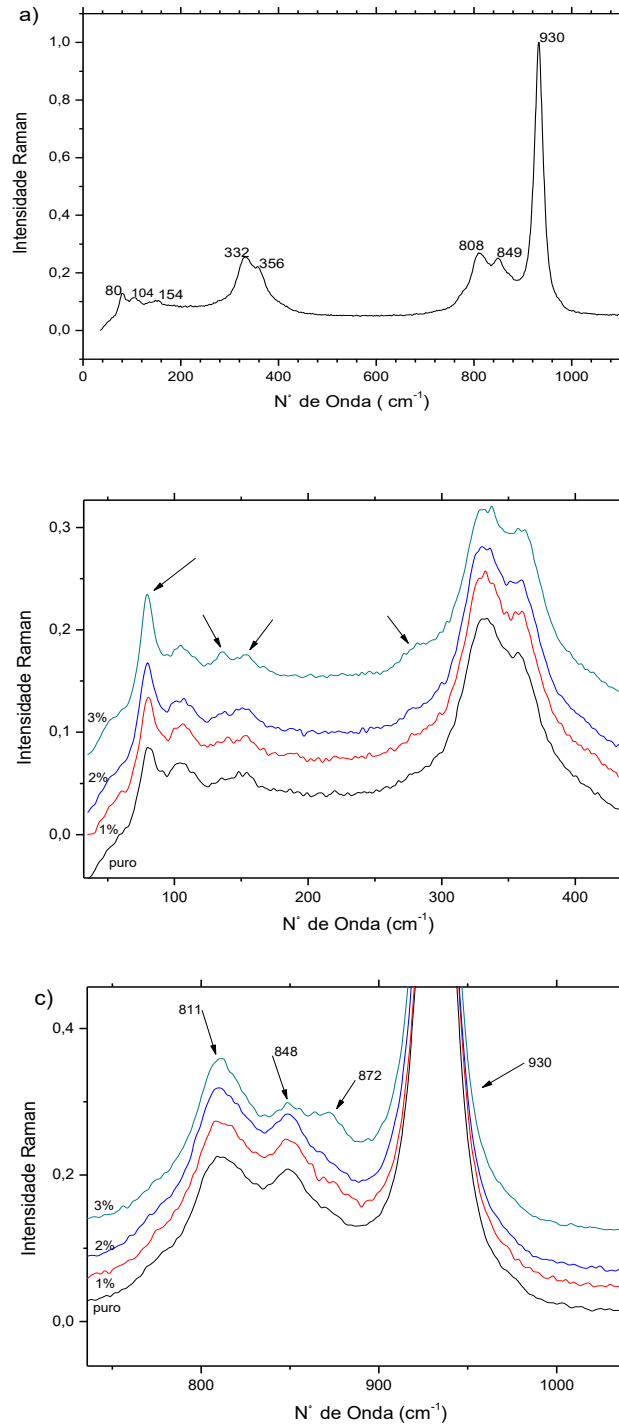
Os modos internos dos íons de molibdato aparecem nas regiões de estiramento entre  $750-1000\text{ cm}^{-1}$  e flexão entre  $275-400\text{ cm}^{-1}$ . Para os modos externos, a frequência depende fortemente do tipo de movimento (translacional ou rotacional) e da natureza do cátion [44]. Na Figura 28-a, as bandas na região de  $750-1000\text{ cm}^{-1}$  devem ser atribuídos a espécie  $\text{MoO}_4$ , é nesta região onde as bandas de estiramento da ligação Mo-O são tipicamente observadas [42], portanto a banda em  $930\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída as vibrações de estiramentos simétricos do molibdato [45]. As bandas  $849\text{ cm}^{-1}$  e  $808\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos assimétricos do oxigênio na ligação O-Mo-O. Os modos observados em  $332\text{ cm}^{-1}$  e  $356\text{ cm}^{-1}$  relacionam-se com os modos de flexão assimétricos e simétricos respectivamente do O-Mo-O [46,47]. As bandas  $80$ ,  $104$  e  $154\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos modos externos de vibração da rede.

As figuras seguintes mostram os espectros dos molibdatos de cobalto puro e dopado com zinco. Para uma melhor análise, foram divididos em duas regiões. Na região entre  $50-400\text{ cm}^{-1}$  Fig. (28-b), observamos um aumento de intensidade na banda  $80\text{ cm}^{-1}$  devido aumento nas proporções de zinco na amostra e na banda  $154\text{ cm}^{-1}$  pode-se perceber que ele começa a se dividir quando o material começa a ser dopado com 1% de zinco, essa divisão continua quando a concentração de zinco aumenta para 2%. E o surgimento de outra banda fica bem evidente na amostra com concentração de 3% de zinco. É possível observar ainda para esta amostra o aparecimento de “ombro” com em  $278\text{ cm}^{-1}$ . Isso ocorre devido ao fato do zinco estar se ligando aos tetraedros  $\text{MoO}_4$  na estrutura do material.

Na região entre  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  podemos observa que há um aumento na intensidade da banda em  $808\text{ cm}^{-1}$  e ainda um leve deslocamento para comprimentos de onda maiores variando para  $811\text{ cm}^{-1}$  onde a concentração de zinco é maior, ao passo que a banda  $849\text{ cm}^{-1}$  vai diminuindo relativamente e quando a concentração atinge 3%, há uma divisão deste banda em duas.

Uma com intensidade de  $848\text{ cm}^{-1}$  e a outra com  $872\text{ cm}^{-1}$ . Isso ocorre devido a presença de zinco nos tetraedro  $\text{MoO}_4$ .

Figura 28 Espectro Raman para  $\text{CoMoO}_4$  e  $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{MoO}_4$ , sintetizado neste trabalho.



A tabela 7 traz um resumo das identificações dos picos Raman.

**Tabela 7 Posição dos picos para CoMoO<sub>4</sub>.**

<b>Posição</b>	<b>Modo Vibracional</b>
930 cm <sup>-1</sup>	Estiramento Simétrico O-Mo-O
849 cm <sup>-1</sup>	Estiramentos assimétrico O-Mo-O
808 cm <sup>-1</sup>	Estiramentos assimétrico O-Mo-O
356 cm <sup>-1</sup>	Flexão simétricos O-Mo-O
332 cm <sup>-1</sup>	Flexão assimétricos O-Mo-O
80, 104, 154 cm <sup>-1</sup>	Modos externos da rede

#### **6.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível ( UV-vis)**

Na Figura 29 apresenta a função de Kubelka-Munk versus energia do fóton, ela mostra as nanoestruturas de molibdato de cobalto dopado com zinco em diferentes concentrações. A Figura 29a-d mostra um gradativo aumento no gap de energia com o acréscimo das proporções de zinco na amostra. O aumento nos valores desses gaps pode estar relacionado com o fato dos níveis de energia vibracional e rotacional sobrepor-se aos níveis de energia eletrônica. Porque muitas transições com diferentes energias podem ocorrer, com isso as bandas são ampliadas.

Através das observações de espectroscopia UV-vis é possível perceber que há uma forte absorção na região do ultravioleta e visível, exceto para uma região em torno de 450nm que indica que o material emite luz violeta. Esta absorção podem também indicar aplicações em fotosensores e fotocatalise [48].

A Tabela 8 mostra as variações no gap em virtude da dopagem. Para o material puro o gap de energia foi medido em 3,08eV, para o molibdato de cobalto dopado com zinco. Os valores foram 3,13 eV, 3,13 eV e 3,16 eV para 1, 2 e 3% de zinco respectivamente.



Figura 29 Espectro UV-vis para o  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$

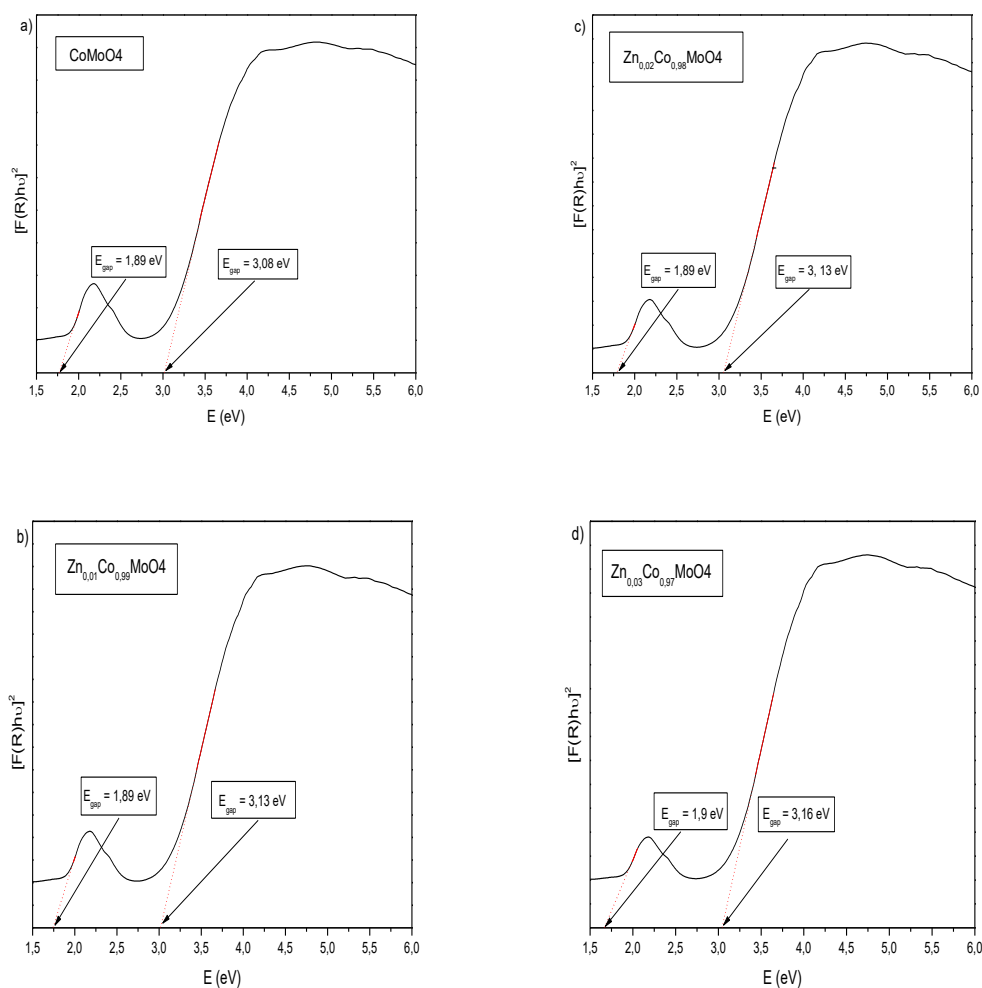


Tabela 8 variação do gap de energia com a dopagem por zinco.

Zn concentração (%)	Gap de energia (eV)
0	3,08
1	3,13
2	3,13
3	3,16

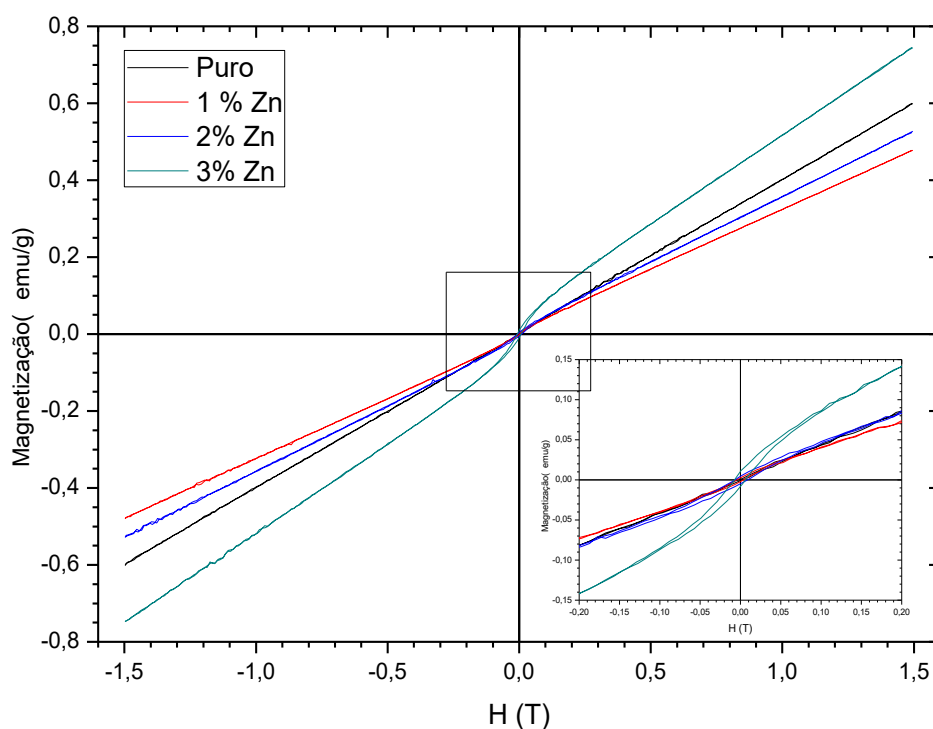
## 6.5 Comportamento Magnético

As propriedades magnéticas dos nanobastões de  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$  foram investigadas. A figura 30 e 31 apresentam as curvas M-H (campo dependente da magnetização) dos nanobastões medidos por SQUID em temperatura

ambiente, sendo apresentado na figura 32 uma ampliação para melhor observar a curva de histerese.

A figura 31 apresenta todas as análises de magnetização em função do campo na região de -1,5 T a 1,5 T.

Figura 30 Curvas de magnetização em temperatura ambiente para o  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$  para a região de -1,5 T a 1,5T.

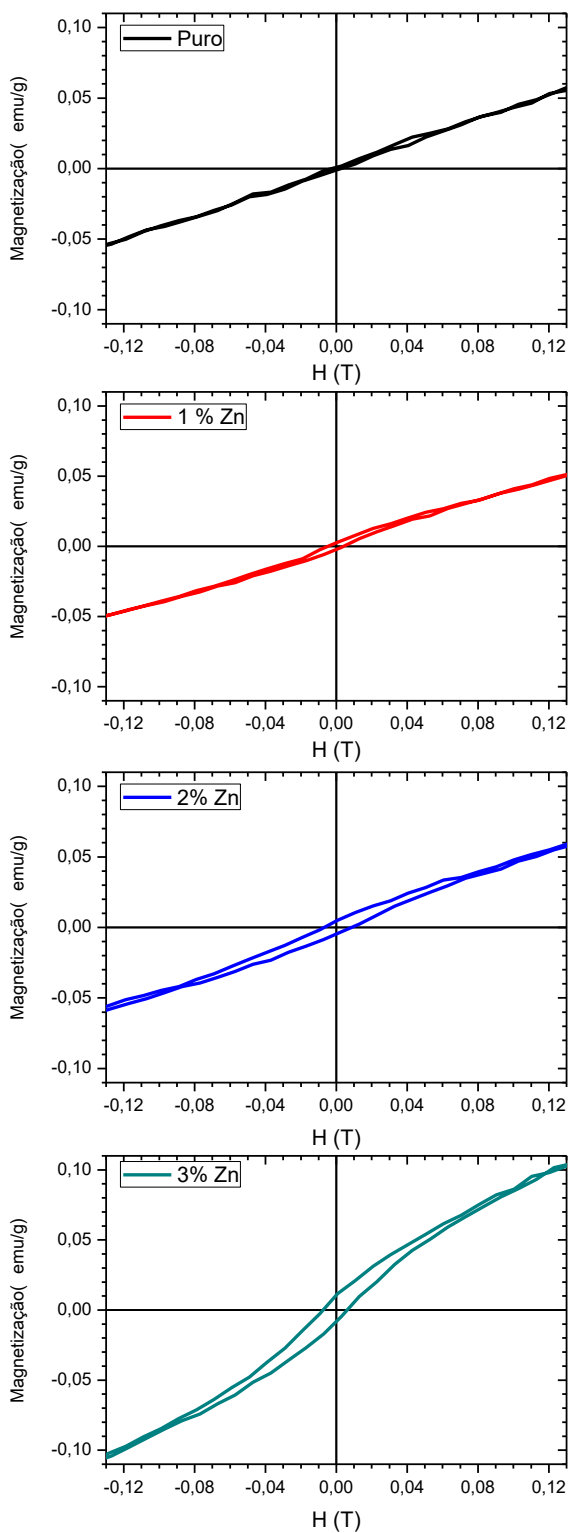


O gráfico para o material puro na figura 32 indica que o molibdato de cobalto apresenta comportamento paramagnético. O comportamento paramagnético se caracteriza pela repulsão de uma substância a partir de um campo magnético aplicado. Este comportamento surge a partir da interação do campo magnético com orbitais moleculares ou atômicos contendo elétrons emparelhados

A origem deste comportamento paramagnético está relacionado com a presença dos clusters  $Co_2O_4$  na estrutura do material sintetizado neste trabalho. [J.Tamulienė e colaboradores] estudou as propriedades magnéticas dos clusters  $Co_2O_m$  ( $m = 1, 2, \dots, 7$ ). Segundo ele, é possível prever que os compostos de Co serão paramagnéticos devido a várias razões como: localização dos elétrons na ligação Co-Co e a pequena densidade total de carga do elétron entre os átomos de Co que aparece devido à sobreposição de

orbitais  $p$  do átomo de oxigênio. Sua investigação de magnetização desses clusters indica que a propriedade paramagnética esta relacionada com a simetria da molécula uma vez que o composto com elevada simetria demonstrou propriedades magnéticas [49].

Figura 31 Curvas de magnetização em temperatura ambiente para o  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$ .



É possível verificar ainda um aumento no loop de histerese com dopagem do  $\text{CoMoO}_4$  com zinco [49] indicando, com isso, que o material puro sofre uma transição de paramagnético para ferromagnético em temperatura ambiente com a dopagem por zinco. Uma possível explicação para isso, está num mecanismo de interação proposto por Clarence Zener [50,51] chamado de “troca de casais”, do inglês double-exchange, que é um tipo de troca magnética que pode surgir entre íons em diferentes estados de oxidação. Segundo ele, a origem do ferromagnetismo em metais de transição é decorrente de um acoplamento indireto das camadas incompletas  $d$  do metal e este acoplamento se dá via elétrons de condução. Dois elétrons são transferidos simultaneamente através de uma “ponte”, no nosso caso o átomo de zinco, um spin do elétron que estava no  $\text{Co}(+++)$  substitui o que estava no  $\text{Zn}$  de tal modo que suas rotações são idênticas. Isso conduz a algum tipo de acoplamento dos spins. Os spins desemparelhados de todos os elétrons no centro do metal, então, alinham-se paralelamente ao spin dos elétrons de condução. Estes elétrons de condução tende a alinhar os spins das camadas incompletas de forma ferromagnética. É só quando esse acoplamento indireto predomina sobre o direto entre as camadas adjacentes é que o ferromagnetismo é possível.

## Conclusões

A rota de síntese utilizada para produzir o material  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$ , mostrou ser um método relativamente simples mas bastante eficaz, ou seja, o molibdato de cobalto dopado com zinco pode se ser sintetizado pelo método hidrotérmico. A caracterização realizada por DRX mostrou uma estrutura com célula triclinica, mas com o octaedro  $CoO_6$  fazendo ligação com um Co inserido na estrutura ao invés da água. As medidas de espectroscopia Raman e no infravermelho indicaram que o material formado foi o molibdato de cobalto puro e dopado com zinco uma vez que os espectros obtidos neste trabalho estão em acordo com outros trabalhos encontrados na literatura. As nanoestruturas sintetizadas de  $Zn_xCo_{(1-x)} MoO_4$  tem formato de nanobastões para todas as concentrações de zinco e que este se distribui uniformemente pelos bastões. Não foi observada nenhuma impureza nesses materiais. Foi confirmado um aumento no gap de energia com as sucessivas dopagens com zinco. Por fim uma medida de magnetização mostrou que o  $Zn_xCo_{(1-x)}MoO_4$  possui propriedades paramagnéticas ( $x = 0$ ) e que a inserção de zinco faz surgir a curva de histerese característico de material ferromagnético, ou seja, há uma transição de material paramagnético para ferromagnético e que o aumento da concentração de zinco nas amostras muda o loop de histereses.

## Referencias Bibliográficas

- 1- J Haber, **MOLYBDENUM COMPOUNDS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS** ChemInform, Wiley Online Library, 1995.
- 2- N. N. Leyzerovich, K. G. Bramnik, T. Buhrmester, H. Ehrenberg, H. Fuess, Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates  $\text{MMoO}_4$  (M: Cu, Zn, Ni and Fe) **Journal of Power Sources** vol 127 76–84, 2004.
- 3- D.W. Knothe, G.G. Van Piper, Acute toxicity of sodium molybdate dihydrate (Molyhibit 100) to selected saltwater organisms, **Bull. Environ. Contamination Toxicol.** vol 40 785–790. 1988
- 4- T.C. Diamantino, L. Guilhermino, E. Almeida, A.M.V.M. Soares, Toxicity of sodium molybdate and sodium dichromate to *Daphnia magna* straus evaluated in acute, chronic, and acetylcholinesterase inhibition tests, **Ecotox. Environ. Safe** vol 45 253–259. 2000.
- 5- W.D. Robertson, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition, **J. Electrochem. Soc.** vol 98 94–100. 1951.
- 6- X. Li, S. Deng, H. Fu, Sodium molybdate as a corrosion inhibitor for aluminium in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution **Corrosion Science** vol 53 2748–2753, 2011.
- 7- J. L. Brito; J Laine. Detection of  $\beta\text{-NiMoO}_4$  in oxidic nickel molybdenum catalysts **Applied. Catalysis.** vol 72, L13, 1991
- 8- G. W. Smith, J. A. Ibers. The crystal structure of cobalt molybdate,  $\text{CoMoO}_4$ , **Acta Crystallographica** vol 19 269-275. 1965.
- 9- Kazuo Eda, Yuichi Uno, Noriko Nagai, Noriyuki Sotani, M. Stanley Whittingham, Crystal structure of cobalt molybdate hydrate  $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Solid State Chemistry** vol 178 2791–2797, 2005.
- 10- Y. Kong, J. Peng, Z. Xin, B. Xue, B. Dong, F. Shen, L. Li, **Mater. Lett.** vol 61, 2109– 2112, 2007.
- 11- J. L. Rico, M. Ávalos-Borja, A. Barrera, J. S. J. Hargreaves Template-free synthesis of  $\text{CoMoO}_4$  rods and their characterization, **Materials Research Bulletin** vol 48, 4614–4617, 2013.

- 12- G. Kianpour, M. S.-Niasari, H. Emadi, Precipitation synthesis and characterization of cobalt molybdates nanostructures, **Superlattices and Microstructures** vol 58 120–129, 2013.
- 13- Mao-Cheng Liu, Ling-Bin Kong, Chao Lu, Xiao-Ming Li, Yong-Chun Luo, Long Kang. Facile fabrication of CoMoO<sub>4</sub> nanorods as electrode material for electrochemical capacitors, **Materials Letters** vol 94 197–200, 2013.
- 14- Ting Yang, Haonan Zhang, Yazhi lu, Lin Mei, Di Guo, Qihong Li, Taihong Wang, Enhanced electrochemical performance of CoMoO<sub>4</sub> nanorods/reduced graphene oxide as anode material for lithium-ion batteries, **Electrochimica Acta** vol 158 327–332, 2015.
- 15- Mohammad Edrissi, Samaneh Samadiani-Isfahani, Meysam Soleymani, Preparation of cobalt molybdate nanoparticles; Taguchi optimization and photocatalytic oxidation of Reactive Black 8 dye **Powder Technology** vol 249 378–385, 2013.
- 16- B. G. Hyde and S. Andersson, "Inorganic Crystal Structures," **Crystal Research and Technology**, Vol. 25, 676, 1990.
- 17- Chuanwei Cheng, Guoyue Xu, Haiqian Zhang, Yan Luo, Yingying Li, Solution synthesis, optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O **nanowires** **Materials Letters** vol 62 3733–3735, 2008.
- 18- Y. J. Lin, C. L. Tsai, W. C. Chen, C. J. Liu, L. Horng, Y. T. Shih, Z. R. Lin, J. F. Wang, Mechanisms of enhancing magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>CoxO films prepared by the sol–gel method **Journal of Crystal Growth** vol 310 3763–3766, 2008.
- 19- Y. Ding, Y. Wan, Y. L. Min, W. Zhang, S. H. Yu, General Synthesis and Phase Control of Metal Molybdate Hydrates MMoO<sub>4</sub> nH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Mn, n = 0, 3/4, 1) Nano/Microcrystals by a Hydrothermal Approach: Magnetic, Photocatalytic, and Electrochemical Properties **Inorganic Chemistry** vol. 47, No. 17, 2008

- 20- C. Livage, A. Hynaux, J. Marrot, M. Nogues, G. Férey, Solution process for the synthesis of the “high-pressure” phase CoMoO<sub>4</sub> and X-ray single crystal resolution, **Journal Materials Chemistry** vol 12, 1423–1425, 2002.
- 21- B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction, **Library of Congress Catalog** No 56-10137, 1956.
- 22- Ivan S. Oliveira e Vitor L. B. de Jesus; Livro: **Introdução à Física do Estado Sólido** 1ªed. São Paulo: Editora e Livraria da Física, 2005.
- 23- B. S. Mitchell, **An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004
- 24- O. Sala, **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**; 2ª edição São Paulo editora unesp 2008.
- 25- A. G. Rodrigues. J. C. Galzerani, Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309, 2012.
- 26- C. R. Brundle, C. A. Evans. Jr. S. Wilson. **Encyclopedia of materials characterization**, Butxetworch-Heinemann, a division of reed Publishing (USA) Inc, 1992.
- 27- T. Owen, **Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy**. 2000
- 28- B. Voutou, E-C. Stefanaki, **Electron Microscopy: The Basics**, Physics of Advanced Materials Winter School 2008
- 29- Callister Jr, William D. Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Abordagem Integrada, 2ª edição, Rio de Janeiro:Editora LTC, 2006.
- 30- Schmidt, W. Materiais Elétricos; Isolantes e Magnéticos, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, V. 2, 1979.



- 31- Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho. H. Morkoç **Journal of Applied. Physics** vol .98 041301, 2005.
- 32- D.M. Bagnall.Y. F. Chen, Z. Zhuo, T. Yao, S. Koyama. M. Y. Shen, T. Goto. **Applied Physics Letters** vol 70 1997 2230, 1997.
- 33- T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look, **Applied Physics Letters**. vol 76 3257, 2000.
- 34- C. Boemare, T. Monteiro, M.J. Soares, J.G. Guilherme, and E. Alves, **Physica B** vo/985 **308–310**, 2001.
- 35- U. Pal, D. Samanta, S. Ghorai, A.K. Chaudhuri, **Journal Applied Physics** vol 74 6368, 1993.
- 36- A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, **REVISTA MEXICANA DE FÍSICA** vol 53 (5) 18–22, 2007.
- 37- P. Kubelka and F. Munk, Z. **Technical. Physics**. vol 12 1931 593, 1931.
- 38- L. Yang, S. J. Miklavcic, Revised Kubelka–Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media, *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 22 9, 2005
- 39- G. M. Clark. W. P. Doyle, Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates, **Spectrochimica Acta** vol. 22 1441-1447, 1966.
- 40- S. Husain, L. A. Alkhtaby, I. Bhat, E. Giorgetti, A Zoppi, M. M. Miranda, Study of cobalt doping on structural and luminescence properties of nanocrystalline ZnO, **Journal of Luminescence** vol 154 430–436, 2014.
- 41- S. S. Saleem. G. Aruldas, Vibrational Spectrum of Nickel Molybdate, **Polyhedron** Vol. I, No. 4 331-334, 1982.
- 42- G. Kianpour, M. S. Niasari, H. Emadi, Precipitation synthesis and characterization of cobalt molybdates nanostructures, **Superlattices and Microstructures** vol 58 120–129, 2013

- 43- J. E. Herrera, D. E. Resasco, Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst. **Journal of Catalysis** vol 221 354–364, 2004.
- 44- S. S. Saleem. G. Aruldas, Vibrational Spectrum of Nickel Molybdate, **Polyhedron** Vol. I, No. 4 331-334, 1982
- 45- X. Xia, W. Lei, Q. Hao, W. Wang, X. Wang, One-step synthesis of CoMoO<sub>4</sub>/graphene composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors, **Electrochimica Acta** vol 99 253–261, 2013.
- 46- A. P. Moura, L. H. Oliveira, P. F. S. Pereira, I. L. V. Rosa, M. S. Li, E. L, J. A. Varela. Photoluminescent Properties of CoMoO<sub>4</sub> Nanorods Quickly Synthesized and Annealed in a Domestic Microwave Oven, **Advances in Chemical Engineering and Science** vol 2, 465-473, 2012.
- 47- A. Maione, M Devillers, Solid solutions of Ni and Co molybdates in silica-dispersed and bulk catalysts prepared by sol–gel and citrate methods, **Journal of Solid State Chemistry** vol 177 2004 2339–2349.
- 48- A. F. Gouveia, J. C. Sczancoski, M. M. Ferrer, A. S. Lima, M. R. M. C. Santos, M. Siu Li, R. S. Santos, E. Longo, and L. S. Cavalcante. Experimental and Theoretical Investigations of Electronic Structure and Photoluminescence Properties of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Microcrystals. **Inorganic. Chemistry** vol 53 5589–5599, 2014.
- 49- J. Tamuliene, R. V. noras, G. Badenes, L.M. Balevicius, Stability and magnetic properties of Co<sub>2</sub>O<sub>m</sub> (m = 1;... 7) clusters, **Lithuanian Journal of Physics**, Vol. 49, No. 2, pp. 137.143 2009.