

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TEÓFANES BERROCAL SERNA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE MAGHEMITA
(γ -Fe₂O₃) VIA ELETRODEPOSIÇÃO**

**CURITIBA
2017**

Universidade Federal do Paraná

Setor de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Física

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Maghemita (γ -Fe₂O₃) via Eletrodeposição

Teófanés Berrocal Serna

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Física.

Orientador Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu

Coorientador Dr. Ney Pereira Mattoso Filho

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu (UFPR)

Prof. Dr. Alex Aparecido Ferreira (UFV)

Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)

CURITIBA-BRASIL

2017

S486s Serna, Teófanés Berrocal

Síntese e caracterização de nanopartículas de *maghemita* ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) via eletrodeposição / Teófanés Berrocal Serna. - Curitiba, 2017.

88f.: il. [algumas color.]; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de pós-graduação em Física, 2017.

Orientador: Guilherme Jean Pereira de Abreu - Coorientador Ney Pereira Mattoso Filho

Bibliografia: p. 83-88.

1. Eletrodeposição. 2. Nanopartículas. 3. Microscópio eletrônico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abreu, Guilherme Jean Pereira de. III. Mattoso Filho, Ney Pereira. IV. Título.

CDD: 530.412

Dedicatória

À minha mãe Eleodora, meu avô Teófilo, minha avó Plácida e minha filha Soleika, que Deus os abençoe.



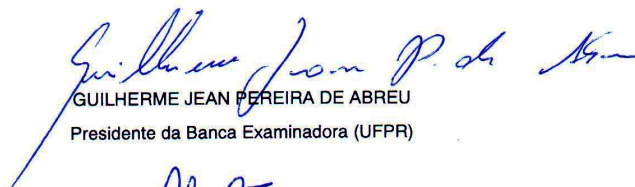
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

ATA Nº007/2017

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA

No dia dezessete de Fevereiro de dois mil e dezessete às 09:00 horas, na sala PE03, Departamento de Física - Bloco II - Centro Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando **TEÓFANES BERROCAL SERNA** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada **Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) via Eletrodeposição**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: GUILHERME JEAN PEREIRA DE ABREU (UFPR), ALEX APARECIDO FERREIRA (UFV), GUNTHER KELLERMANN (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, GUILHERME JEAN PEREIRA DE ABREU, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

Curitiba, 17 de Fevereiro de 2017.


GUILHERME JEAN PEREIRA DE ABREU
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


ALEX APARECIDO FERREIRA
Avaliador Externo (UFV)


GUNTHER KELLERMANN
Avaliador Interno (UFPR)

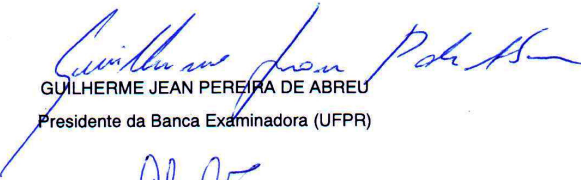



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **TEÓFANES BERROCAL SERNA** intitulada: **Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) via Eletrodeposição**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação.

Curitiba, 17 de Fevereiro de 2017.


GUILHERME JEAN PEREIRA DE ABREU
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


ALEX APARECIDO FERREIRA
Avaliador Externo (UFV)


GUINTHER KELLERMANN
Avaliador Interno (UFPR)

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo uso de suas instalações. Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas imagens de MEV, MET e análise de EDS. Minha especial reconhecimento e gratidão a meu orientador o Dr. Guilherme Jean Pereira Abreu, professor de Física da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação durante este trabalho.

Faço especial reconhecimento e gratidão ao Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho, pela co-orientação neste projeto, paciência e vontade de ensinar a técnica de eletrodeposição. Também ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hummelgen pelo fornecimento do wafer de silício e substrato de óxido de índio (ITO). Aos Professores Evaldo Ribeiro e Irineo Mazzaro pelas palavras de incentivo e apoio.

A secretária de Pós-Graduação em Física da UFPR: Gislaine pela paciência em suas dicas e prazos durante o mestrado.

À Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, aos professores e amigos: Kléber Janampa, Raúl Condori, Marco Castillo, Leonidas Espinoza, Wálter Solano, Yeny Lapa, Rocío Oré,... pelo apoio e confiança. Aos colegas do laboratório de Labnano pelo apoio científico e a grande amizade: Gerald, Aline, Tatiana e Gregory.

A minha mãe, meus avós por acreditarem em mim, pelo amor, carinho, educação, paciência, valiosos ensinamentos de vida e sempre incentivarem os valores importantes de um ser humano. À minha amiga Marimar Adorno, agradeço toda paciência desprendida, por acalmar os dias turbulentos e inspirar que melhores dias estariam por vir.

Finalmente, à Organização dos Estados Americanos (OEA)-Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa de mestrado.

TEÓFANES

Resumo

Neste trabalho reporta-se a um método fácil e barato de sintetizar nanopartículas de óxido de ferro, na fase maghemita. As nanopartículas de maghemita foram preparadas pelo método de eletrodeposição utilizando cloreto de ferro FeCl_3 sem nenhum outro reagente além de ácidos e bases para regular o pH. Após o processo de eletrodeposição, as nanopartículas foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análises de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de elétrons em área selecionada (SAED).

O trabalho foi realizado com a utilização de três diferentes tipos de substratos: placa de cobre, placa de silício e ITO. Dos resultados de MEV e MET observa-se o crescimento de nanopartículas aglomeradas junto aos óxidos de cobre e, finalmente, melhoradas utilizando o substrato de ITO. Os dados de EDS mostram que as nanopartículas obtidas têm estequiometrias de óxidos de ferro (Fe e O) e alguns contaminantes algumas vezes. As imagens das nanopartículas obtidas usando MET mostram uma forma esférica com tamanho médio de $(3,8 \pm 0,2)$ nm e distribuídas pela superfície. Como exemplo os resultados de SAED indicam para uma amostra analisada, que os padrões de difração correspondem à direção de plano [111] mostrando padrões de anéis que indicam uma amostra policristalina. Por fim, o trabalho é concluído mostrando que obtivemos as nanopartículas na fase desejada (maghemita).

Palavras-chave: Eletrodeposição. Nanopartículas. Nucleação. Microscópio Eletrônico de Varredura e Transmissão.

Abstract

In this work we report an easy and cheap method of synthesizing nanoparticles of iron oxide in the maghemite phase. The nanoparticles of maghemite were prepared by the electrodeposition method using iron chloride FeCl_3 without any other reagent besides acids and bases to regulate the pH. After the electrodeposition process, the nanoparticles were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Selected Area Electron Diffraction (SAED).

The work was carried out using three different types of substrates: copper plate, silicon plate and ITO. From the results of SEM and TEM, the growth of agglomerated nanoparticles next to the copper oxides is observed and, finally, improved using the ITO substrate. EDS data show that the nanoparticles obtained have stoichiometries of iron oxides (Fe and O) and some contaminants a few times. Images of the nanoparticles obtained using TEM show a spherical shape with mean size of $(3,8 \pm 0,2)$ nm and distributed over the surface. For instance, the SAED results indicate to one analyzed sample, that the diffraction patterns correspond to the plane direction [111] showing ring patterns indicating a polycrystalline sample. Finally, the work is completed showing that we obtained the nanoparticles in the desired phase (maghemite).

Keywords: Electrodeposition. Nanoparticles. Nucleation. Scanning and Transmission Electron Microscopy.

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Objetivo	18
2	Fundamentação Teórica	19
2.1	Nanopartículas	19
2.2	Óxidos de Ferro	19
2.2.1	Hematita	20
2.2.2	Maghemita	21
2.2.3	Magnetita	22
2.3	O Método de Eletrodeposição	23
2.3.1	Sistema de Eletrodeposição	25
2.4	Nucleação	27
2.4.1	Processos da Nucleação de Nanopartículas	27
2.4.2	Modelo de Scharifker-Hills	29
3	Técnicas Experimentais	31
3.1	Preparação de Substrato	31
3.2	Preparação de Amostra	32
3.3	Preparação de Solução	32
3.4	Instrumental	32
3.5	Métodos Eletroquímicos	33
3.5.1	Crono Amperometria	33
3.5.2	Ciclo Voltometria	34

3.6	Microscópios	35
3.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.6.2	Microscópio Eletrônico de Transmissão	38
3.6.3	Difração de Elétrons	40
4	Resultados e Discussão	47
4.1	Descrição das Reações Químicas	47
4.2	Análise Eletroquímica	48
4.3	Nucleação	53
4.4	Análise de Morfologia	55
4.4.1	Substrato de Cobre	56
4.4.2	Substrato de Silício	60
4.4.3	Substrato de ITO	60
4.5	Análise dos Espectros de EDS	67
4.5.1	Substrato de Cobre	67
4.5.2	Substrato de Silício	71
4.5.3	Substrato de ITO	73
4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão	75
4.6.1	Tamanho de nanopartículas	75
4.6.2	Difração de Elétrons em Área Seleccionada	76
5	Conclusões	81
	Bibliografia	83

Lista de Figuras

2.1	Célula unitária de Hematita. As esferas verdes representam os íons de Fe^{3+} e as vermelhas os íons de O^{2-} [20].	21
2.2	Representação da Estrutura Cristalina de Maghemita. As esferas verdes representam os íons Fe^{3+} e as vermelhas os íons de O^{2-} [21].	22
2.3	(a) Sítio tetraédrico da estrutura espinélio; (b) Sítio octaédrico da estrutura espinélio; (c) Célula unitária da estrutura espinélio e (d) Ampliação de 2/8 da estrutura espinélio [22].	23
2.4	Esquema de um potenciostato VersaSTAT3 modelo 200 acoplado a um computador que realiza a aquisição de dados e uma célula eletroquímica de três eletrodos [33].	25
2.5	Evolução temporal da concentração de nanocristais nos três estágios de nucleação [17,37].	28
3.1	Representação simplificada de um Microscópio Eletrônico de Varredura [50].	36
3.2	Representação esquemática dos processos de colisões do feixe de elétrons incidente com a matéria. a) Processo de emissão de raios X e b) processo de emissão do elétrons Auger [33].	37
3.3	Imagem simplificada de um Microscópio Eletrônico de Transmissão [53, 54].	39
3.4	Figura esquemática da formação dos pontos de difração na rede recíproca, incluindo a esfera de Ewald [51].	41

3.5	Tipos de padrões de difração que surgem em diferentes microestruturas. (a) Um cristal perfeito. (b) Um pequeno número de grãos, mesmo com 5 grãos os pontos começam dar forma de círculo. (c) Um grande número de grãos orientados aleatoriamente, os pontos formam anéis [52].	44
4.1	Potencial de deposição em curva de voltametria cíclica de 0,05 M de cloreto de ferro sobre o substrato de cobre.	49
4.2	Potencial de deposição em voltamograma de 0,05 M de cloreto de ferro com adição de ácido sulfúrico sobre cobre.	50
4.3	Voltamograma de 0,10 M de cloreto de ferro sobre o substrato de cobre e correspondente potencial de deposição.	51
4.4	Voltamograma de 0,05 M de FeCl_3 com ácido clorídrico sobre o substrato de ITO e sua correspondente potencial de deposição.	52
4.5	Curvas de nucleação teórica e experimental sobre o substrato de cobre para diferentes concentrações de cloreto de ferro a) -0,998 V, b) -0,986 V. a) Concentração de 0,05 M b) Concentração de 0,1 M.	54
4.6	Curvas de nucleação teórica e experimental no crescimento de amostra sobre ITO para 0,05 M de cloreto de ferro e potencial de deposição -1,019 V.	55
4.7	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários para 0,05 M de cloreto de ferro e um tempo de deposição de 5,0 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.	57
4.8	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,1 M de cloreto de ferro com tempo 0,2 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.	58
4.9	Micrografia de microscopia eletrônica de varredura para 0,1 M de cloreto de ferro com tempo de deposição 7,0 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.	59

4.10	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,05 M de cloreto de ferro com tempos 0,1 s e 0,2 s. a) e b) Apresentam aumento de 100 000 vezes	61
4.11	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,05 M de cloreto de ferro para um tempo de deposição 0,2 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.	63
4.12	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,05 M de cloreto de ferro e tempo de deposição 0,3 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.	64
4.13	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 50 000 vezes para 0,05 M de cloreto de ferro com tempo de deposição 0,3 s.	65
4.14	Micrografias de Microscópio Eletrônico de Transmissão para amostra 0,1 M de cloreto de ferro com tempo de deposição 0,2 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.	66
4.15	Espectro de Energia Dispersiva da amostra com 0,05 M de cloreto de ferro. a) tempo de preparação de 0,3 s b) tempo de preparação de 0,5 s.	68
4.16	Espectro de Energia Dispersiva para a amostra de 0,10 M de cloreto de ferro sobre o substrato de cobre. a) tempo de 0,5 s b) tempo de 7,0 s.	70
4.17	Energia Dispersiva para amostra de 0,05 M sobre o substrato de silício com ouro. a)Tempo de 0,2 s b) tempo de 0,3 s.	72
4.18	Energia Dispersiva para amostra de 0,05 M sobre o substrato de ITO. a)Tempo de 0,2 s b) tempo de 0,3 s.	74
4.19	Micrografia e distribuição das nanopartículas para $t = 0,2$ s, usando 0,05 M de FeCl_3 com diferentes magnificações de 20 000 (a) e 150 000 vezes (b).	77
4.20	Distribuição de diâmetros das nanopartículas para 0,05 M de cloreto de ferro e $t = 2,0$ s.	78

4.21 Micrografia de difração da área selecionada (SAED) de maghemita para 0,05 M de FeCl ₃ (cloreto de ferro).	78
--	----

Lista de Tabelas

4.1	Percentual de composição de oxigênio e ferro presente em amostra produzida por deposição potencioestático em tempos diferentes.	69
4.2	Percentual de composição de O e Fe (maghemita) com tempos diferentes.	71
4.3	Percentual de concentração de oxigênio e ferro sobre substrato de silício em tempos diferentes.	73
4.4	Percentual de concentração oxigênio e ferro sobre o substrato de ITO em tempos diferentes.	75
4.5	Algumas distâncias interplanares da maghemita.	79
4.6	Distâncias interplanares da maghemita.	80

Capítulo 1

Introdução

Em 1959, vários anos antes de receber o Premio Nobel, o físico Richard Feynman previu a importância da manipulação de objetos em pequena escala. Na conferência *There's Plenty of Room at the Bottom?*, o físico forneceu a base do que, posteriormente, seria conhecida como nanotecnologia [1]. Na Conferência, Feynman comentou que o fato de trabalhar com entidades nanométricas aglomeradas, seria o de trazer novas e interessantes aplicações aos materiais até então conhecidos. Ao reduzir o tamanho das partículas, o número de átomos da superfície começam a ser comparáveis, em número, com o número dentro. Devido a sua vizinhança atômica têm propriedades também distintas, tais como: o ponto de fusão, condutividade elétrica, propriedades magnéticas e ópticas. Nos sistemas nanoparticulados, essas modificações de propriedades são conhecidas como efeitos de tamanho. Com as novas propriedades surgem novas oportunidades para o desenvolvimento tecnológico e comercial, convertendo em poucos anos a nanotecnologia em uma das mais importantes áreas de pesquisa.

Dentre os materiais magnéticos mais utilizados na formação de nanopartículas magnéticas (NPM) estão a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4). Ambas podem ser produzidas através de vários métodos experimentais, tais como, Molecular Beam Epitaxy (MBE) [2], sol gel [3–8], eletrodeposição química, entre outros [9]. Park *et al.* 2008 [9], fizeram nanopartículas de maghemita através de eletrodepo-

sição de cloreto de ferro FeCl_3 em concentrações de 0,01 M, 0,05 M e 0,10 M sob controle galvanotático e a uma temperatura ambiente de 20 °C. Neste trabalho, obtiveram nanopartículas de tamanhos que variam entre 7 a 23 nm com a diminuição da densidade de corrente. Pascal *et al.* [10] sintetizou nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em meio orgânico, com concentrações de 0,05-0,15 M na solução de tetraoctylammonium bromide (Fluka, 98%) em N,N-dimethylformamide, obtendo nanopartículas de tamanhos que variam de 3 a 8 nm.

Os óxidos de ferro são relevantes em muitas aplicações científicas e tecnológicas, pois participam de importantes processos industriais, ambientais, dentre outros [11, 12]. Nos últimos anos, tem se dado muita atenção ao uso das nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas. A razão é que as nanopartículas de óxidos de ferro podem ter tamanhos similares ao de muitas entidades biológicas, como vírus (20-230 nm) ou células (10-30 μm) [13]; assim, espera-se que ocorra uma maior interação entre elas quanto necessário, como por exemplo na aplicação de um fármaco [14]. Atualmente, a fase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), é um dos materiais magnéticos aplicados largamente para fins de armazenamento magnético de áudio e vídeo, dispositivos magneto-ópticos e refrigeração magnética. Nestes casos, é preciso que o material magnético apresente uma densidade de gravação da ordem de 10,0 Gbit/cm², e para tal, nanopartículas de tamanhos menores que, 5,0 nm devem ser incorporadas numa matriz polimérica [14,15], gerando o nanocompósito com as propriedades requeridas.

Segundo a Organização Mundial de Saúde, o câncer é uma das principais causas de morte no mundo. A quimioterapia e a radioterapia tem se mostrado os tratamentos mais efetivos para maioria dos pacientes. Embora essas duas técnicas destruam os tecidos cancerígenos, também provocam efeitos colaterais importantes, entre eles está a morte de tecidos saudáveis que são atingidos no tratamento. Uma das novas técnicas alternativas para o tratamento do câncer é a hiper-termia magnética, que consiste no aumento da temperatura até os 41-42 °C, em uma zona do corpo específica, para obter a necrose das células cancerígenas. Em tumores externos, como pode ser o câncer de mama, o aquecimento se realiza mediante um dispositivo externo. No caso de tumores de difícil acesso, seria possível apelar às nanopartículas magnéticas,

que após serem introduzidas por via sanguínea, atingiriam as zonas afetadas. Neste caso o aquecimento ocorre pela conversão de energia magnética em energia térmica que ocorre quando o momento magnético do óxido se acopla ao momento magnético oscilante de uma fonte externa. Neste caso, a frequência da fonte externa pode ser entre vários kHz e 1,0 MHz [16].

Nas aplicações de diagnóstico, em 40-50% dos exames de ressonância magnética é necessário aplicar um meio de contraste. Esses contrastes contêm nanopartículas paramagnéticas, que podem ser baseadas em gadolínio, ou nanopartículas superparamagnéticas do óxido de ferro. As pesquisas nessa área se concentram em desenvolver novos agentes que possibilitem a detecção prematura de determinadas doenças. É possível atingir esse objetivo ao funcionalizar as nanopartículas com moléculas e receptores específicos que reconhecem células, proteínas ou outros elementos característicos das áreas afetadas [14, 15].

Materiais baseados em óxidos de ferro podem ser aplicados como catalisadores ambientais [14], apresentam boa eficiência e custo baixo. A atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro, de diferentes tamanhos, reduz 4-nitrotolueno usando hidrato de hidrazina como agente redutor e tem o β -FeOOH como o mais eficiente catalisador. As nanopartículas dos óxidos de ferro são significativamente mais eficientes que as micro partículas do óxido de ferro para a oxidação de CO e a pirólise oxidativa de biomassa. Por oxidação-redução e reações ácido-base, a maior parte dos óxidos de ferro aplicados como catalisadores são a magnetita e a hematita.

Um problema comum apresentado por materiais magnéticos é que as nanopartículas interagem formando grandes agregados. Embora, o tamanho das nanopartículas magnéticas seja reduzido a poucos nanômetros, quando na forma destes grandes aglomerados, elas apresentam comportamento *superparamagnético* o que interfere enormemente em suas aplicações. Essa propriedade faz com que as nanopartículas do óxido de ferro sejam excelentes candidatas a atuarem como absorventes em águas contaminadas. Como exemplo podemos citar a sua utilização para absorver fluoreto de soluções aquosas em águas subterrâneas contaminadas [9, 15].

Esta dissertação propõe um estudo da síntese e caracterização de nanopartícu-

las de maghemita em razão de sua importância pelas potenciais aplicações médicas e tecnológicas apresentadas acima. O método de preparação escolhido foi o de eletrodeposição. É uma técnica alternativa e promissora para a fabricação de nanopartículas por ser simples, barato, rápido, operar em temperatura ambiente, e permitir o controle da composição, cristalinidade apenas ajustando a condição de deposição [9]. O segundo capítulo apresenta conceitos e teorias necessárias para estudar e compreender as nanopartículas. No terceiro capítulo são abordadas as diferentes técnicas experimentais utilizadas para caracterização morfológica, de forma e tamanho das nanopartículas de maghemita e os procedimentos da preparação das amostras mediante a técnica de electrodeposição. O quarto capítulo mostra a discussão dos resultados obtidos. Seguem, por fim, as apresentações de conclusão, futuros trabalhos e bibliografia.

1.1 Objetivo

Os objetivos desse trabalho são:

1. Sintetizar as nanopartículas de maghemita pelo método de eletrodeposição.
2. Determinar a composição e estrutura de maghemita via EDS e TEM.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Nanopartículas

Um dos êxitos de Nanociência e Nanomateriais está exatamente nas múltiplas aplicações (conversão de energia solar, optoeletrônica, nanofotônica, spintrônica, catálises, aplicações biomédicas, etc.). A característica essencial de nanomateriais é que, suas propriedades físicas e químicas, dependem de seu tamanho. O conceito de dimensionalidade é muito usado na classificação de nanomateriais: Dimensão zero (0-D) são menores que 100 nm em todas as direções (ex. nanopartículas e nanoporos), enquanto uma dimensão (1-D) são materiais menores que 100 nm só em duas direções (nanofios e nanotubos), e bidimensional (2-D) materiais menores que 100 nm só em uma direção (filmes delgadas, nano deposição). Devemos manter em mente que a escala de comprimento, isso depende do material e propriedades em consideração [17–20].

2.2 Óxidos de Ferro

A maioria dos óxidos de ferro, hidróxidos e óxido hidróxidos são cristalinos. O grau de ordem estrutural e o tamanho de cristal são variáveis, dependem das condições sob as quais são formados. Todos os óxidos de ferro mostram uma série de cristalinidade, exceto para ferridrita e schwertmanita [11, 12]. As estruturas

dos óxidos de ferro são determinadas principalmente por difração de raios X ou difração de nêutrons e apoiados com informações suplementares de espectroscopia infravermelha, difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução.

2.2.1 Hematita

Esse mineral existe amplamente na natureza, sendo particularmente comum em solos e sedimentos de importância ambiental. A célula unitária possui estrutura hexagonal, como mostra a figura 2.1, com planos alternados contêm íons de ferro trivalentes magnetizados em direções (quase) opostas, os parâmetros de rede são: $a = 0,5034$ nm e $c = 1,375$ nm [11,12]. A hematita pode apresentar comportamento tanto antiferromagnético quanto ferromagnético fraco, neste último caso, sua magnetização espontânea de cerca de 2,5 kA/m e temperatura Curie de 675 °C. Assim, embora sendo cerca de 200 vezes mais fraco do que magnetita, é termicamente mais estável [22,23].

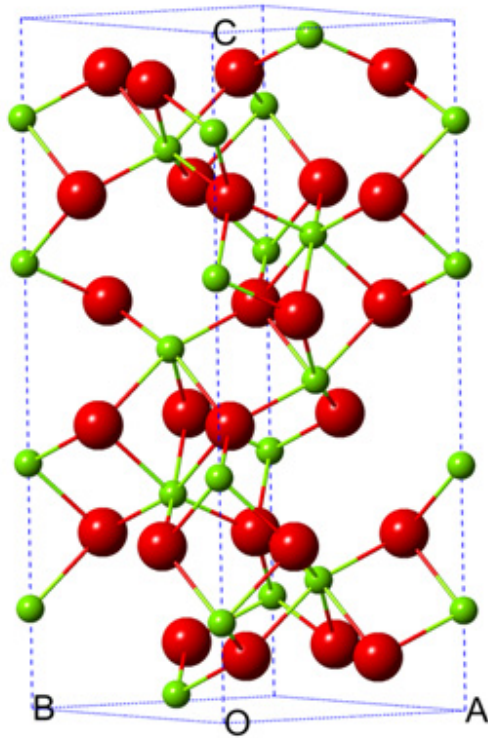


Figura 2.1: Célula unitária de Hematita. As esferas verdes representam os íons de Fe^{3+} e as vermelhas os íons de O^{2-} [20].

2.2.2 Maghemita

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), possui uma coloração castanha-avermelhada também está presente em solos ricos em minérios de ferro. A maghemita tem uma estrutura similar àquela apresentada pela magnetita, mas diferente da magnetita que apresenta ferro nos estados de oxidação Fe^{+2} e Fe^{+3} , a maghemita apresenta apenas Fe^{+3} . A vacância de cátions compensa a oxidação de Fe^{2+} [11]. Maghemita tem uma célula unitária cúbica cujo parâmetro de rede bem aceito é $a = 0,834$ nm, apresenta na figura 2.2. A maghemita apresenta uma célula unitária cúbica que contém 24 sítios de Fe, dentre estes 8 são ocupados por Fe^{3+} os outros 16 são divididos entre Fe^{3+} e vacâncias, de modo que temos a seguinte relação de composição: $\text{Fe}_8^{3+}[(\text{Fe}^{3+})_{5/6}(\text{vacância})_{1/6}]\text{O}_{32}$. Os oito primeiros cátions ocupam sítios tetraédricos e os restantes dos cátions estão distribuídos aleatoriamente sobre os

sítios octaédricos [12].

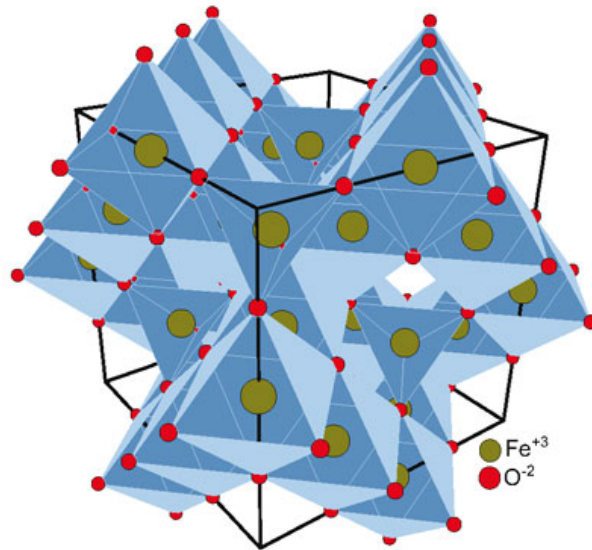


Figura 2.2: Representação da Estrutura Cristalina de Magnetita. As esferas verdes representam os íons Fe^{3+} e as vermelhas os íons de O^{2-} [21].

2.2.3 Magnetita

A Magnetita Fe_3O_4 , apresenta coloração preta e contém em sua composição Fe^{2+} e Fe^{3+} , foi um dos primeiros minerais cuja estrutura foi determinada pela difração de raios X em 1915 [12]. A estrutura é do tipo espinélio invertido, com uma sub-rede cúbica de face centrada fcc de oxigênio e com os átomos de ferro ocupando dois sítios distintos. Há um sítio tetraédrico A e um sítio octaédrico B, conforme mostrado na figura 2.3. Dois terços dos cátions de ferro são do tipo Fe^{3+} e um terço Fe^{2+} , formando a seguinte configuração: $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ [24,25]. Enquanto na estrutura espinélio invertida tem-se Fe^{3+} em sítios tetraédricos e Fe^{3+} e Fe^{2+} em sítios octaédricos, em um espinélio normal tem-se Fe^{2+} em sítios tetraédricos e apenas Fe^{3+} nos sítios octaédricos [26], ou seja $[\text{Fe}^{2+}]_A[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}]_B$.

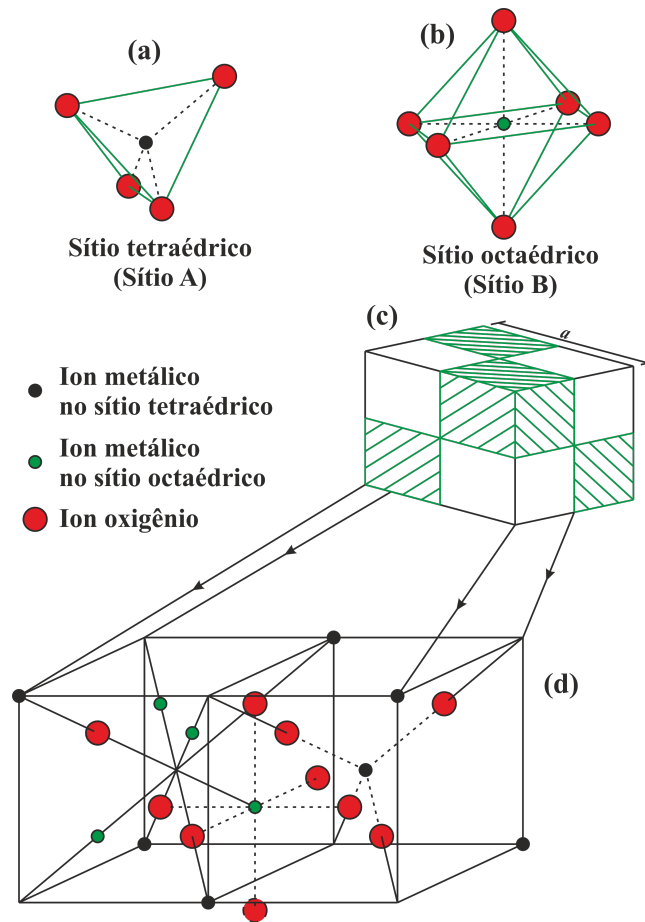


Figura 2.3: (a) Sítio tetraédrico da estrutura espinélio; (b) Sítio octaédrico da estrutura espinélio; (c) Célula unitária da estrutura espinélio e (d) Ampliação de 2/8 da estrutura espinélio [22].

2.3 O Método de Eletrodeposição

A arte de depositar metais e ligas metálicas tem estado em tendência durante quase um século, e os esforços estão bem documentados. A maior parte do desenvolvimento tem sido mais por meio da arte do que pela ciência, que começou a surgir apenas recentemente. Além disso, a viabilidade de utilizar a técnica de electrodeposição como uma ferramenta de materiais de tecnologia es atrativo para obter películas de uma grande variedade de materiais incluindo semicondutores, supercondutores de alta T_C , filmes poliméricos, materiais para bio-estimulação funcional,

materiais de aplicação de dispositivos eletrônicos específicos, entre outros [27].

Nessa técnica, o eletrólito é um condutor iônico onde as espécies químicas que contém o metal de interesse são dissolvidas em solvente adequado ou trazidas para o estado líquido, onde formam um sal fundido. O solvente é, na maioria das vezes, água. Recentemente, vários compostos orgânicos e outros líquidos iônicos estão sendo utilizados para os processos de electrodeposição citados [28–32].

Algumas vantagens da técnica de electrodeposição:

1. É possível o crescimento de filmes, tanto sobre áreas grandes e superfícies irregulares;
2. Composição de estruturas moduladas ou ligas fora do equilíbrio podem ser eletrodepositadas;
3. Usado para ampla variedade de processos industriais;
4. Especialmente atrativo em relação aos custos, maior rendimento e flexível.

O processo de eletrodeposição consiste, essencialmente, na imersão do objeto a ser revestido em um recipiente que contém o eletrólito e um eletrodo de referência, seguido pela ligação dos dois eletrodos a uma fonte de alimentação externa, que torna possível o fluxo de corrente, como mostra a figura 2.4. O objeto a ser revestido deve estar ligado ao terminal negativo da fonte de alimentação, de forma que os íons metálicos são reduzidos para os átomos de metal, o que, eventualmente, forma o depósito na superfície.

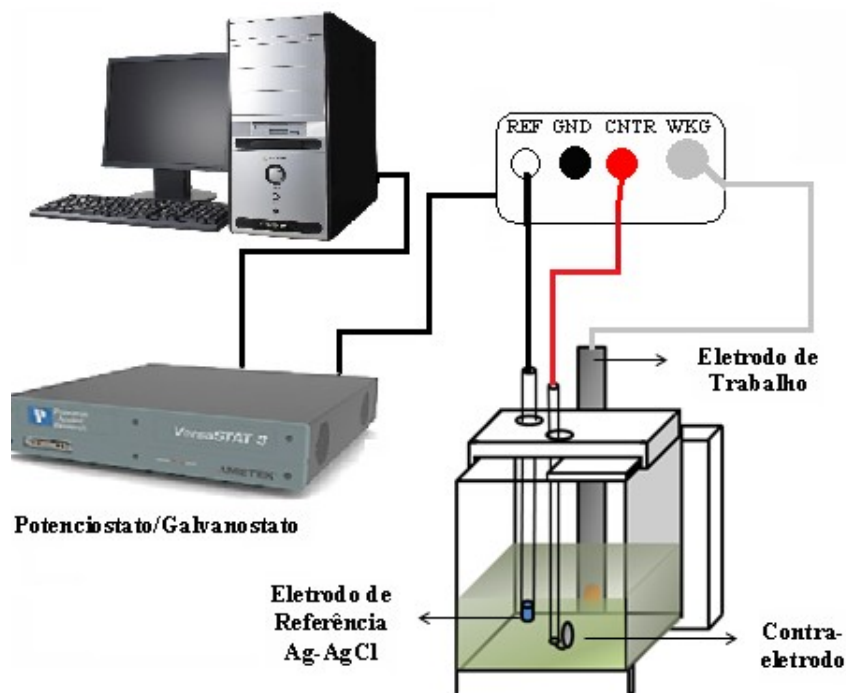


Figura 2.4: Esquema de um potenciostato VersaSTAT3 modelo 200 acoplado a um computador que realiza a aquisição de dados e uma célula eletroquímica de três eletrodos [33].

2.3.1 Sistema de Eletrodeposição

Uma eletrodeposição simples consiste dos seguintes componentes:

Eletrólito

O eletrólito ou o banho proporciona os íons para eletrodepositá-los. Deve ser eletricamente condutor e pode ser aquoso, não aquoso ou fundido; e conter sais metálicos adequados. Às vezes, um aditivo é incluído para melhorar a qualidade do electrodepositado mas nenhum de eles deve ser incorporado ao filme, mas apenas conduzir a melhora de sua adesão, acabamento superficial, uniformidade, etc.

Eletródos

Dois eletrodos (cátodo e ânodo) são necessários para a eletrodeposição. Um campo elétrico aplicado através desses eletrodos proporciona a força motriz para os íons. O depósito de íons ocorre de modo que os íons positivos e negativos são alocados no cátodo e ânodo, respectivamente. A deposição catódica é mais popular em galvanoplastia porque os íons metálicos são positivos e, enquanto que na deposição anódica gera um filme que, na maioria das vezes, obtêm baixa estequiometria e adesão.

Fonte de Energia ou Alimentação

A fonte de energia pode ser de corrente direta a voltagem constante, denominada deposição potenciostática; ou corrente direta constante denominada deposição galvanostática, ou ainda pode apresentar uma corrente elétrica ou voltagem em forma de onda ou pulso.

O processo que conduz à eletrodeposição pode ser descrito, em termos simples, da seguinte maneira: a aplicação de um campo elétrico, M^{n+} se move para o cátodo, e o processo de eletrodeposição química pode ser representado como:



Entretanto, se o eletrólito contém mais de uma espécie que pode ser depositada de forma simultânea, o processo de eletrodeposição pode ser descrito como:



Conseqüentemente, um composto ou liga do sistema de vários componentes pode ser depositado. Conforme avança a eletrodeposição, a concentração iônica no banho esgota-se e precisa ser repostada mediante adição de sal. Outra alternativa é utilizar um dos eletrodos como electrodo de sacrifício, que será corroído durante a eletrodeposição para manter constante a concentração iônica.

O processo de eletrodeposição pode ser resumido da seguinte maneira:

1. Espécies iônicas se movem, de eletrólito para o eletrodo no qual ocorre a deposição. Essa é considerada zona reativa;
2. As espécies iônicas em movimento contornam o eletrodo (pré sítio de reação), essa é considerada como a zona de transferência de carga;
3. A transferência de carga se completa no eletrodo, logo, temos o filme eletrodepositado.

2.4 Nucleação

No processo da deposição de metais, os íons são reduzidos na superfície do substrato. Esses átomos eventualmente entrarão em contato uns com os outros, formando clusters atômicos que podem ser estáveis ou instáveis. Clusters instáveis eventualmente desaparecerão, enquanto clusters estáveis serão capazes de crescer, finalmente formando um filme [36–38, 40].

É comum supor que a nucleação e o crescimento de cristais são passos consecutivos na formação de uma fase. No entanto, do ponto de vista fenomenológico, esses passos não podem ser estritamente separados, já que os dois processos podem ocorrer simultaneamente.

2.4.1 Processos da Nucleação de Nanopartículas

O parâmetro espacial para controlar a nucleação e razão de crescimento das nanopartículas coloidais é muito variável: concentração de precursores, razão e método de adição dos precursores, temperatura (que é diferente para diferentes reações), coordenação de composição dos solventes (concentração de surfactantes). Os passos elementares para a formação de nanopartículas consistem em uma grande cadeia de passos químicos. Porém, todos os processos podem ser divididos em pequenos números de passos elementares cinéticos e, de maneira prática, podemos considerar apenas os seguintes passos [17, 37] ilustrados na figura 2.5:

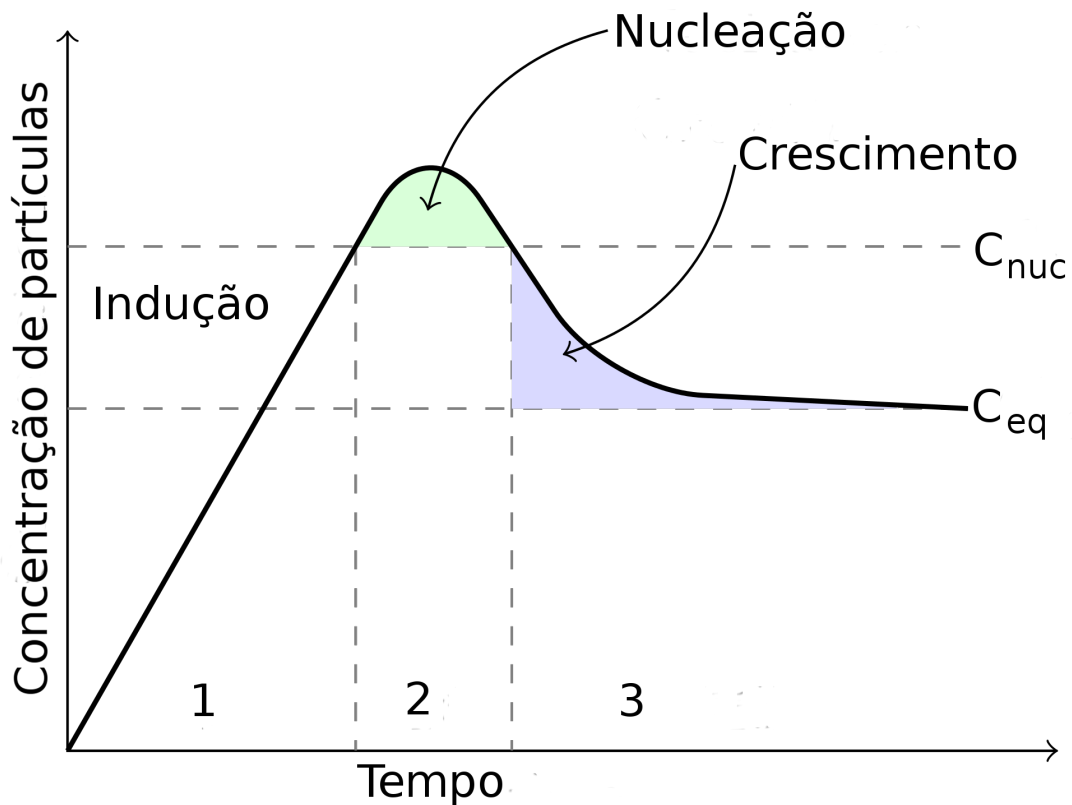


Figura 2.5: Evolução temporal da concentração de nanocristais nos três estágios de nucleação [17,37].

Período de Indução ou Pré-nucleação

Esse período começa com a adição dos precursores e termina quando os núcleos de cristal estáveis são formados. Essa fase engloba uma cadeia complexa de reações químicas acopladas, sendo a primeira da formação de monômeros, a partir de precursores a uma taxa k_1 . O termo **monômero** é utilizado aqui para indicar as unidades de construção básicas do cristal. À medida que a concentração de monômero aumenta, os agrupamentos pequenos e instáveis (cristal subcrítico ou embriões cristalinos) começam a formar-se pela montagem de unidades monoméricas (coalescência de agrupamentos menores) a taxa de k_2 .

Estágio de Nucleação

A nucleação é definida como um processo de um único passo, através do qual os núcleos cristalinos subcríticos formados durante o período de indução são convertidos em núcleos que são suficientemente grandes para serem estáveis, ou seja, capazes de chegar à cristais maduros.

Estágio de Crescimento

O crescimento dos núcleos cristalinos críticos e supercríticos prossegue, a uma taxa média k_g por adição sequencial de unidades monoméricas às nanopartículas em crescimento, por coalescência de nanopartículas menores ou por uma combinação de ambos os processos. Se permitido, o crescimento avança até a concentração dos monômero atingir o nível de equilíbrio de solubilidade. No entanto, isso resultará em um tamanho maior da nanopartícula às custas de nanopartículas menores. Portanto, o crescimento termina de atingir o equilíbrio, por resfriamento rápido das reações.

2.4.2 Modelo de Scharifker-Hills

Os núcleos são gerados estocasticamente a uma determinada taxa por unidade de área superficial e o crescimento continua à velocidade linear. Simultaneamente, as zonas começam a propagar-se por toda a superfície de acordo com as leis de difusão. Esse resultado, que descreve completamente o fenômeno de sobreposição, foi originalmente obtido de uma forma muito mais geral por Kolmogorov [28, 36–38] e, independentemente, por Avrami [28, 37]. Esse modelo pode ser aplicado para difusão ou modos de crescimento cineticamente controlados, para situações bidimensionais e tridimensionais, entre outros. O estudo de nucleação e crescimento via eletrodeposição oferece certas vantagens sobre outros métodos, por que a razão de nucleação é varia com uma mudança no potencial aplicado. Por isso, o análise da curva de corrente e tempo é um importante método para estudar a cinética de eletrocristalização [39].

A sobreposição leva à um achatamento dos transientes $I-t$, que passam por uma

intensidade máxima I_{max} em um tempo máximo t_{max} e, subseqüentemente, mostram uma diminuição em I . As curvas transitórias experimentais $I-t$ obtidas em várias condições correspondem à essas predições. Na nucleação instantânea e progressiva, as formas das curvas são um pouco diferentes [40]. O modelo utiliza as coordenadas do pico da crono-amperimetria para distinguir entre os mecanismos limitantes de nucleação: instantânea e progressiva. A nucleação instantânea corresponde a alta razão de nucleação, ou seja, todos os núcleos são imediatamente criados e seus números permanecem constantes durante o processo de crescimento. Durante a nucleação progressiva, a taxa de formação é baixa, os novos núcleos são continuamente formados durante tudo o processo de deposição. Os modelos de nucleação instantânea e progressiva representam as Eq.(2.4) e (2.5), respectivamente [39, 41, 42].

$$\frac{I^2}{I_{max}^2} = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_{max}}} [1 - \exp(-1.2564 \frac{t}{t_{max}})]^2 \quad (2.4)$$

$$\frac{I^2}{I_{max}^2} = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_{max}}} [1 - \exp(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2})]^2 \quad (2.5)$$

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

No presente capítulo, como parte da metodologia seguida para determinar os resultados, apresentamos a preparação de substrato, a amostra, a solução de cloreto de ferro (FeCl_3) [43, 44], a deposição, o tamanho, a composição e morfologia, que descreve brevemente as principais técnicas utilizadas no trabalho.

3.1 Preparação de Substrato

Como o trabalho foi feito com processos eletroquímicos, foram necessários eletrodos condutores. Foram utilizados três tipos de eletrodos de trabalho: o cobre (Lâmina de espessura 0,1 mm com orientação nas direções [111] ou [200], polido mecanicamente com alumina de 1 micron e quimicamente através de imersão em solução de 50% de ácido fosfórico, lavado a cada passo com água destilada;), silício (*Wafer* de silício orientado na direção de [111] metalizado com ouro epitaxial) e por último, um cristal de óxido de índio (ITO) condutor apenas em um lado. Também foi utilizado um contra eletrodo fio de platina. A platina é usada porque reage pouco e possui baixa resistência de contato.

3.2 Preparação de Amostra

A área de depósito para cada substrato foi limitada a $1,0 \text{ cm}^2$ por uma máscara quadrada feita com fita adesiva. Depois da preparação, o eletrodo foi imerso na solução eletrolítica. Foi preparada uma série de amostras para determinar os potenciais de depósito nos respectivos substratos. Utilizando a técnica de voltmetria, foram feitos estudos de deposição e obtidos os três potenciais como: $-0,998 \text{ V}$ sobre substrato de cobre, $-1,010 \text{ V}$ sobre silício com camada de ouro e $-0,963 \text{ V}$ sobre ITO.

Todos os depósitos foram realizados à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com a solução mantida em repouso.

3.3 Preparação de Solução

Os reagentes químicos utilizados nessa parte, foram de grau analítico e sem nenhuma purificação extra. O cloreto de ferro FeCl_3 com 97% de pureza, alumina, ácido fosfórico, hidróxido de sódio NaOH , ácido clorídrico HCl , ácido sulfúrico H_2SO_4 , foram comprados da Sigma Aldrich. A água destilada foi proporcionada pelo Laboratório de Materiais do Departamento de Física da UFPR para a síntese de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e experimentos eletroquímicos.

Os substratos de cobre foram polidos com alumina e depois na solução de ácido fosfórico durante 5,0 minutos, com a finalidade de minimizar os óxidos na superfície. Uma solução de FeCl_3 de 0,05 M foi dissolvida em 100 mL de água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH de 2,0 que foi ajustado usando NaOH ou HCl . Os substratos de ITO foram limpos com álcool isopropílico em ultrassom durante 5 minutos. Os cortes de silício foram limpos com acetona e álcool isopropílico antes de ser efetuada a metalização com ouro. Após a metalização, o silício foi utilizado sem qualquer limpeza extra.

3.4 Instrumental

Abaixo listamos os equipamentos utilizados:

1. Um potenciostato/galvanostato VersaSTAT 3 Princeton Applied Research;
2. Um computador com programa que controla a parte eletrônica de aplicação de potencial;
3. Eletrodo combinado de referencia e pH da INGOLD de Ag/AgCl, saturado ($E=0,222$ V);
4. Medidor de pH Ion B500;
5. Um becker de 250 mL;
6. Eletrodo fio de platina (CTR);
7. Grade de carbono Formvar (malha de 200).

3.5 Métodos Eletroquímicos

3.5.1 Crono Amperometria

A *crono amperometria* é uma das técnicas eletroquímicas amplamente utilizada para caracterizar o comportamento cinético dos materiais de inserção. A técnica consiste no registro da corrente gerada i , pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (E_o , de oxidação ou E_r , de redução), em função do tempo t , onde a carga envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva [40].

Para depositar um material é necessário escolher um valor de potencial na faixa de redução, ou seja, onde ocorreu o aumento brusco na corrente. Após definir o potencial, é necessário mantê-lo constante. O sistema medirá a corrente que flui na célula em função do tempo. Com essa técnica, podemos controlar parâmetros importantes durante a eletrodeposição, como a carga depositada e, em consequência disso, a espessura do depósito e o modo como ocorreu a reação [33].

Quando o processo de eletrodeposição é iniciado, ocorre um aumento abrupto da corrente até um máximo. Esse primeiro momento é quando o processo de nucleação

ocorre. Com o passar do tempo, a corrente elétrica tende a se estabilizar em valores menores. O processo é governado pela difusão das espécies durante o crescimento das nanopartículas.

3.5.2 Ciclo Voltometria

A *ciclo voltometria* é a técnica usada mais extensivamente para adquirir informação sobre reações eletroquímicas. Esta técnica trás uma rápida identificação de potenciais *redox* distintos para a espécie eletroativa sob investigação, proporcionando informações consideráveis sobre a termodinâmica de um processo redox, a cinética de reação heterogênea de transferência de elétrons, e análises que vêm acompanhadas de reação eletroquímica ou processos de absorção [45]. A ciclo voltometria consiste em determinar o potencial de varredura (linear) do eletrodo de trabalho usando um potencial forma de onda triangular.

O potencial varre de E_1 a E_2 , e a varredura retorna ao potencial inicial E_1 , formando o ciclo completo de potencial. Dependendo da informação procurada, pode ser feito o ciclo simples ou uma medida de múltiplos ciclos. Para a duração de uma varredura de potencial, a medida do potencióstato mostra a corrente originada via potencial aplicado. O gráfico de corrente e potencial é o *Ciclo Voltamograma (CV)*.

A magnitude da corrente de voltometria (I_p^{Rev}) observada para um macroeletrodo é governada pela equação de Randles-Sevcik [32, 34]

$$I_p^{Rev} = \pm 0.446nFAC\sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (3.1)$$

onde, I_p é a corrente máxima (A), n número de elétrons transferidos em redox (usualmente 1), A área do eletrodo (cm^2), F constante de Faraday (Cmol^{-1}), D coeficiente de difusão (cm^2/s), C concentração (mol/cm^3), v taxa de varredura (V/s), R constante de Gás ideal ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T temperatura (K), + e - é usado para indicar os processos de oxidação ou redução respectivamente.

3.6 Microscópios

O microscópio é um equipamento que oferece medições simultâneas de tamanho, forma, morfologia e arranjo das nanopartículas que fornecem uma imagem bidimensional de objetos tridimensionais. São eles: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e, Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pode ser considerado a mais apropriada e amplamente utilizada técnica de imagem para a caracterização de nanopartículas, dos mais variados tamanhos, formas, arranjo e grau de aglomeração. Um feixe de elétrons acelerados entre 5-30 keV é focalizado sobre a amostra, e os elétrons refletidos (parte espalhada) são coletados para formar uma imagem [46,48-50].

Uma das razões para a MEV ser tão utilizado é por ter ótima resolução (menor que 1-2 nm) e bom contraste. A MEV pode dar informações sobre tamanho, forma, grau de aglomeração de nanopartículas. No caso de partículas em solução aquosa, estas devem ser acumuladas ou aglomeradas depois de secas, isso geralmente é um problema que impede a quantificação e análises de nanopartículas.

De todo modo, a MEV serve como uma técnica rápida e conveniente para análises de forma, tamanho e aglomeração de nanopartículas, principalmente devido à fácil preparação da amostra. Porém, o MEV só pode ser considerado como uma técnica rápida utilizada de forma qualitativa. A avaliação quantitativa ou estatística de nanopartículas é geralmente trabalhosa e não é exata.

Um Microscópio Eletrônico de Varredura típico é constituído por um canhão de elétrons onde ocorre a emissão de elétrons por efeito termiônico, um par de lentes focalizadoras, um par de lentes objetivas e bobinas de varredura. Os elétrons são acelerados graças a uma diferença de potencial estabelecida entre o filamento (catodo) e o anodo [50]. O feixe eletrônico emitido é focalizado por um conjunto de lentes magnéticas projetando um ponto diminuto sobre a amostra, como mostra a figura 3.1.

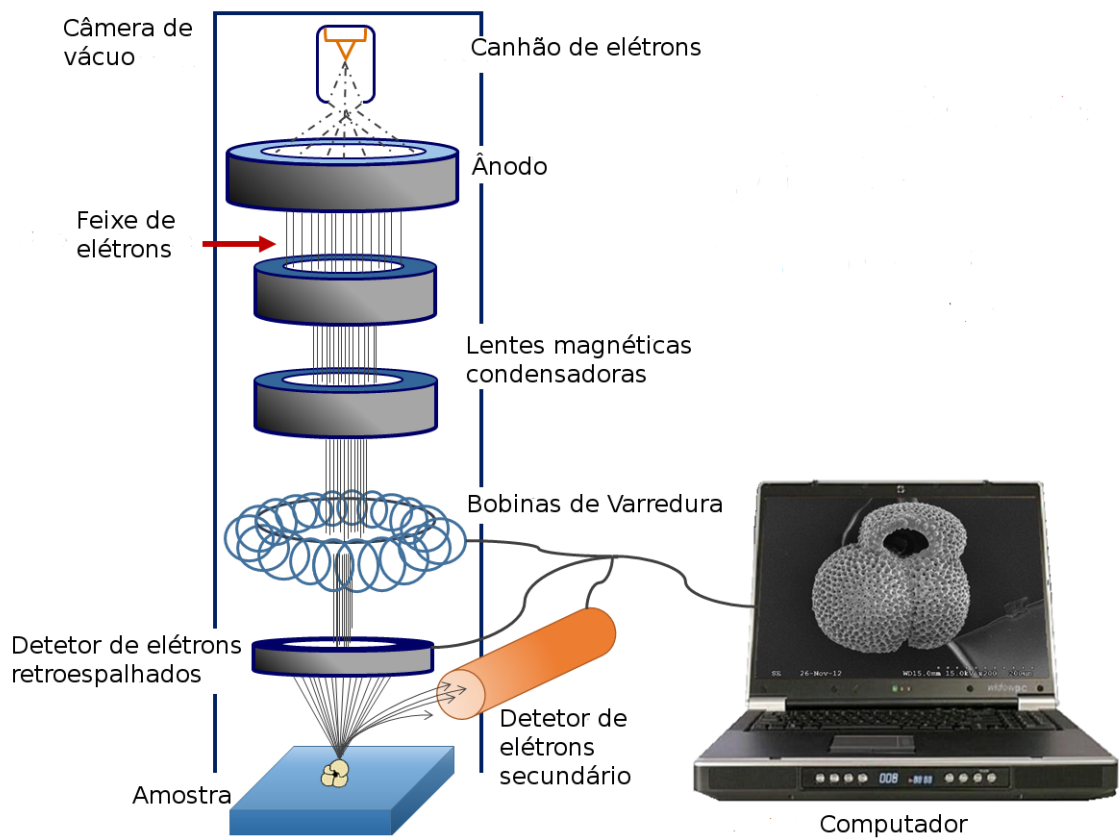


Figura 3.1: Representação simplificada de um Microscópio Eletrônico de Varredura [50].

Análise de Energia Dispersiva de Raios X

A técnica de Análise de Energia Dispersiva de Raios X (AEDS ou EDS) detecta os raios X emitidos da amostra durante o bombardeio por feixe dos elétrons, para caracterizar a composição elemental do volume analisado. Quando a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, esses elétrons interagem com o átomo de várias maneiras, uma delas é arrancando do átomo da amostra (superfície) elétrons de camadas internas. Como resultado, as vacâncias deixadas pelos elétrons emitidos são ocupadas por elétrons de mais alta energia. Ao passar de uma camada mais externa para uma camada mais interna, a diferença entre os dois níveis eletrônicos é compensada pela emissão de raios X, conforme mostrado na figura 3.2. A energia

dos raios X emitida é específica do elemento que a emite.

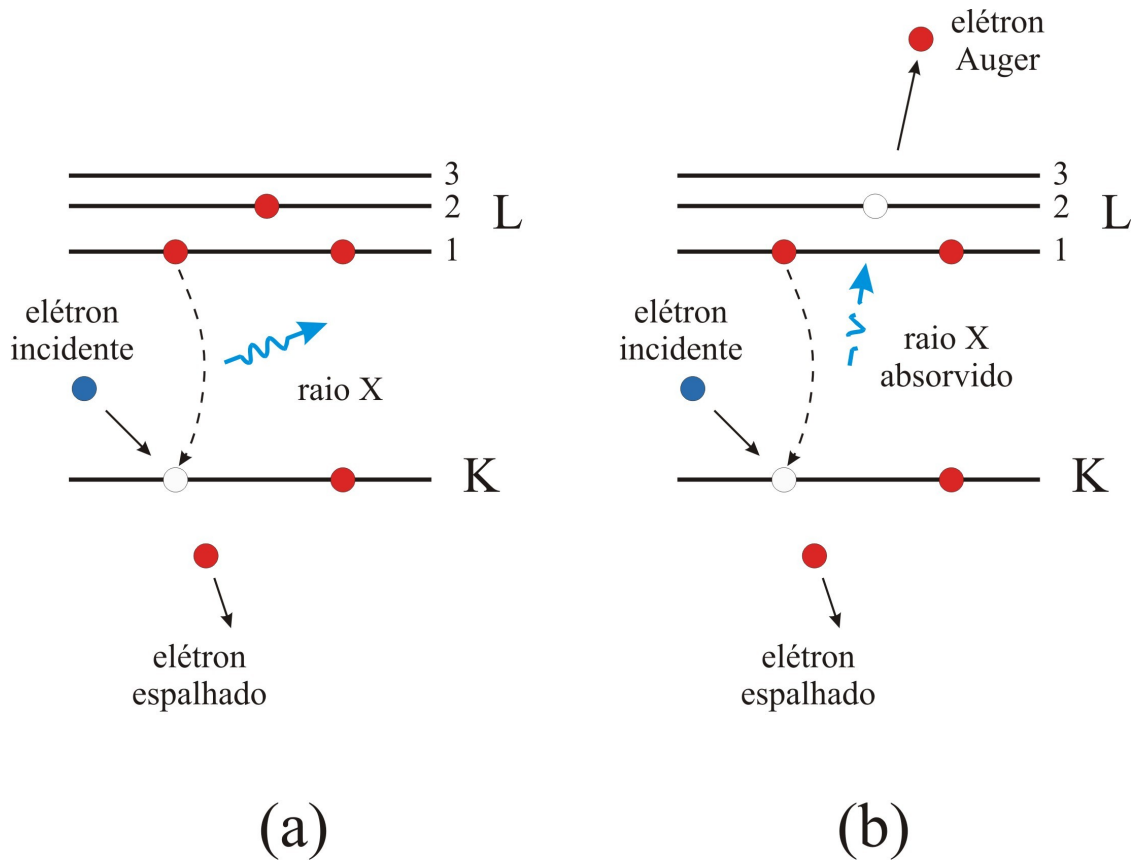


Figura 3.2: Representação esquemática dos processos de colisões do feixe de elétrons incidente com a matéria. a) Processo de emissão de raios X e b) processo de emissão do elétrons Auger [33].

Nesta técnica, um detector de estado sólido de lítio e silício mede a energia dos raios X emitidos. Quando os raios X incidentes atingem o detector, geram um pulso que é proporcional à energia dos raios X. No CME da UFPR o EDS está disponível juntamente com o MEV e é muito eficaz para identificar a composição química das amostras, além de obter informação sobre a distribuição espacial de espécies de interesse.

As imagens de MEV presentes neste trabalho foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) por dois microscópios, sendo um deles o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 FEG, que trabalha com resolução de 1 nm e permite magnificações de até 2

MX, análises químicas elementares por EDS com 131 eV e detector Apollo X SDD. O segundo microscópio utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, com resolução de 3 nm, que permite magnificações de até 300 kX, permite a aquisição de imagens com pressão controlada entre 3 a 500 Pa. A análise de aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundários podem ser processadas pelo programa Mex da Alicona, o laboratório conta também com um sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detetor tipo SDD de 80 mm^2 .

3.6.2 Microscópio Eletrônico de Transmissão

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) usa elétrons transmitidos para obter alta magnificação das imagens de nanopartículas e medir tamanho, forma e morfologia das mesmas [51–55]. Os elétrons são acelerados por alta tensão (100 - 300 keV) enquanto o feixe de elétrons é focalizado sobre uma região muito pequena para obter uma alta resolução das imagens de nanopartículas, como mostra a figura 3.3.

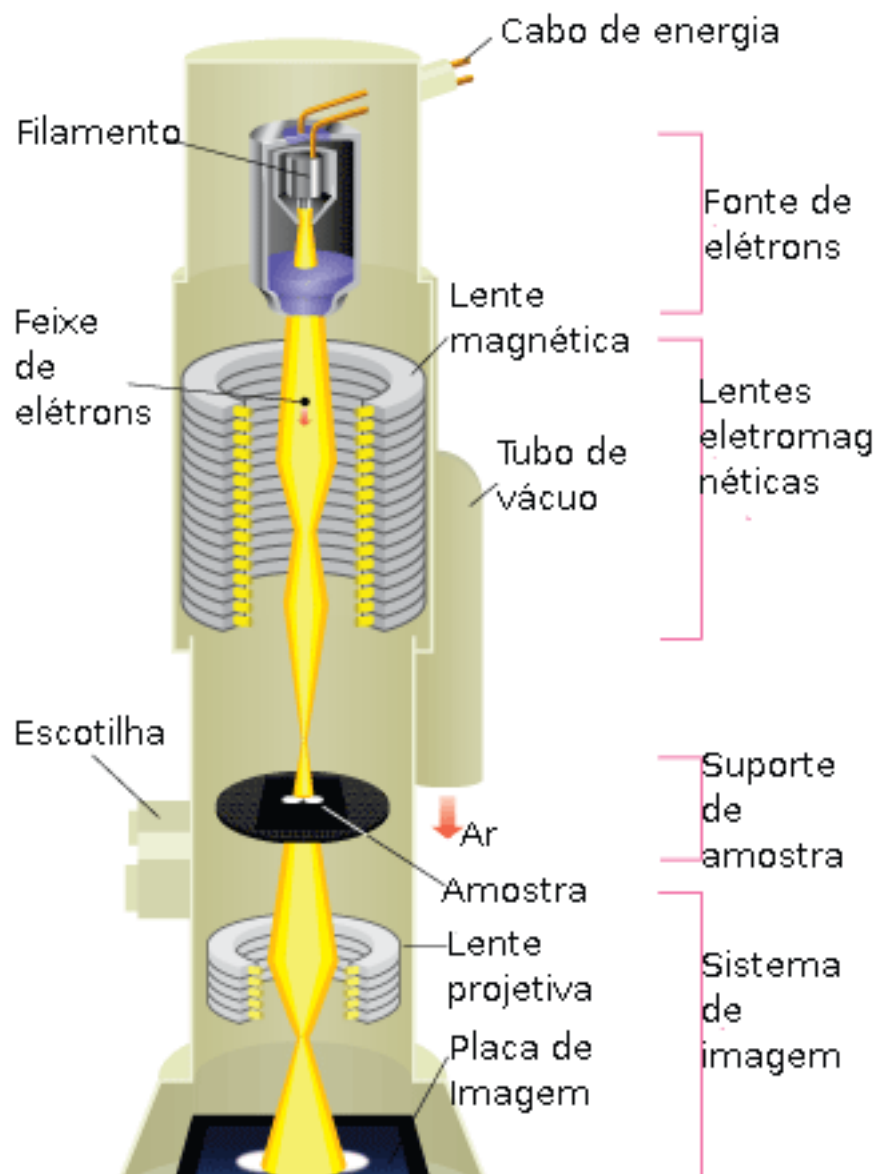


Figura 3.3: Imagem simplificada de um Microscópio Eletrônico de Transmissão [53, 54].

Para análises em MET, as nanopartículas foram eletrodepositadas sobre uma chapa de cobre que tinha presa em sua superfície uma grade metálica com revestimento de carbono; o líquido então é evaporado à temperatura ambiente, e a grade de metálica foi retirada para as medidas de transmissão. Aproveitando o contraste entre as imagens de nanopartículas e o carbono da cobertura da grade metálica,

as nanopartículas podem ser quantificadas quanto ao seu tamanho, distribuição de tamanhos, e forma (fotografia bidimensional projetada).

A principal vantagem de análises com MET é a alta resolução (menores que 1 Angstrom) e a capacidade de examinar nanopartículas individuais. Análise estatística de tamanho e forma também pode ser realizada rapidamente com o programa computacional apropriado. Além disso, a preparação da amostra para análises de nanopartículas é o mais fácil entre todos os métodos de preparação para microscopia.

3.6.3 Difração de Elétrons

Rede Recíproca

Antes de falarmos das difração de elétrons propriamente, devemos observar alguns conceitos importantes em física do estado sólido aplicados à cristalografia. O conceito fundamental neste ponto é sobre a construção da rede recíproca.

Suponhamos um caso em que um feixe de elétrons na forma de uma onda plana $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ incida sobre uma amostra, sendo posteriormente espalhado elasticamente pelo potencial elétrico periódico da rede cristalina da amostra, onde $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ é o módulo do vetor de onda do feixe incidente, que atinge diferentes pontos \mathbf{r} da amostra, em diferentes fases. Como o espalhamento é elástico, as ondas espalhadas também são da forma $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, com $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_i|$. O vetor \mathbf{k} possui dimensão que é o inverso da dimensão do vetor posição \mathbf{r} , e o espaço dos vetores \mathbf{k} é designado como espaço recíproco [56, 57].

A Esfera de Ewald

A construção de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia durante o espalhamento elástico, ou seja, $|\mathbf{k}_i|^2 = |\mathbf{k}|^2$ onde \mathbf{k}_i é o vetor da rede recíproca inicial, e \mathbf{k} é o vetor da rede recíproca após o espalhamento. Por outro lado o momento também deve ser conservado, resultando na condição de difração, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_{hkl}$, isto é, a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado, $\Delta\mathbf{k}$, deve ser igual a um vetor da rede recíproca \mathbf{G}_{hkl} [57]. Além disso a

conservação de energia implica que tanto a onda incidente como a onda espalhada, tenham os extremos de seus vetores de onda sobre uma esfera de raio $|\mathbf{k}_i|$, chamada esfera de Ewald e ilustrada na figura 3.4. Isso significa, que só teremos pontos de difração quando o vetor de onda incidente for igual ao raio da esfera de Ewald [58].

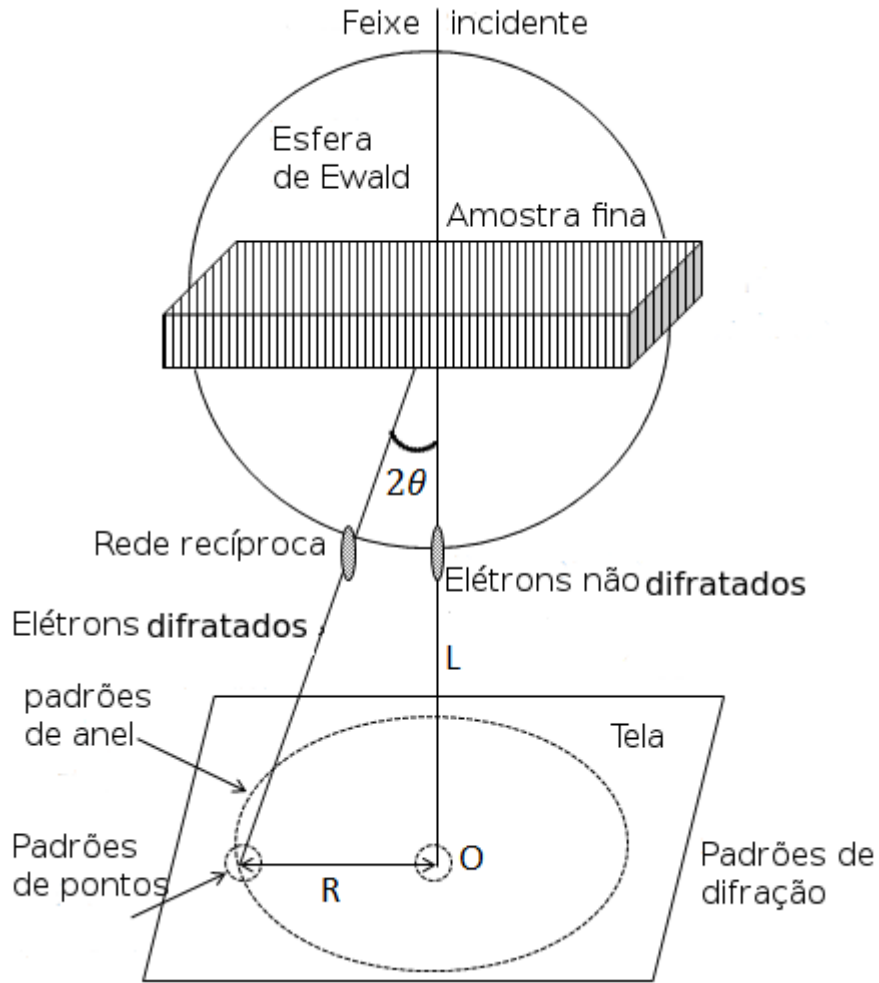


Figura 3.4: Figura esquemática da formação dos pontos de difração na rede recíproca, incluindo a esfera de Ewald [51].

Difração de Elétrons em Área Seleccionada

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) além de proporcionar imagens de alta resolução, também gera os padrões de difração que podem ser utilizados para caracterização estrutural [51,59]. O princípio fundamental é o mesmo de Difração de

Raios X (XRD), exceto pelo fato de que o feixe incidente é de elétrons em lugar de raios X. O MET de alta resolução resolve uma estrutura em escala atômica. Quando a estrutura local não pode ser examinada com XRD, a MET de alta resolução é a melhor alternativa. Neste caso, os padrões de difração são gerados a partir de uma área nanométrica, o que facilita a obtenção de uma estrutura homogênea. O padrão de difração gerado a partir de um MET, característico para um cristal, é formado por pontos localizados em anéis concêntricos, como mostra a figura 3.4.

Assim como na difração de raios X, que é amplamente usada em estudos cristalográficos, os diagramas de difração de elétrons seguem a lei de Bragg. A diferença principal é que como o comprimento de onda muito pequeno, os elétrons difratam apenas nos planos paralelos ao feixe. A Lei de Bragg pode ser escrita como:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

Como λ é muito pequeno, o $\sin \theta$ também é; dessa forma, pode-se usar a aproximação $\sin \theta \approx \theta$, onde a Lei de Bragg fica para a difração de elétrons da seguinte forma:

$$2d\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Na figura 3.4, para comprimentos de ondas muito pequenos, aproximar $\tan \theta \approx \theta$ obteve-se que:

$$2\theta = \frac{R}{L} \quad (3.4)$$

Portanto

$$\frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d} \quad (3.5)$$

Finalmente é obtida a forma geral conhecida

$$R_{hkl}d = \lambda L \quad (3.6)$$

sendo λ o comprimento de onda do elétron, d a distância interplanar dentro de uma família de planos (hkl) , L o comprimento de câmara, que é a distância entre a amostra e a tela onde a imagem é registrada, e R a distância do centro do feixe a um ponto ou anel de difração. Portanto, é possível obter a distância entre qualquer

família de planos, medindo a distância de um máximo de difração (pontos) do diagrama de difração ao feixe central. Por outro lado, devido as propriedades da rede recíproca, a relação entre as distâncias interplanares é o inverso da relação entre as distâncias na rede real, desde o feixe central até o ponto de difração (como se observa na dedução). Os ângulos entre famílias de planos se mantêm, portanto, também é possível indexar o diagrama de difração medindo as relações entre as distâncias e os ângulos que formam tais pontos, tendo como referência o feixe central do diagrama.

Tipos de Padrões de Difração dos Elétrons

Difração de elétrons fornece uma informação cristalográfica sobre o material e determina os diferentes tipos de materiais como amorfos, cristal ou policristal, conforme mostra a figura 3.5. Esses são exemplos de padrões de difração e a informação de cada padrão depende das condições da estrutura cristalina.

São obtidos de uma área especial da amostra chamado *área selecionada* [52–55, 59]:

1. Um material cristalino mostra padrão de pontos (Fig. a).
2. Um material policristalino exhibe padrão de anéis (Fig. b e c);

Padrão de Anéis

Os padrões de difração são criados por grãos ultrafinos de materiais policristalinos, em alguns casos por várias fases de material policristalino, e a estrutura determinada a partir da interpretação de seus padrões de anéis. Para tal propósito, devemos usar um material de referência para identificação das fases, como também as especificações das distâncias interplanares e índices de Miller dos planos cristalinos. O material policristalino pode ser ouro ou alumínio e são usados como referência para indexar os padrões de difração de vários materiais e também especificar o comprimento de câmera. A análise dos padrões de anel em material policristalino leva a identificação de fases do materiais. Usando o raio de cada anel, podemos indicar a distância entre planos ou distância interplanar [54, 59].

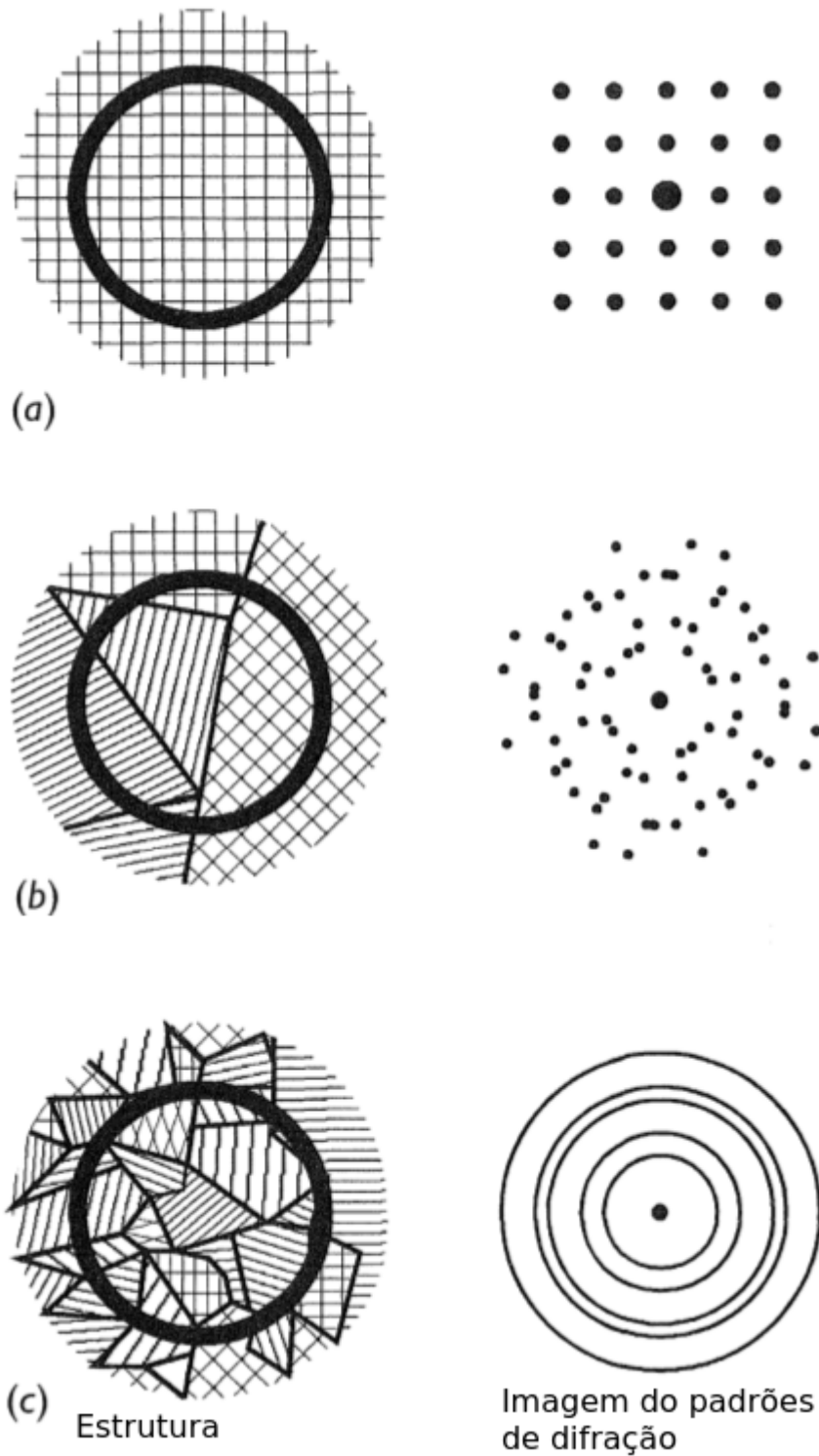


Figura 3.5: Tipos de padrões de difração que surgem em diferentes microestruturas. (a) Um cristal perfeito. (b) Um pequeno número de grãos, mesmo com 5 grãos os pontos começam dar forma de círculo. (c) Um grande número de grãos orientados aleatoriamente, os pontos formam anéis [52].

Indexar os Padrões de Anel

O método usado para indexar os padrões são:

Para Materiais Conhecidos:

1. Ao utilizar o padrão de difração do ouro, define-se uma escala sobre as imagens de padrões para medir os raios do padrão de difração do material;
2. A primeira solução, conhecendo o parâmetro da rede, o espaço interplanar é obtida usando a eq.(3.6). Os índices de Miller são obtidos de uma tabela. A segunda solução, a razão de anel exterior para o primeiro anel é igual à razão inversa de seus espaços interplanares.

Para materiais Desconhecidos:

1. Medir os raios dos padrões de difração previamente;
2. Conhecendo a constante de câmera, a distância interplanar é obtida de eq.(3.6).

Padrão de Pontos

Dois parâmetros básicos em padrões de difração de pontos são utilizados para interpretar e indexá-los.

1. R é a distância entre o feixe difratado e transmitido (ponto central) na tela de difração;
2. Os ângulos como θ entre dois vetores desenhados do centro para dois pontos adjacentes. De fato, cada um desses pontos representa um conjunto de planos, como se vê na figura (3.5).

As medidas de difração de área selecionada (SAED) presentes neste trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR, utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II, que trabalha com resolução de 0,5 nm, permite magnificações de até 600 kX e com capacidade operacional de 120 keV com temperatura controlada de -180 a +110 °C. Análises cristalográficas por Difração

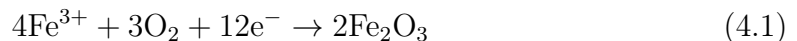
de Elétrons em Área Seleccionada (SAED). O registro das imagens é feito através da câmera CCD Gatan (BioScan) e da câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

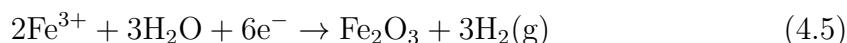
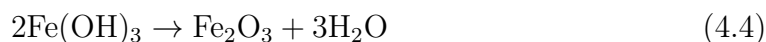
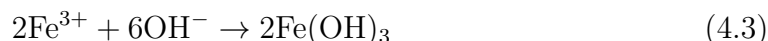
4.1 Descrição das Reações Químicas

Uma vez que as nanopartículas do óxido de ferro foram depositadas em uma solução aquosa de cloreto de ferro, elas podem produzir duas reações eletroquímicas no cátodo. O oxigênio dissolvido pode-se combinar com íons férricos para formar Fe_2O_3 que é insolúvel Eq.(4.1). Geralmente, esse processo é limitado pela concentração de oxigênio na solução.



Outra possível reação é através da evolução do hidrogênio Eq.(4.2); ele pode causar aumento de pH local na superfície do cátodo. Isso favorece a formação de hidróxidos férricos Eq.(4.3). Posteriormente, os hidróxidos férricos convertem-se em Fe_2O_3 Eq.(4.4). A reação total é mostrada na Eq.(4.5). Foi observado, experimentalmente, uma quantidade significativa da evolução de gás de hidrogênio durante a deposição [9]. Essa evolução, somada a baixa concentração de oxigênio dissolvido na solução, sugere que a reação Eq.(4.5) é a via preferencial de reação de eletrodeposição dominante para formar Fe_2O_3 .





4.2 Análise Eletroquímica

Para analisar as condições de deposição das nanopartículas, foi utilizada a técnica de voltometria cíclica. A técnica utilizada para a realização dos depósitos foi a deposição em modo potenciostático. Dessa maneira, o fundamental é determinar o potencial em que ocorre a redução de íons junto ao eletrodo de trabalho. Os processos de voltometria e eletrodeposição foram realizados com a solução de cloreto de ferro, sem nenhuma interferência durante o processo. As curvas de voltametrias cíclicas para diferentes condições estudadas foram feitas com velocidades de 10 mV/s e são apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, cujos potenciais de deposição são usados para depositar as nanopartículas.

Inicialmente a amostra foi preparada sobre o substrato de cobre, porém, ao analisar via EDS as proporções de deposição obtidas não aproximaram à estequiometria da fase do óxido de ferro desejada. Trocamos então o substrato por silício metalizado que também não resultou na estequiometria procurada. Usamos então um substrato de ITO (óxido de índio) e enfim conseguimos a estequiometria desejada. Todas as curvas de voltametria foram obtidas com referência ao eletrodo de Ag/AgCl, e a varredura começa no ponto (0,0) na direção negativa e termina no mesmo ponto inicial como apresentam as figuras.

A Figura 4.1, mostra que os pontos de redução e deposição para a amostra de 0,05 M de cloreto de ferro foram -0,287 V e -0,998 V, respectivamente, sobre o substrato de cobre e com adição de ácido clorídrico (HCl) numa quantidade de 22 mM para atingir um pH = 2, esse potencial de deposição foi usado para depositar as nanopartículas sobre grade de carbono e, finalmente, analisados os padrões de difração usando o MET com a técnica de SAED.

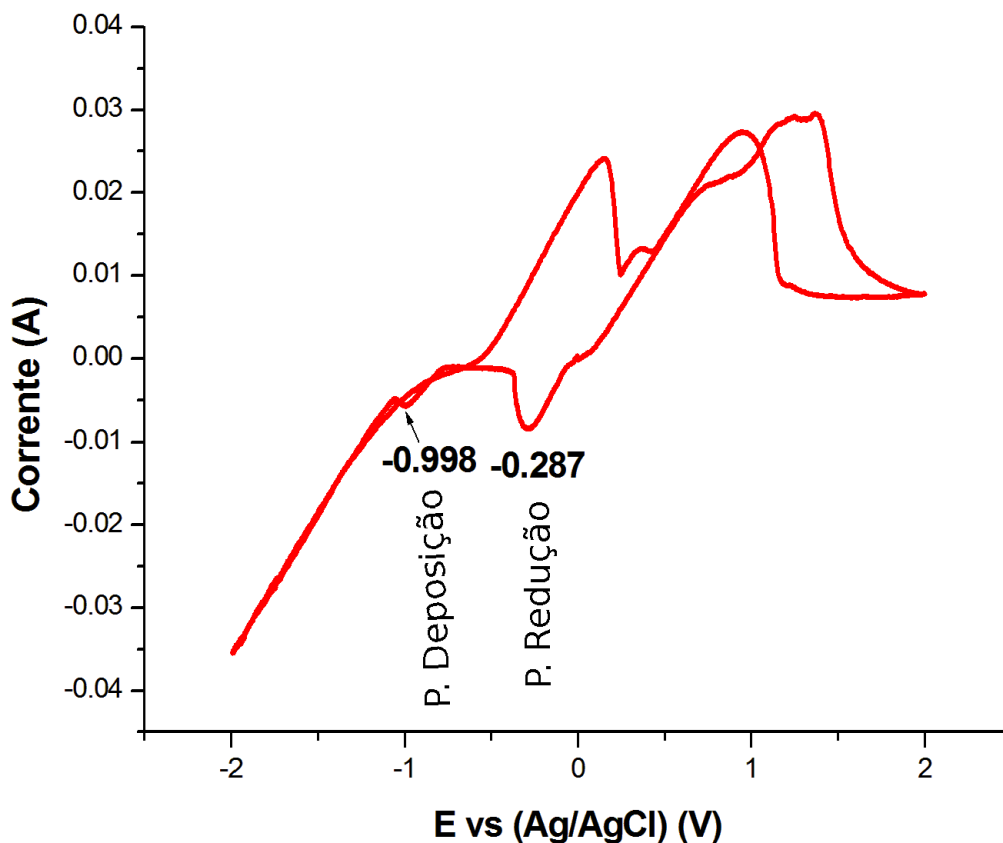


Figura 4.1: Potencial de deposição em curva de voltmetria cíclica de 0,05 M de cloreto de ferro sobre o substrato de cobre.

Tentando diminuir a concentração de cloro nas amostras, o ácido clorídrico foi substituído por ácido sulfúrico (H_2SO_4). O resultado dessa alteração quanto aos potenciais de deposição e redução é mostrado na figura 4.2. Esta figura corresponde ao voltamograma usando a solução com a mesma concentração anterior de cloreto de ferro, mas com a utilização de 3 mM de ácido sulfúrico, cujos potenciais de redução e deposição foram -0,342 V e -1,041 V, respectivamente.

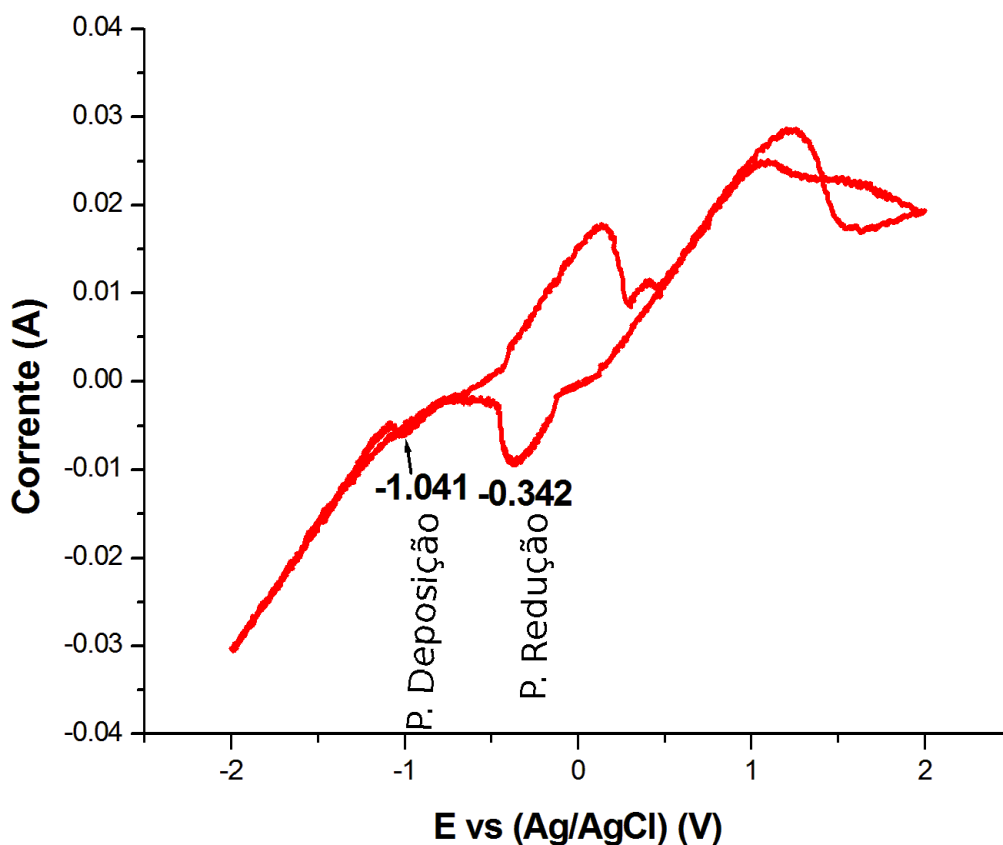


Figura 4.2: Potencial de deposição em voltamograma de 0,05 M de cloreto de ferro com adição de ácido sulfúrico sobre cobre.

Para a amostra de 0,1 M de cloreto de ferro os potenciais de redução e deposição foram -0,286 V e -0,986 V, respectivamente, como mostra a Figura 4.3. Este resultado foi obtido sem nenhuma adição de ácido, pois o pH da amostra foi 1,95. Com o potencial de deposição conhecido, foram eletrodepositadas as nanopartículas sobre cobre, e para a qual foram posteriormente obtidas as imagens de MEV e MET.

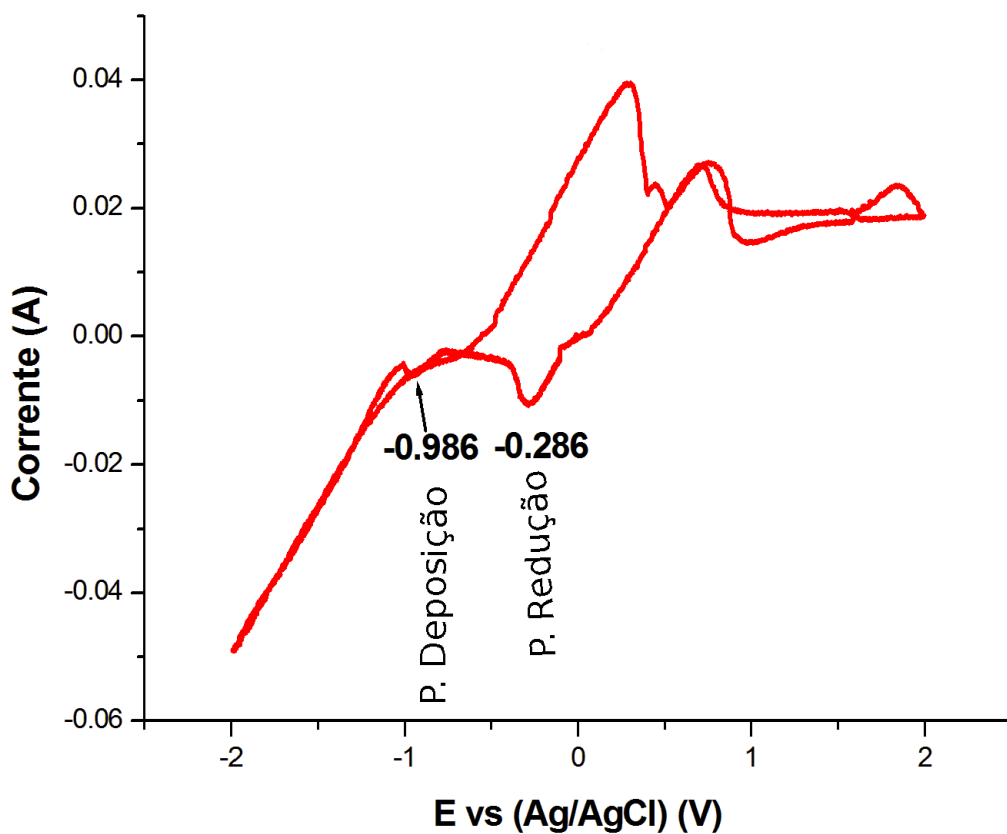


Figura 4.3: Voltamograma de 0,10 M de cloreto de ferro sobre o substrato de cobre e correspondente potencial de deposição.

A Figura 4.4 mostra potenciais de redução e deposição de -0,366 V e -1,019 V, respectivamente, para o substrato de ITO com adição de HCl numa concentração de 22 mM.

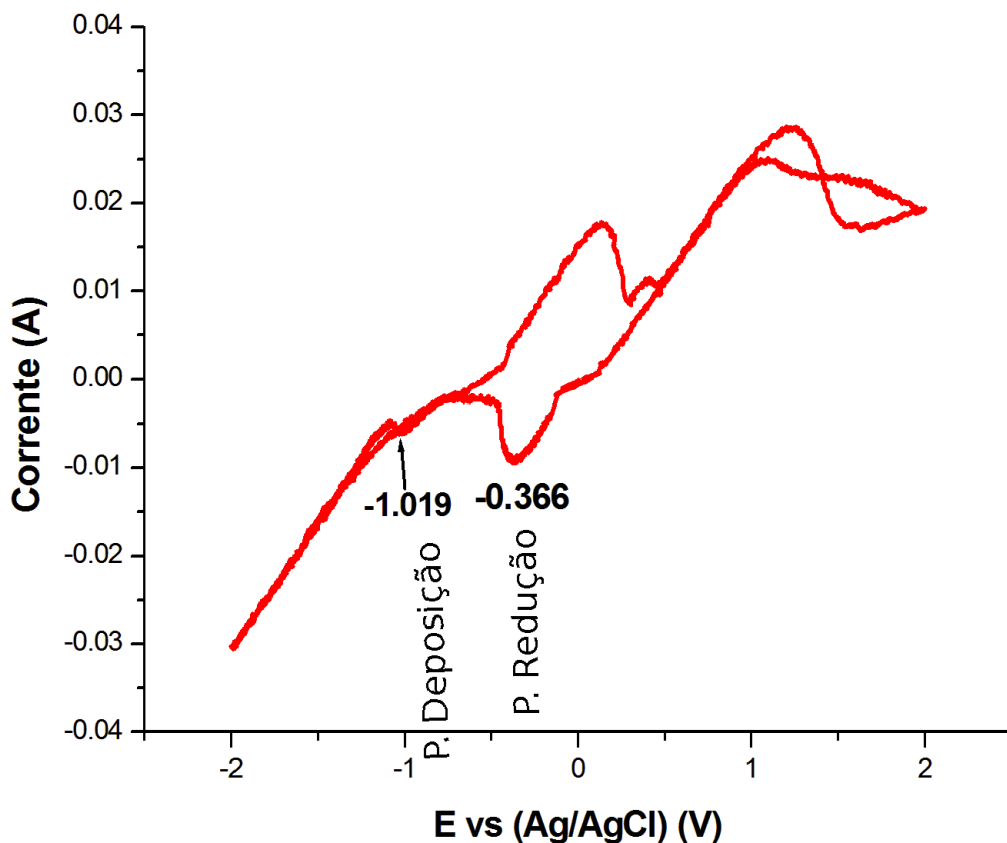


Figura 4.4: Voltamograma de 0,05 M de FeCl_3 com ácido clorídrico sobre o substrato de ITO e sua correspondente potencial de deposição.

Por último, para o substrato de silício com camada de ouro e adição HCl de 22 mM foi -0,341 V e -1,010 V, todas as medições foram a uma temperatura de 20 °C.

Uma vez determinados os potenciais de deposição para cada substrato, o segundo passo foi obter informações sobre a existência da nucleação para cada potencial considerado. Finalmente, foram depositadas para tempos ao redor de ponto de nucleação e posterior análise morfológica, de forma e composição no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR).

4.3 Nucleação

Para o estudo de nucleação foi empregado o modelo teórico de Scharikfer *et al.* [40], que determina o tipo de nucleação (instantânea ou progressiva) que ocorre em cada substrato usado, mediante a análise de comportamento das coordenadas adimensionais de $(\frac{I}{I_{max}})^2$ e $\frac{t}{t_{max}}$. A intensidade de corrente I , a corrente máxima I_{max} , o tempo t e, o tempo máximo t_{max} foram obtidos via crono-amperometria.

Cada amostra de diferentes substratos foi eletrodepositada com tempo médio de deposição de 5,0 s e o perfil de nucleação é apresentado nas Figuras 4.5 e 4.6. A Figura 4.5 apresenta: para as amostras de 0,05 M e potencial de deposição de -0,998 V; para a amostra 0,10 M com potencial de deposição -0,986 V; ambas sobre o substrato de cobre. A Figura 4.5 (a) mostra uma tendência de nucleação do tipo instantânea para tempos menores ou iguais que t_{max} . Para tempos muito maiores, tende entre a nucleação instantânea e a progressiva. Esta variação do modo de deposição pode ser devido a um problema de ruído experimental. A parte (b) apresenta uma curva de nucleação instantânea e, como na parte (a), existe um ruído ao redor de curva teórica de nucleação instantânea para tempos maiores que t_{max} . Portanto, a nucleação sobre o substrato de cobre é do tipo instantâneo e os valores de potenciais têm uma mínima diferença.

A Figura 4.6 mostra a curva de nucleação para uma concentração de 0,05 M sobre o substrato de ITO. Porém, apesar de as medidas não terem sido realizadas nas condições ideais para o estudo de nucleação, é possível visualizar que a curva experimental se aproxima a curva teórica do modelo de nucleação instantânea, apenas para tempos menores ou iguais a t_{max} . Para tempos maiores, existe um decaimento de baixo de nucleação progressiva. Novamente, isso acontece devido ao ruído de sinal existente durante a eletrodeposição.

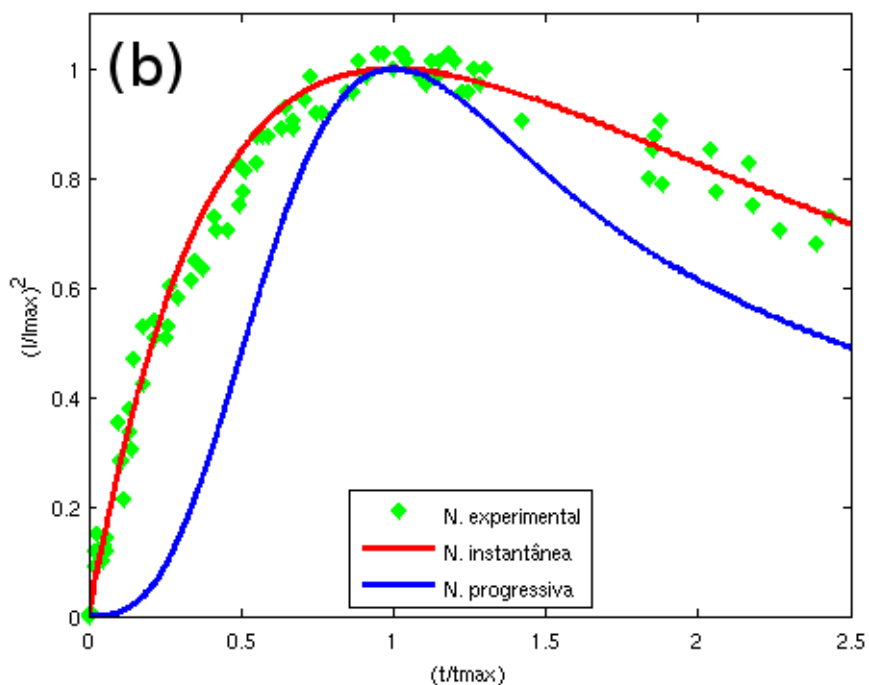
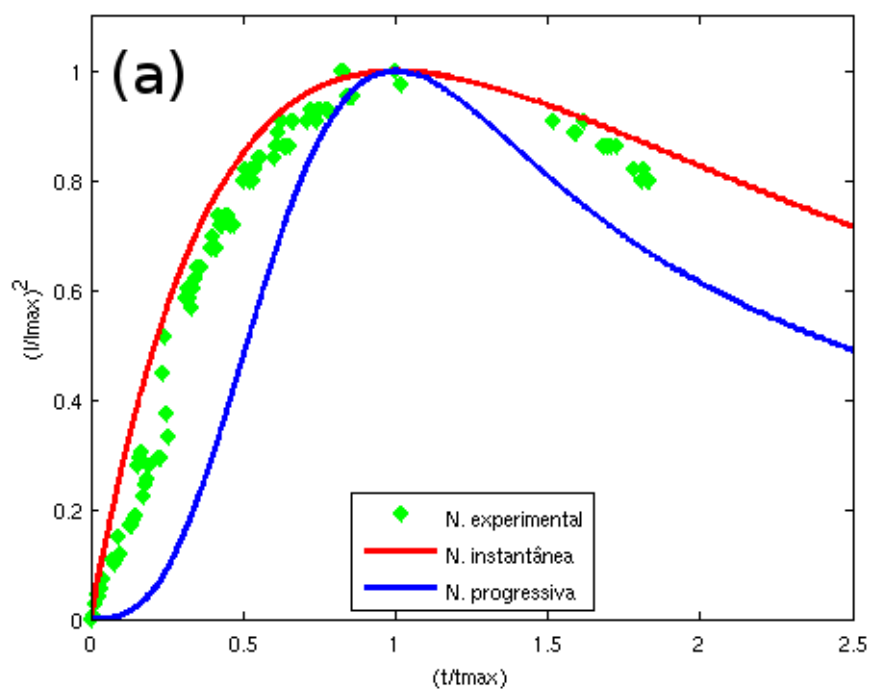


Figura 4.5: Curvas de nucleação teórica e experimental sobre o substrato de cobre para diferentes concentrações de cloreto de ferro a) -0,998 V, b) -0,986 V. a) Concentração de 0,05 M b) Concentração de 0,1 M.

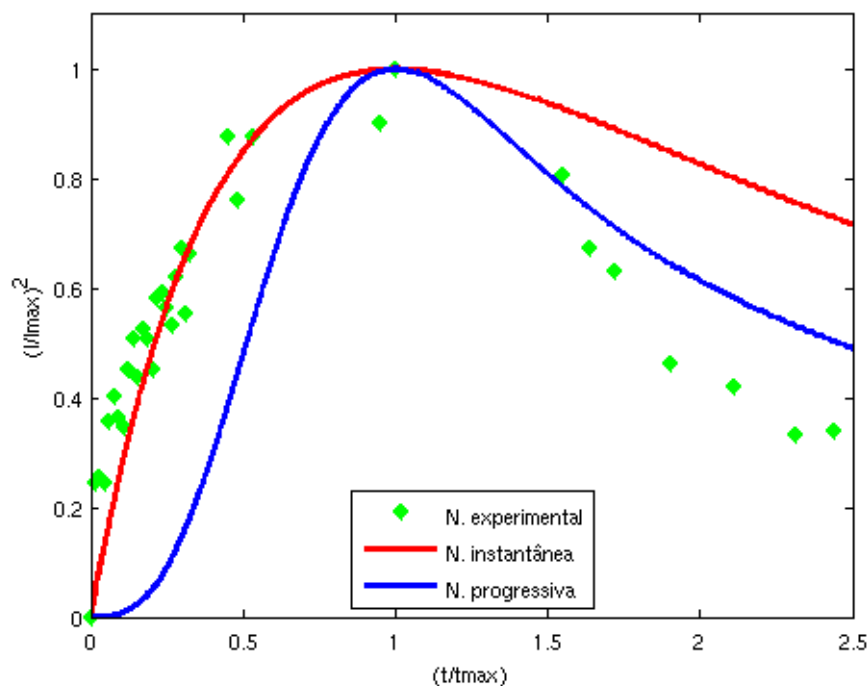


Figura 4.6: Curvas de nucleação teórica e experimental no crescimento de amostra sobre ITO para 0,05 M de cloreto de ferro e potencial de deposição -1,019 V.

Rynders *et al.* [31] usaram as mesmas equações aqui apresentadas 2.4 e 2.5 para analisar a eletrodeposição de cobre sobre platina. Neste trabalho concluíram que, para potenciais entre 120 e 170 mV, as curvas adimensionais são consistentes com a predição teórica de nucleação progressiva e para potenciais maiores que 220 mV, passam a ser de tipo nucleação teórica instantânea. Na presente pesquisa os potenciais de deposição foram cercanos a -1,0 V, portanto, as três nucleações acima obtidas foram de tipo nucleação instantânea.

4.4 Análise de Morfologia

Nessa seção serão apresentados os resultados de análise morfológica das amostras para os três diferentes substratos. Apresentaremos aqui, basicamente os resultado de MEV. Estes resultados contam com imagens com aumentos que variam entre 5 000 e 100 000 vezes. Isso possibilita vermos a amostra de forma bastante detalhada.

4.4.1 Substrato de Cobre

As imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários foram obtidas para amostras preparadas sobre o substrato de cobre. A figura 4.7 apresenta a morfologia da deposição de óxido de ferro para uma concentração de 0,05 M de cloreto de ferro. A figura 4.7-a apresenta um aumento de 5 000 vezes e mostra uma deposição que forma um aglomerado em certas áreas em forma de ilhas. Na segunda imagem, figura 4.7-b, temos um aumento de 25 000 vezes, na qual é observado o crescimento de óxido de ferro (maghemita) muito aglomerado com certas formas esféricas sobre o substrato. Ao analisar as áreas com EDS observa-se uma alta concentração de óxido de cobre. Esta oxidação do cobre pode ter ocorrido em dois momentos: após a lavagem, quando as placas ficam expostas às condições ambientes ou durante a eletrodeposição. Como é difícil saber exatamente em que parte do processo ocorre essa oxidação, optamos por mudar de substrato de cobre para outro material, que no caso foi silício metalizado com ouro.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram os filmes de óxidos obtidos após o crescimento de nanopartículas com uma concentração de 0,1 M para diferentes tempos de deposição. As duas imagens da figura 4.8 mostram para um tempo de deposição 0,2 s, com muita aglomeração em certas regiões de substrato com morfologia esférica, enquanto as duas imagens de figura 4.9 mostram um crescimento de tipo filme com maior aglomeração, devido ao maior tempo de deposição. A figura 4.9-b apresenta uma camada de filme de óxido de ferro muito aglomerado e as bordas apresentam uma maior quantidade de óxido de cobre, segundo o análise de EDS. A deposição de 0,05 M de cloreto de ferro foi feita com adição de ácido sulfúrico, enquanto o 0,1 M da mesma solução foi sem o adição do ácido.

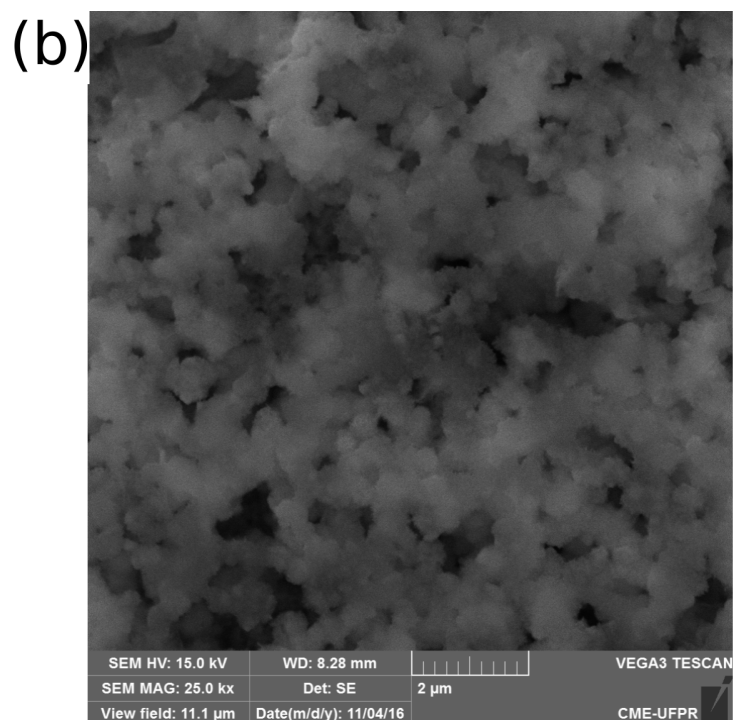
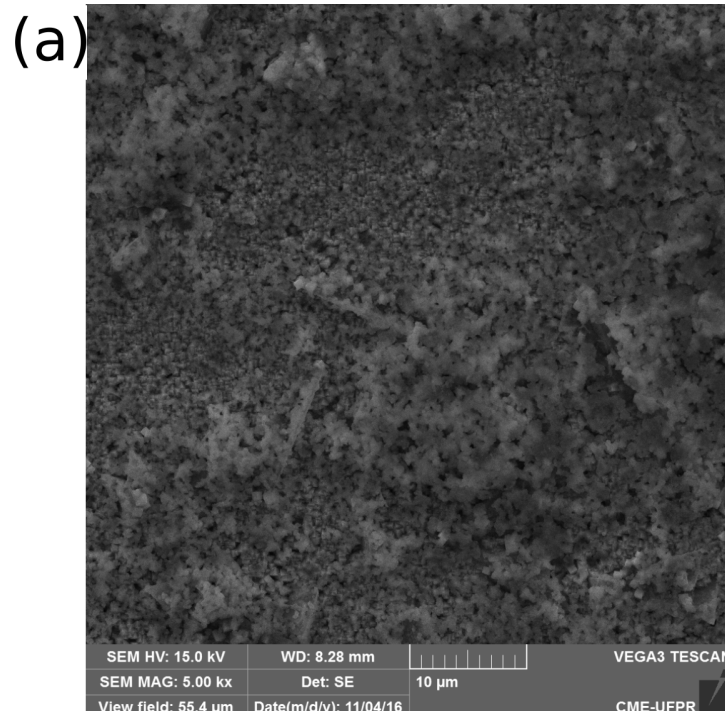


Figura 4.7: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários para 0,05 M de cloreto de ferro e um tempo de deposição de 5,0 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.

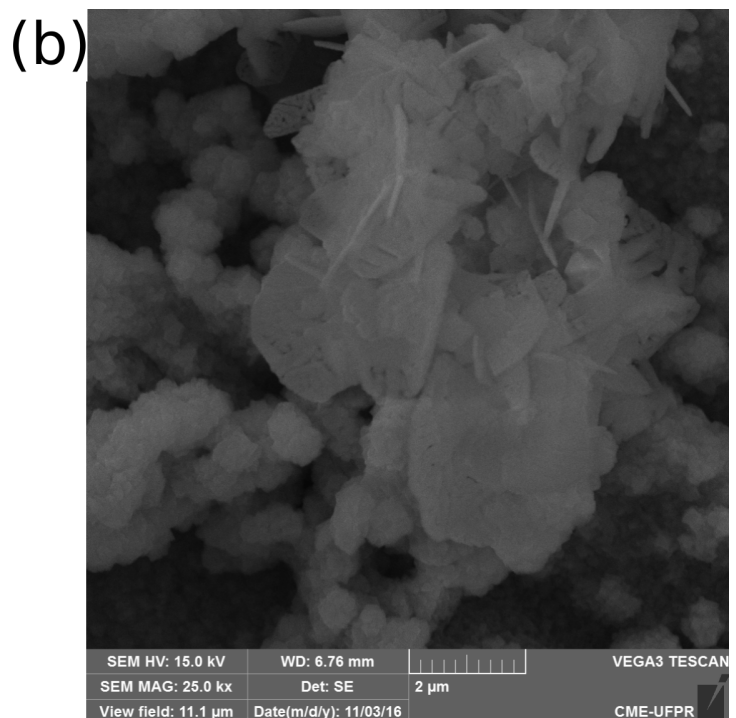
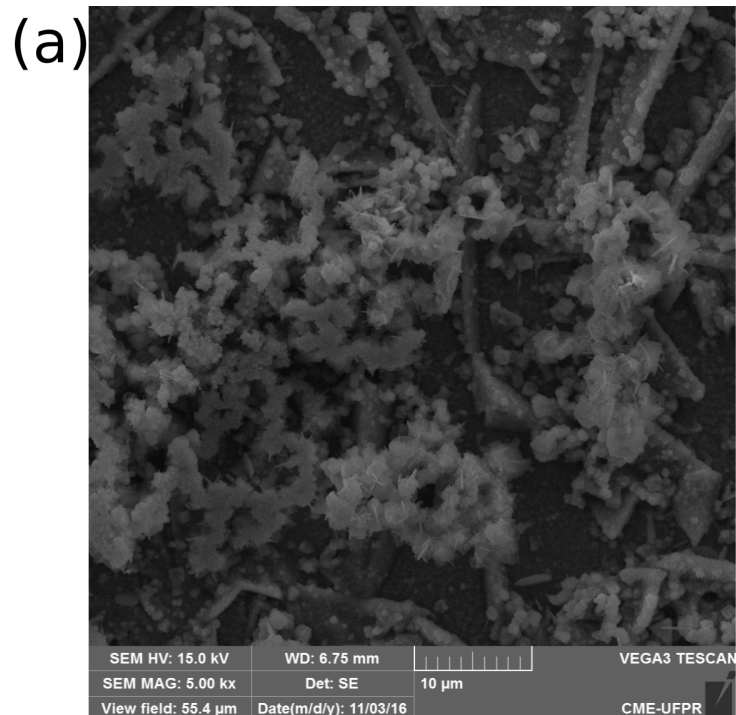


Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,1 M de cloreto de ferro com tempo 0,2 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.

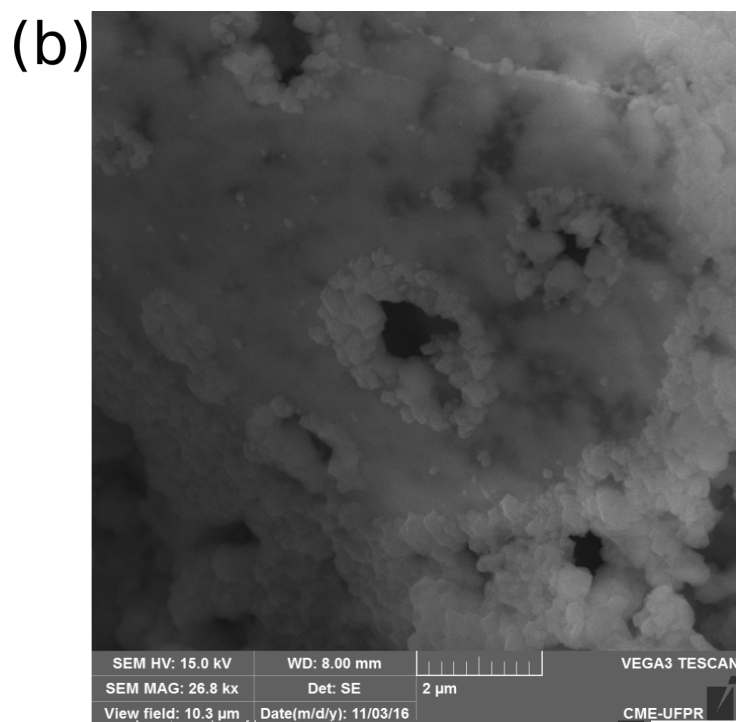
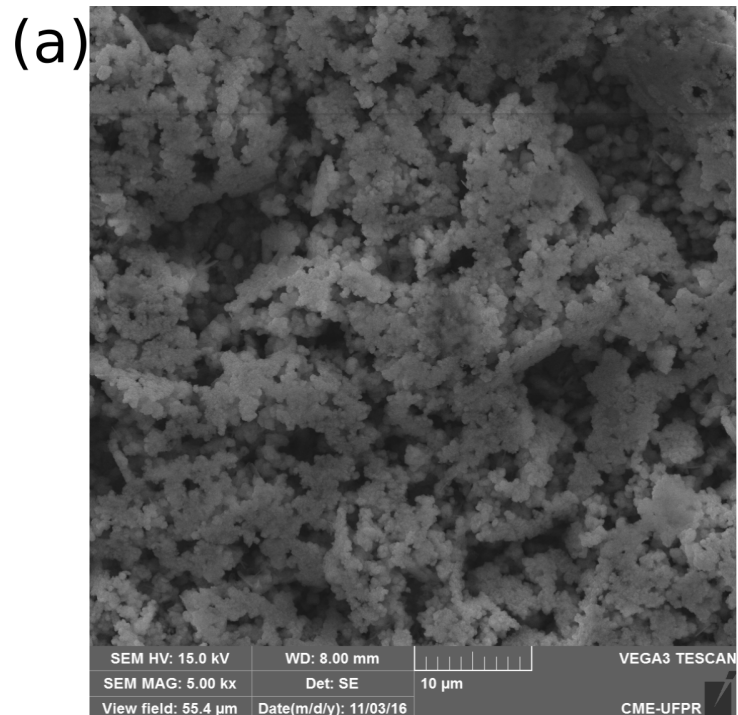


Figura 4.9: Micrografia de microscopia eletrônica de varredura para 0,1 M de cloreto de ferro com tempo de deposição 7,0 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.

4.4.2 Substrato de Silício

Ao analisar os resultados da microscopia das amostras preparadas sobre o substrato de cobre, os resultados indicam que a estequiometria do óxido de ferro obtido não foi exatamente aquela que procurávamos. Porém para o uso do silício como substrato, foi necessária sua metalização com ouro, pois quando limpo ele apresenta uma baixa adesão, o que não favorece a fixação das nanopartículas em sua superfície. Para tal, após sua limpeza com acetona, foi evaporada uma fina camada de ouro pelo processo de *sputtering* no Centro de Microscopia da UFPR. Este processo, além de melhorar a fixação das nanopartículas, garante melhor contato elétrico em toda a superfície das amostras e aumenta a emissão de elétrons secundários.

As amostras analisada na figura 4.10 foram preparadas nas mesmas condições, mas com tempos de preparação distintos. A amostra da figura 4.10-a foi preparada em 0,1 s, enquanto a amostra apresentada na figura 4.10-b foi preparada em 0,2 s. Para a amostra da figura 4.10-a observamos um crescimento de partículas esféricas sobre o silício metalizado, enquanto que a segunda amostra figura 4.10-b apresenta um crescimento aglomerado e com forma esférica.

Vale salientar que a camada de ouro que metaliza o silício também apresenta uma baixa adesão ao silício. Como consequência, observamos que a própria fita utilizada no isolamento da superfície acaba que por tirar uma parte da metalização. Por conta disso, procuramos um outro material que não necessitasse de ser metalizado. Neste caso a opção encontrada por nós foi a utilização do ITO (óxido de índio) que já vem de fábrica condutor em um dos lados.

4.4.3 Substrato de ITO

Ao analisar os resultados obtidos via EDS para as deposições anteriores, observamos que as razões de peso molecular e atômico não atingiram à estequiometria do óxido de ferro que procurávamos fazer. Uma nova tentativa de se obter a fase maghemita foi realizada utilizando como substrato o ITO (Indium Tin Oxide) para a eletrodeposição. A figura 4.11-a apresenta uma imagem com magnificação de

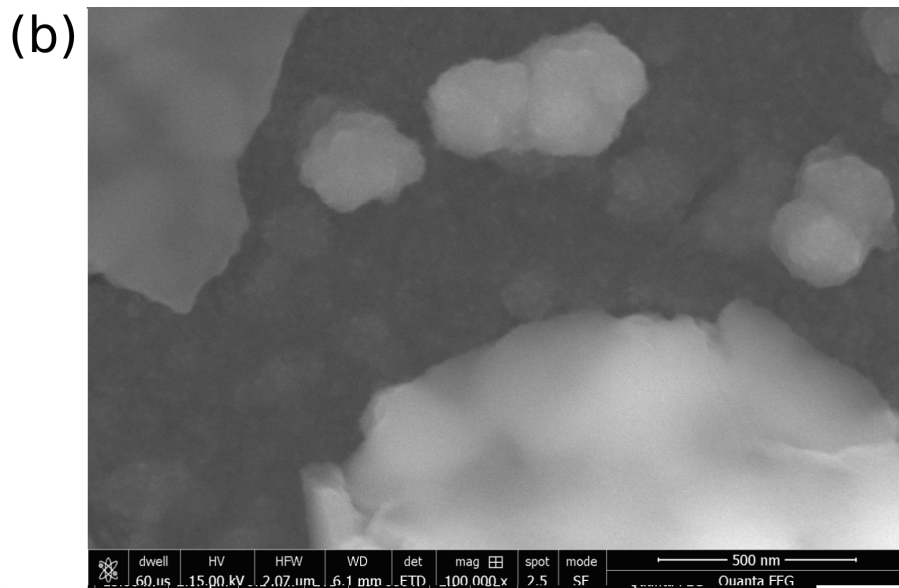
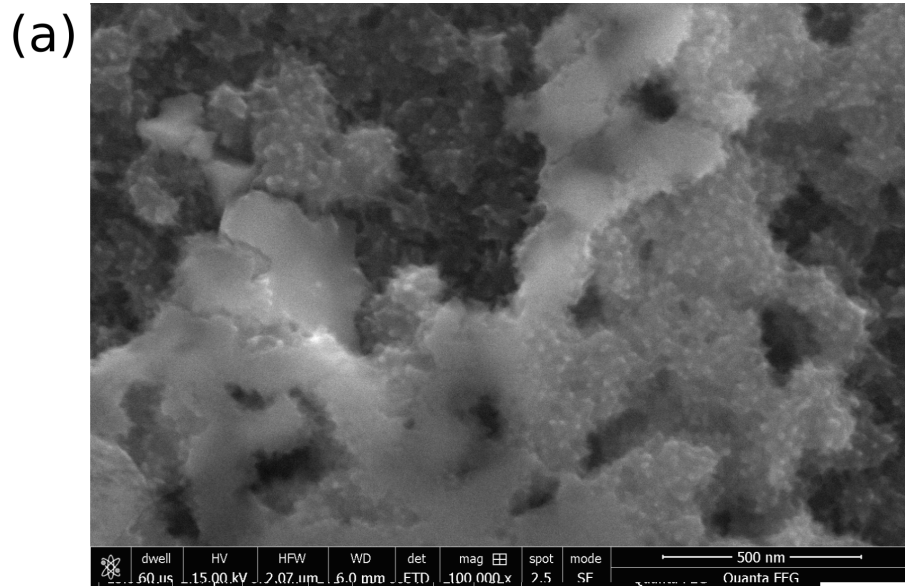


Figura 4.10: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,05 M de cloreto de ferro com tempos 0,1 s e 0,2 s. a) e b) Apresentam aumento de 100 000 vezes

5 000 vezes na qual se observa uma distribuição quase uniforme de partículas. Isso acontece principalmente porque o material é altamente plano em relação ao cobre, e também de silício com camada fina de ouro. Na figura 4.11-b tem-se uma imagem com uma magnificação de 25 000 vezes na mesma amostra e observa-se mais claramente a formação de partículas.

As figuras 4.12 e 4.13 mostram as micrografias para um tempo de deposição de 0,3 s. A figura 4.12-a apresenta um aumento de 5 000 e nela é possível observar uma área maior com distribuição uniforme em relação a figura anterior 4.11. Isso se confirma na figura 4.12-b que possui magnificação de 25 000 vezes nela observamos partículas com distribuição uniforme e maiores detalhes. Finalmente, na figura 4.13, com uma magnificação de 50 000 vezes, é possível observar um crescimento de nanopartículas muito aglomeradas ou superpostas.

Na figura 4.14-a podemos observar a morfologia de nanopartículas de óxido de ferro (maghemita), usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), com o objetivo de confirmar os resultados obtidos com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), para diferentes magnificações. Para uma magnificação de 25 000 vezes, observa-se um crescimento de cristais superpostos figura 4.14-b. Este resultado já era esperado pois foi observado primeiramente em alguns trabalhos [9, 10].

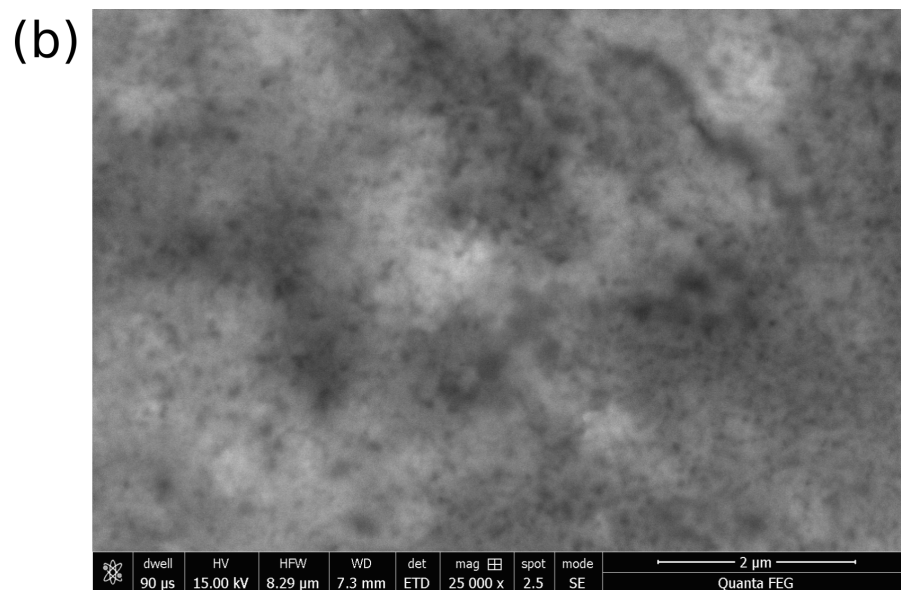
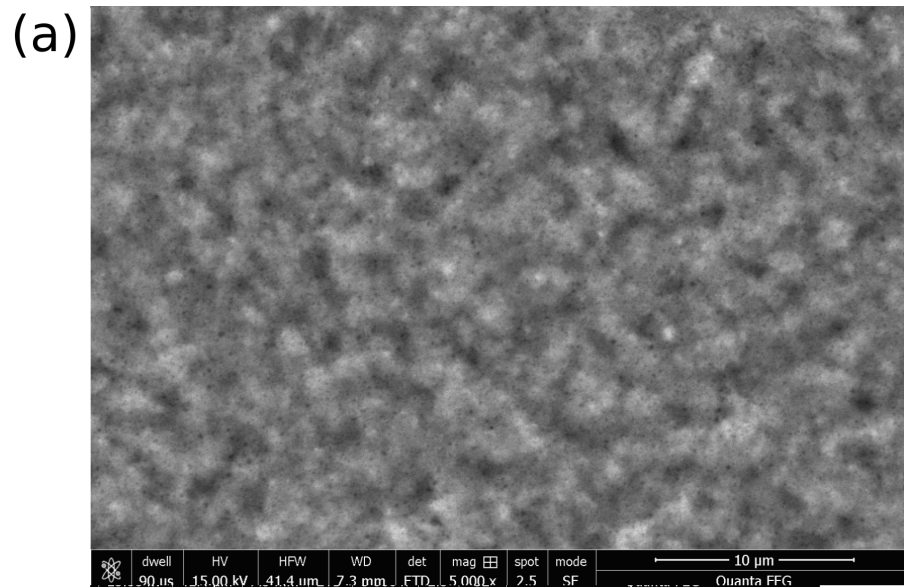


Figura 4.11: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,05 M de cloreto de ferro para um tempo de deposição 0,2 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.

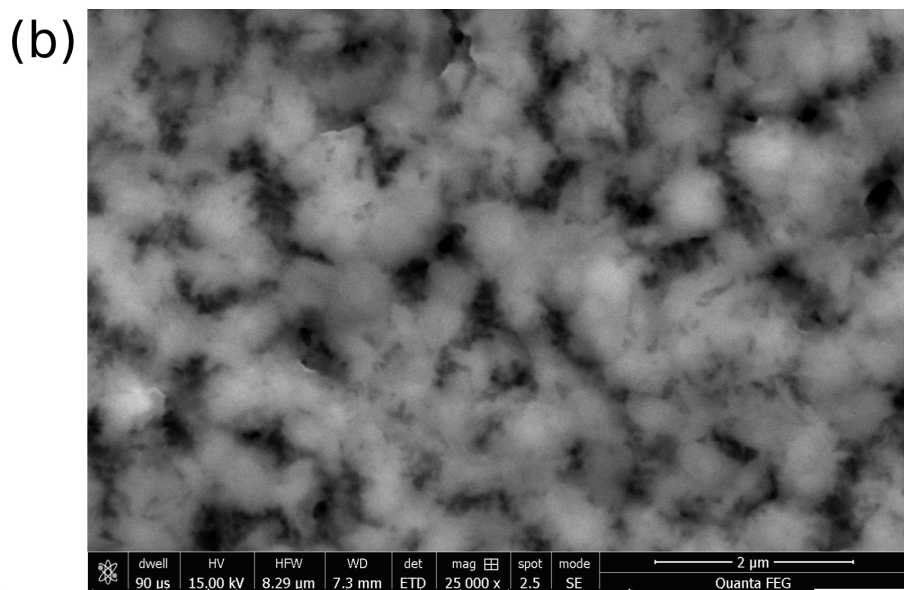
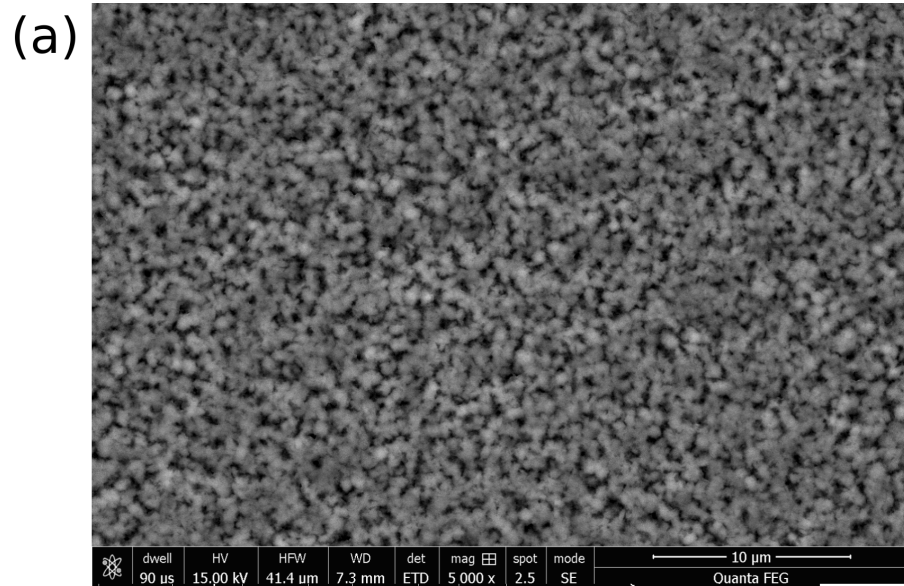


Figura 4.12: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para 0,05 M de cloreto de ferro e tempo de deposição 0,3 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.

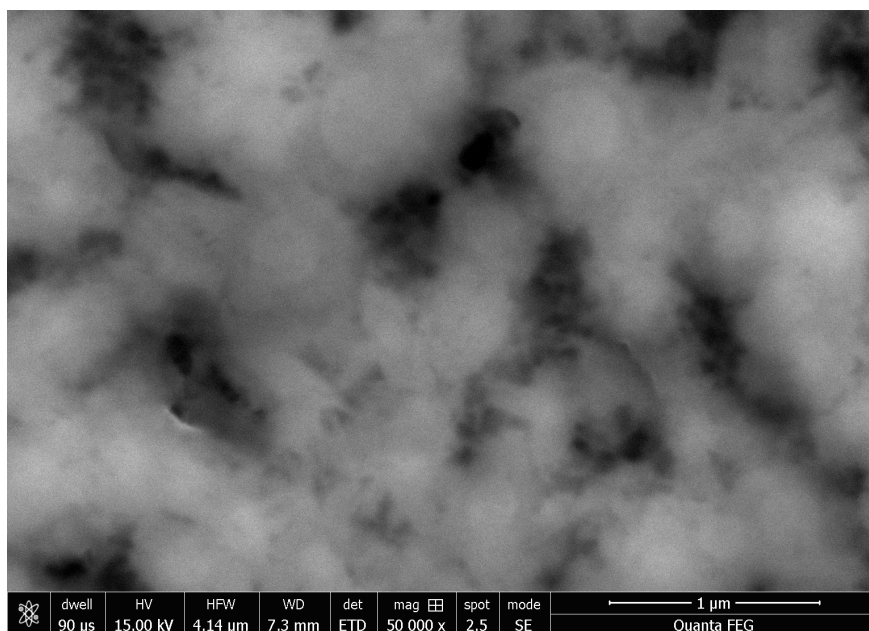


Figura 4.13: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 50 000 vezes para 0,05 M de cloreto de ferro com tempo de deposição 0,3 s.

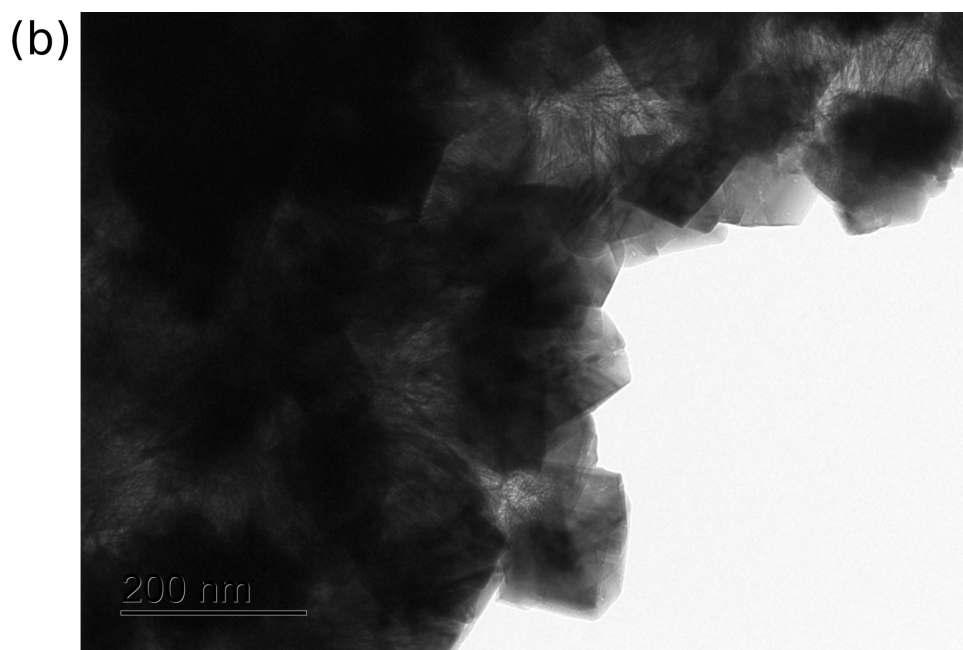
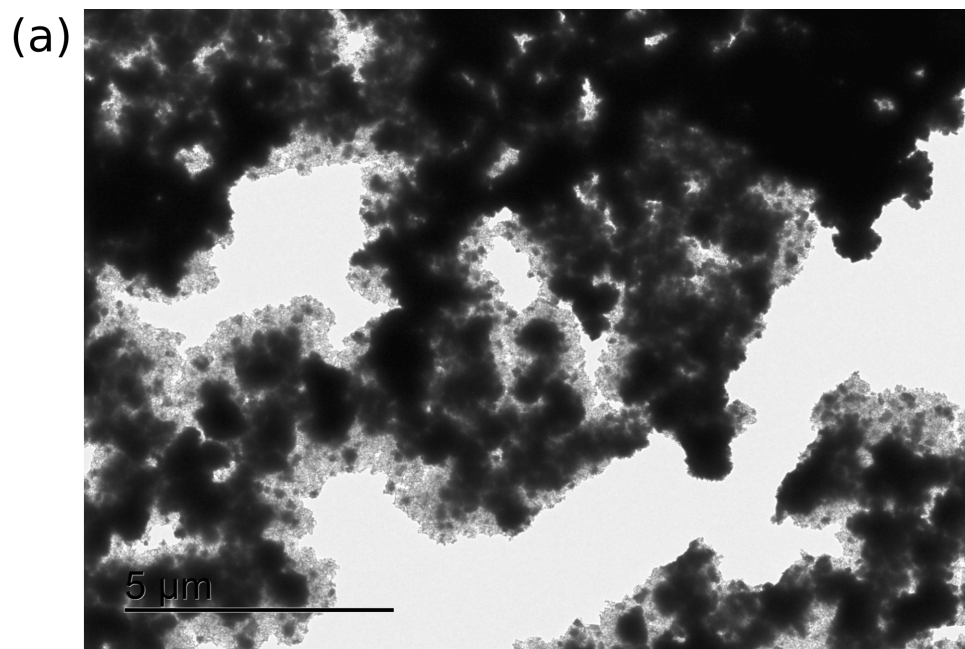


Figura 4.14: Micrografias de Microscópio Eletrônico de Transmissão para amostra 0,1 M de cloreto de ferro com tempo de deposição 0,2 s. a) Aumento de 5 000 vezes b) Aumento de 25 000 vezes.

4.5 Análise dos Espectros de EDS

Ao analisar via EDS, as composições das amostras preparadas, observa-se que a estequiometria do filme fino de óxido corresponde àquela esperada para maghemita no casos do substrato de silício e também de ITO. Porém, observa-se também uma alta concentração de cloro nos filmes. Isso acontece devido ao uso de ácido clorídrico para atingir o $\text{pH} = 2,0$ da solução de preparação das amostras e também devido ao uso do cloreto de ferro.

Para a análise de EDS, as amostras foram as mesmas observadas por MEV, pois foram realizadas quase simultaneamente e no mesmo microscópio. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para diferentes substratos usados e suas correspondentes composições químicas. Estes resultados são essenciais para definirmos qual é o melhor substrato pra preparação da maghemita via eletrodeposição.

A maghemita possui uma composição que em peso molecular corresponde a aproximadamente 70% de ferro e 30% de oxigênio e em percentual de elemento atômico à aproximadamente 40% de ferro e 60% de oxigênio.

4.5.1 Substrato de Cobre

As análises de EDS para energias entre 0 e 3 keV são apresentadas em todas as figuras para uma visualização de elementos mais leves. Na figura 4.15 são mostrados os espectros de amostras para tempos de deposição de 0,3 s e 0,5 s, as quais apresentam pouca contagem de ferro e cloro. Há alguns picos mais intensos de oxigênio e cobre devido à oxidação do próprio substrato de cobre, sobre o qual foi feita a deposição. Além disso, foi acrescentado ácido sulfúrico a uma quantidade de 3 mM para controle do pH.

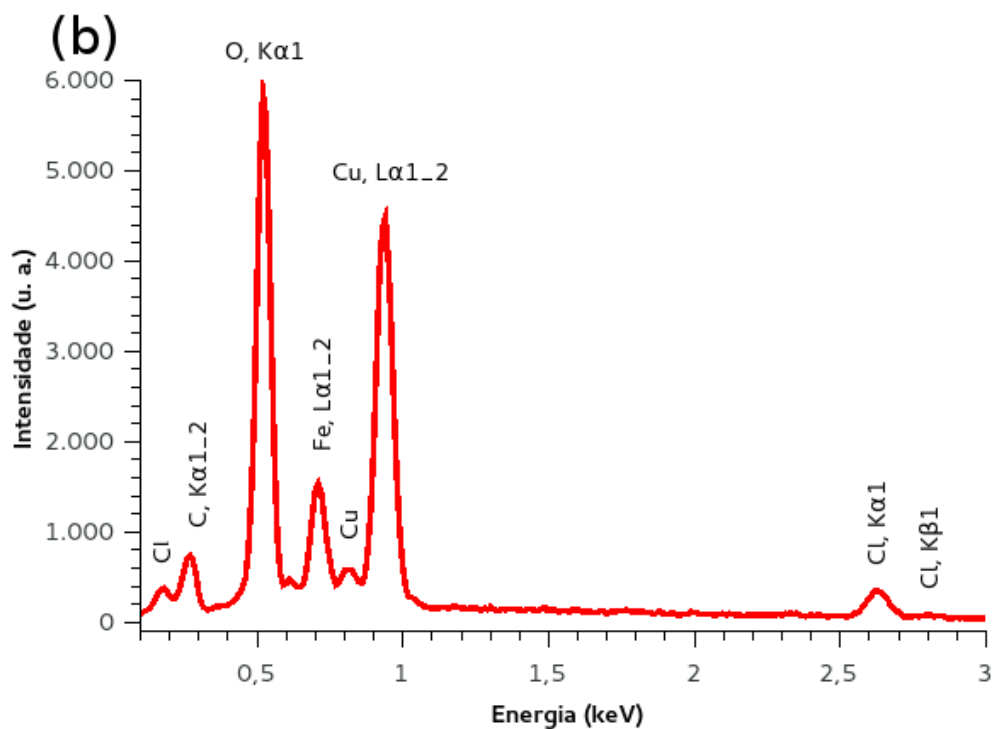
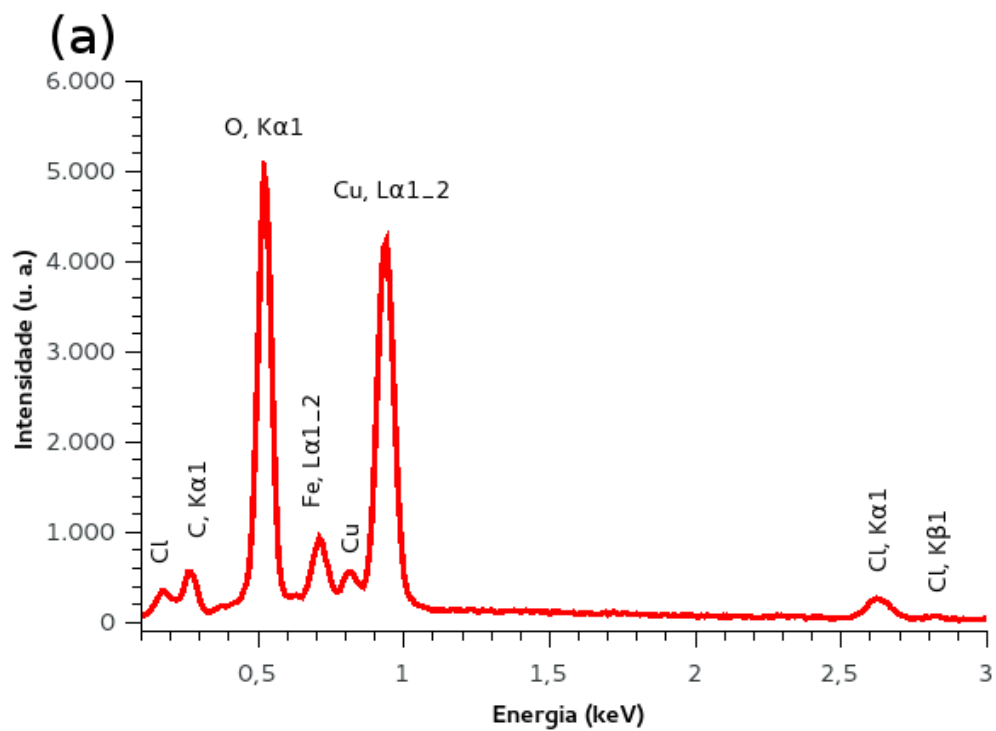


Figura 4.15: Espectro de Energia Dispersiva da amostra com 0,05 M de cloreto de ferro. a) tempo de preparação de 0,3 s b) tempo de preparação de 0,5 s.

Para melhor compreensão, apresentamos na tabela 4.1 a concentração de oxigênio e ferro para esta preparação, indicando que a fase maghemita não foi atingida. Segundo a tabela 4.1, para um tempo de 0,3 s o percentual de peso molecular e peso atômico é muito diferente de maghemita. O mesmo acontece com o percentual de peso molecular e atômico para um tempo de 0,5 s. Esta última amostra apresenta uma sutil evolução no sentido de termos a estequiometria da maghemita, mas ainda não é adequada.

Tabela 4.1: Percentual de composição de oxigênio e ferro presente em amostra produzida por deposição potencioestático em tempos diferentes.

Tempo (s)	Elementos	Peso Molecular (%)	Percentual atômico (%)
0,3	O	58,00	82,80
	Fe	42,00	17,20
0,5	O	47,30	75,82
	Fe	52,70	24,18

Na figura 4.16 apresentamos os espectros de EDS para uma concentração de 0,10 M de cloreto de ferro também sobre o substrato de cobre para 0,5 e 7,0 segundos de deposição. Para ambos os casos, o resultados indicam uma baixa concentração de tanto de ferro quanto de cloro. Vale salientar que essa experiência foi feita sem acrescentar nenhum ácido e com o pH controlado fora da condição ideal $\text{pH} = 1,95$. Ao mesmo tempo, observa-se uma maior concentração de oxigênio e cobre, e também aparece um pico de carbono. A presença de carbono ocorre devido a utilização da fita de carbono, usada para melhorar condutividade elétrica entre o alumínio e a chapa de cobre.

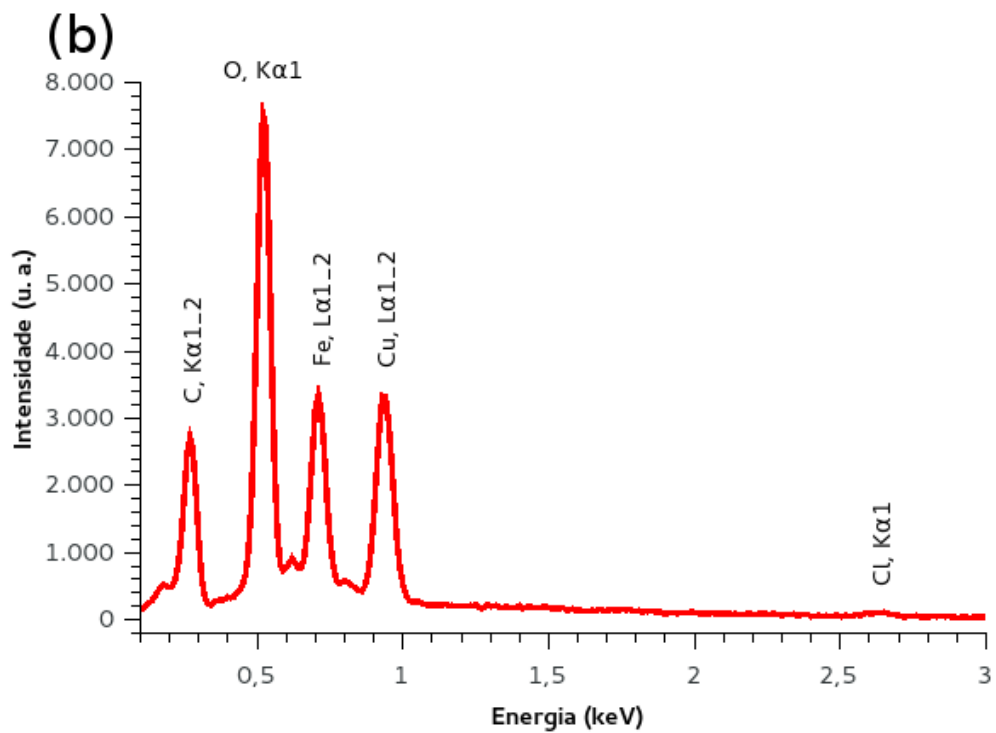
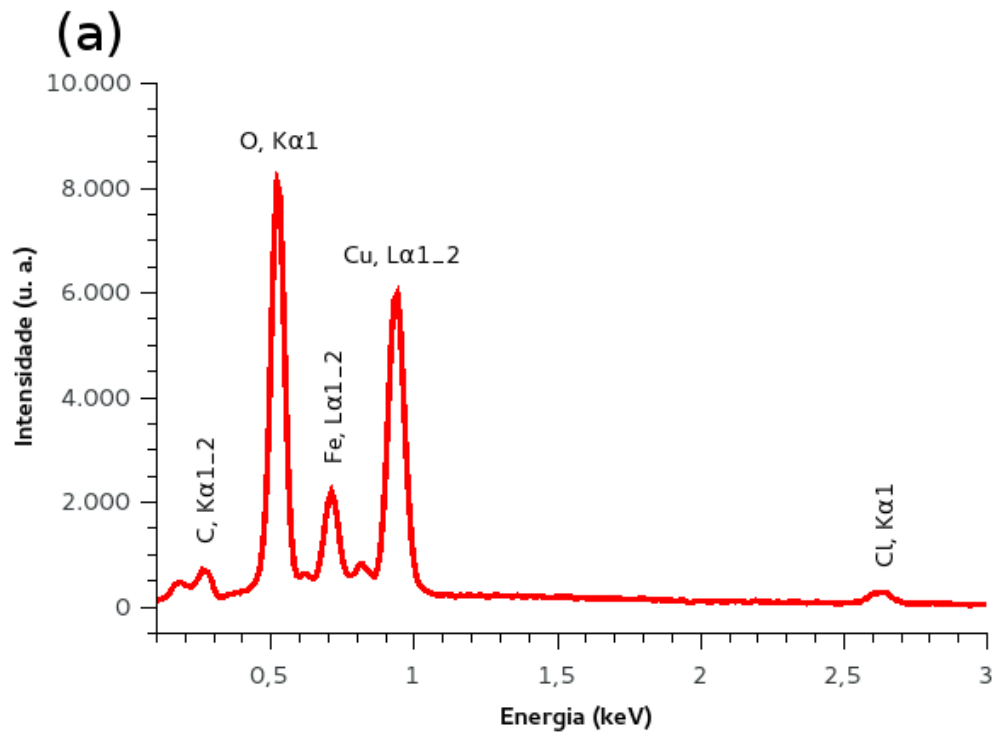


Figura 4.16: Espectro de Energia Dispersiva para a amostra de 0,10 M de cloreto de ferro sobre o substrato de cobre. a) tempo de 0,5 s b) tempo de 7,0 s.

Segundo a tabela 4.2, as razões percentuais de peso molecular e atômico mostram que neste ponto, valores próximos daqueles esperados para maghemita, a medida que se aumenta o tempo de deposição. Para o tempo de 7 s a concordância com as concentrações para a maghemita é ainda muito melhor do que para o tempo de deposição de 0,5 s. Todavia, a concentração de oxigênio continua acima da ideal.

Tabela 4.2: Percentual de composição de O e Fe (maghemita) com tempos diferentes.

Tempo (s)	Elementos	Peso Molecular (%)	Percentual atômico (%)
0,5	O	46,11	74,92
	Fe	53,89	26,08
7	O	31,15	63,38
	Fe	68,85	36,62

Nestes resultados obtidos para os filmes preparados sobre o substrato de cobre observa-se que não foi atingida a estequiometria ideal para o óxido de ferro. Isso se mantém mesmo após variar alguns parâmetros de deposição tais como o tempo e o pH. Isso indica que a alternativa mais viável seria a mudança do substrato, mas além disso, sugere também uma alteração no tipo de ácido usado no controle do pH.

4.5.2 Substrato de Silício

Como uma provável razão para alta concentração de oxigênio mostradas via EDS nas amostras preparadas sobre o substrato de cobre é devido a oxidação do próprio cobre, trocou-se o substrato por silício metalizado com uma fina camada de ouro. Adicionamos 22 mM de ácido clorídrico para atingir o valor de $\text{pH} = 2,0$ e as medidas foram realizadas a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pode-se observar nas figuras 4.17-a e 4.17-b, que os picos de maior intensidade são de ferro, oxigênio e cloro. Esse aumento do último elemento deve-se ao uso de ácido clorídrico.

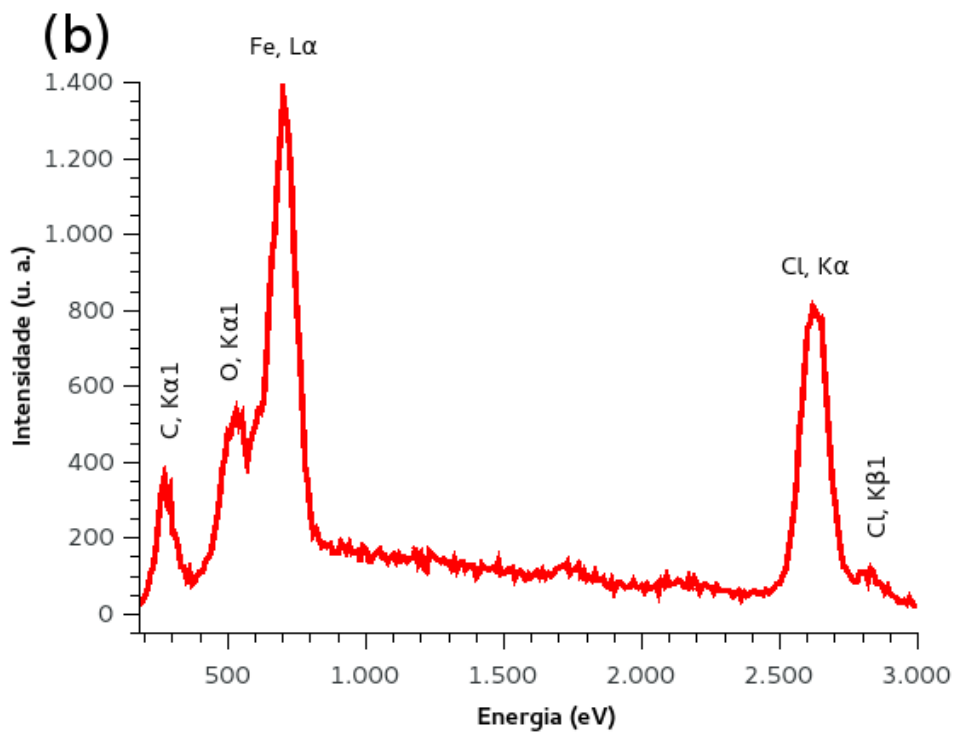
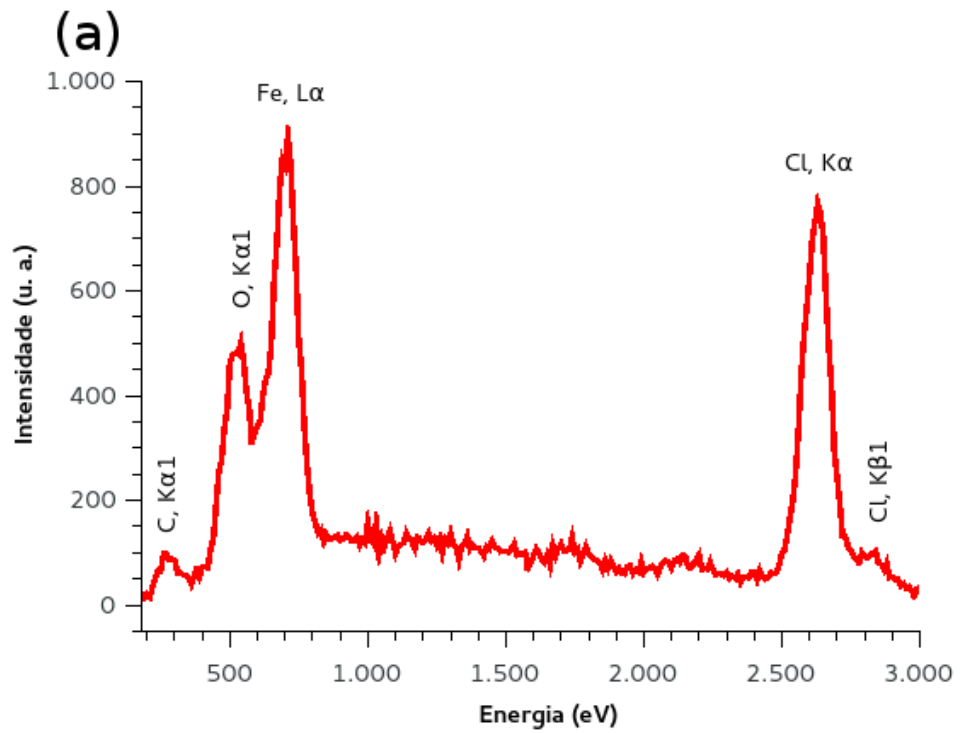


Figura 4.17: Energia Dispersiva para amostra de 0,05 M sobre o substrato de silício com ouro. a) Tempo de 0,2 s b) tempo de 0,3 s.

Na tabela 4.3 observa-se que a razão porcentagem atômica entre oxigênio e ferro é aproximadamente ao valor de estequiometria 1,50; o valor experimental é 1,59 para um tempo de deposição 2,0 s, porém para o 3,0 s o valor de 1,03. Tem-se as concentrações de ferro e oxigênio para cada deposição. Para um tempo de 0,2 s os valores percentuais de peso molecular e atômico são aproximadamente à estequiometria da maghemita, e para 0,3 s os valores ficaram ligeiramente abaixo. Nestes resultados, como mencionado acima, foi usando ácido clorídrico para alcançar o valor de $\text{pH} = 2,0$. Por isso, observa-se a alta concentração de cloro no filme.

Tabela 4.3: Percentual de concentração de oxigênio e ferro sobre substrato de silício em tempos diferentes.

Tempo (s)	Elementos	Peso Molecular (%)	Percentual atômico (%)
0,2	O	31,30	61,40
	Fe	68,70	38,60
0,3	O	23,02	50,82
	Fe	76,98	49,18

4.5.3 Substrato de ITO

Numa tentativa de se obter um filme fino de óxido de ferro com uma estequiometria mais próxima àquela da maghemita, trocamos o substrato por ITO. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 4.18. A figura 4.18-a mostra o resultado da medida de EDS para o filme preparado por 0,2 segundos, para o qual o pH da solução foi ajustado com ácido clorídrico. A figura 4.18-b também mostra o resultado da medida de EDS para o filme preparado por 0,3 segundos, neste caso, o pH da solução foi ajustado com adição de ácido sulfúrico. O resultado da alteração do tipo de ácido usado pode ser percebido na figura 4.18-b, na qual o pico do cloro é ligeiramente menor, apesar de ter um tempo 50% maior de preparação.

Usando como o eletrodo de deposição ITO, para o tempo de 0,2 s, os valores percentuais de peso molecular e atômico foram muito próximos à estequiometria de

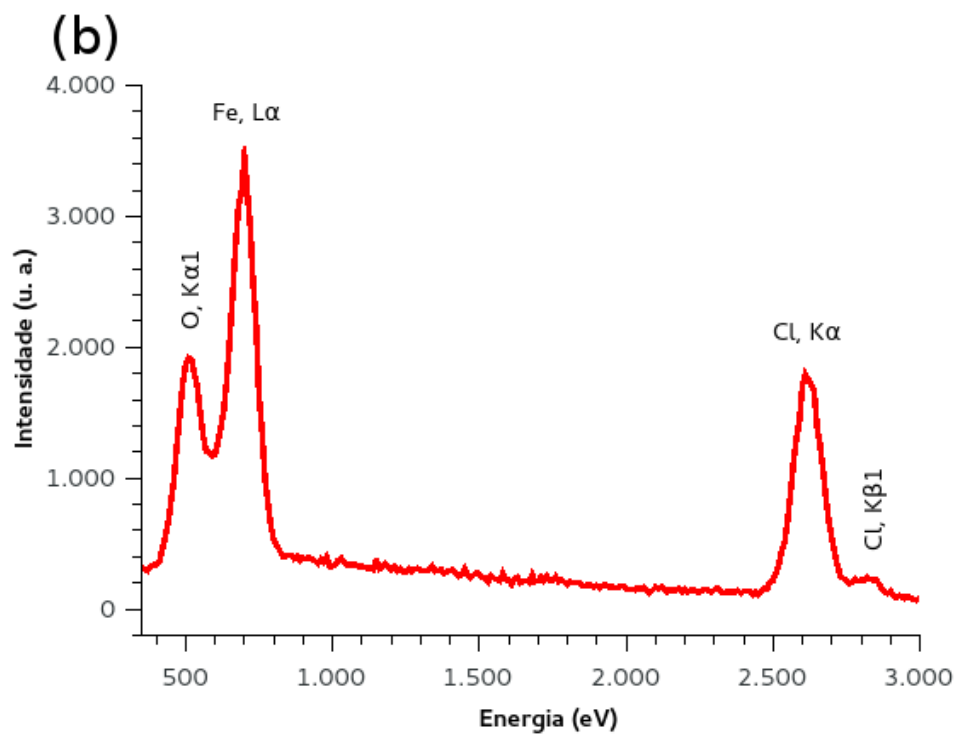
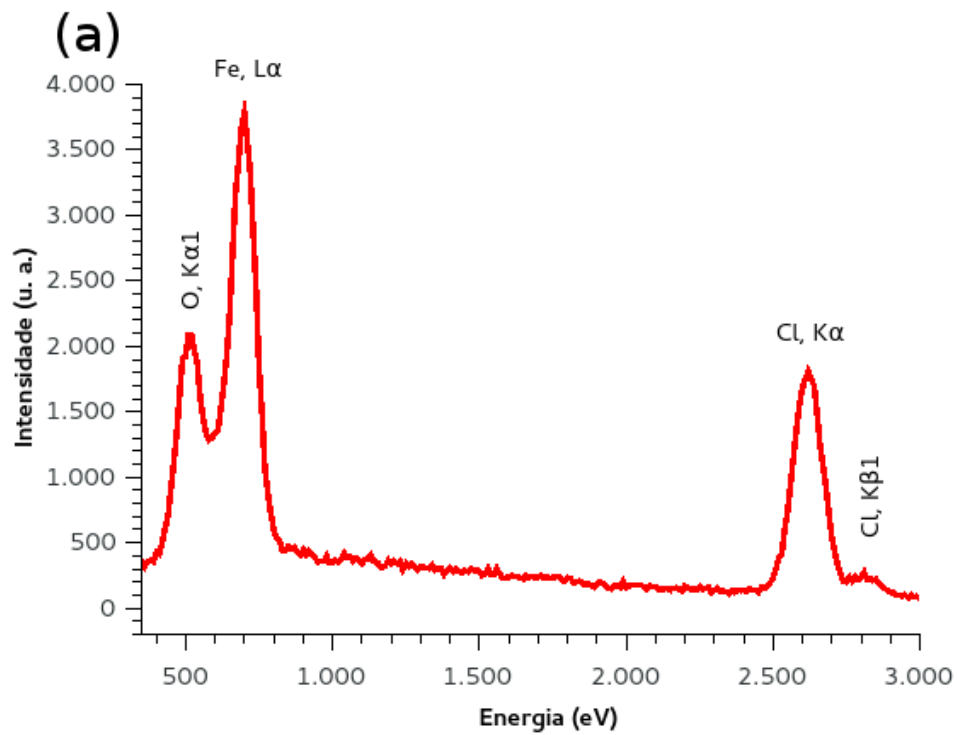


Figura 4.18: Energia Dispersiva para amostra de 0,05 M sobre o substrato de ITO.
a) Tempo de 0,2 s b) tempo de 0,3 s.

óxido de ferro tipo maghemita com erro percentual de 0,6%. Para o tempo de 3,0 s há um pequeno aumento de valores do percentual peso e atômico, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Percentual de concentração oxigênio e ferro sobre o substrato de ITO em tempos diferentes.

Tempo (s)	Elementos	Peso Molecular (%)	Percentual atômico (%)
0,2	O	30,2	60,2
	Fe	69,8	39,8
0,3	O	30,5	61,6
	Fe	69,5	38,4

4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para determinar o tamanho e a forma das nanoestruturas de maghemita obtidas em uma solução de 0,05 M e 0,10 M do cloreto de ferro. Todas as deposições foram feitas nas mesmas condições daquelas apresentadas nos estudos de MEV. A diferença é, que sobre a chapa de cobre, foi colada uma grade de carbono com diâmetro de 3,0 mm. Finalmente, um potencial de deposição fixo foi usado para depositar as nanopartículas. Parte das nanopartículas depositaram-se no cobre e parte foi retida pela grade. A grade então foi retirada e levada para análise no microscópio de transmissão.

4.6.1 Tamanho de nanopartículas

A microscopia eletrônica de transmissão pode fornecer vários resultados para amostras formadas por nanopartículas. Um desses resultados pode ser a cerca da distribuição de tamanhos das partículas, conforme mostrado na figura 4.19-a. Neste caso, tem-se a distribuição das nanopartículas eletrodepositadas na grade de carbono. As condições de preparação da amostra foram: uma solução com concentração

de 0,05 M do cloreto de ferro, com potencial de deposição de -0,998 V e um tempo de 0,2 s. A Figura 4.19-b também mostra um corte da mesma distribuição anterior com maior magnificação para uma melhor visualização, na qual se observa que as nanopartículas têm forma aproximadamente esférica. Finalmente, a Figura 4.20 mostra uma distribuição tipo normal com valor médio de diâmetro $\mu = (3,8 \pm 0,2)$ nm, que foram medidas usando o software livre ImageJ e o histograma preparado com o software livre Qtiplot.

De acordo com o histograma mostrado na figura 4.20 o tamanho das nanopartículas observadas foi menor que 10,0 nm. Este resultado está de acordo com àquele obtido por Park *et al.* [9], principalmente considerando que aqui foi aplicado um método semelhante àquele aplicado por eles. Em seu trabalho Park *et al.* [9] observou nanopartículas com tamanhos mínimos de 7 nm com modo galvanotático, usando como eletrodo de trabalho e o contraeletrodo de aço. Já Pascal *et al.* [10], obtiveram uma média menor foi de 3,2 nm em um meio orgânico no qual controlava a densidade de corrente.

4.6.2 Difração de Elétrons em Área Seleccionada

Ainda no microscópio de transmissão, foi realizada a medida de difração de elétrons em área seleccionada. O resultado dessa medida permite o cálculo da estrutura cristalográfica da nanopartícula de óxido. O cálculo dos planos cristalográficos foi realizado usando pixels da imagem obtida pelo microscópio, na qual foi analisada a intensidade da difração dos elétrons. Para se fazer a determinação estrutural, primeiramente foi feita a calibração do microscópio usando como padrão um policristal de ouro para obter a constante de câmara λL . Para a nanopartícula preparada em uma solução com concentração de 0,05 M de cloreto de ferro o valor experimental foi $\lambda L = (535 \pm 1)\text{Å}\cdot\text{pixel}$. O padrão de difração para esta amostra é mostrado na figura 4.21. A padrão de difração neste caso é composto por dois tipos de *spots*: um conjunto de pontos (tipo cristalino) e anéis (tipo policristal). A análise de cada um desse *spots* foi realizada separadamente.

Primeiro, consideramos os padrões de anel, usando a Eq.(3.6) e a constante de

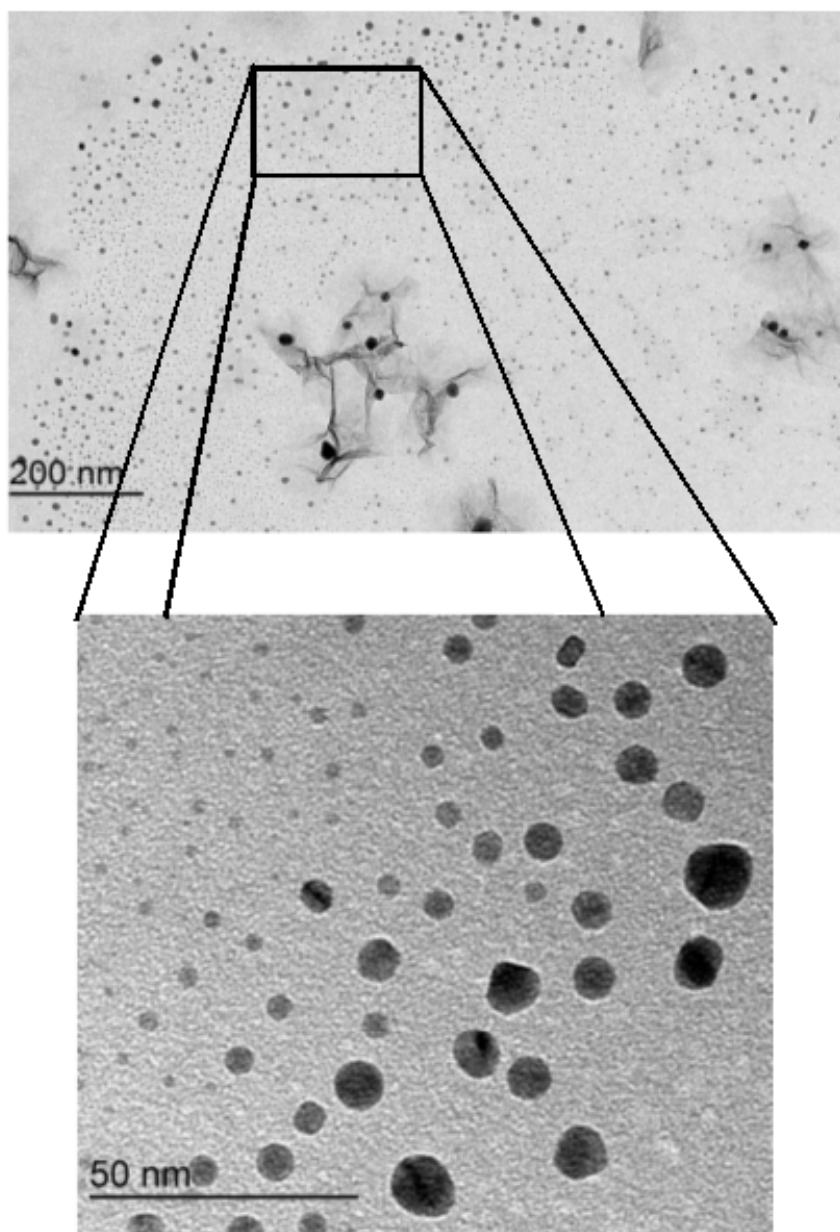


Figura 4.19: Micrografia e distribuição das nanopartículas para $t = 0,2$ s, usando 0,05 M de FeCl_3 com diferentes magnificações de 20 000 (a) e 150 000 vezes (b).

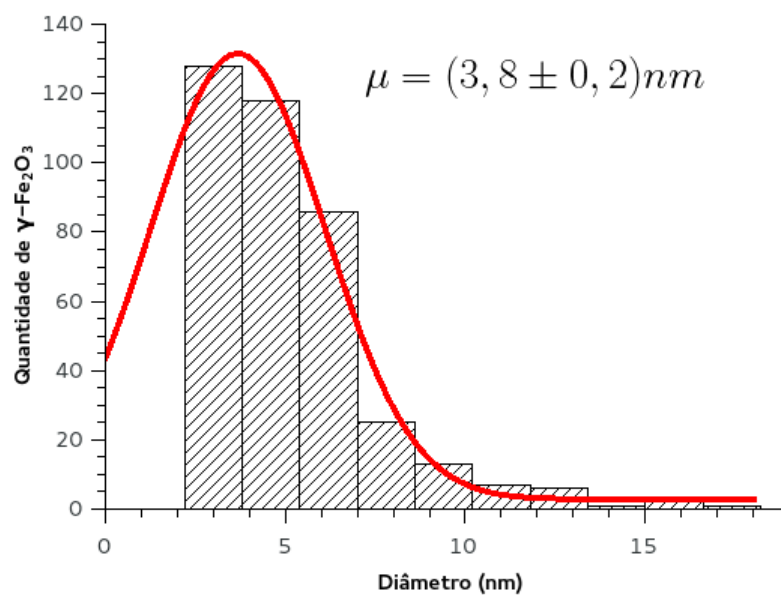


Figura 4.20: Distribuição de diâmetros das nanopartículas para 0,05 M de cloreto de ferro e $t = 2,0$ s.

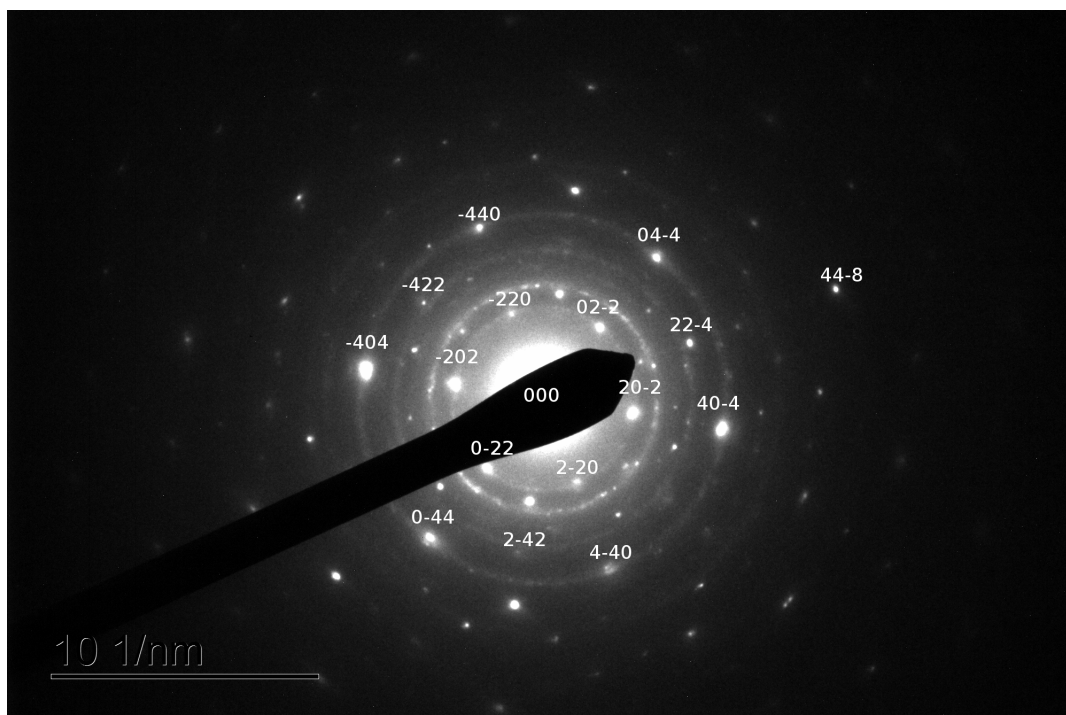


Figura 4.21: Micrografia de difração da área selecionada (SAED) de maghemita para 0,05 M de FeCl_3 (cloreto de ferro).

câmara, foram obtidas as distâncias interplanares para a amostra de óxido de ferro preparada via eletrodeposição. Este resultado foi então comparado aos obtidos com dados conhecidos para um padrão de um cristal de estrutura cúbica de face centrada (FCC). Tem-se então que os anéis observados correspondem aos planos (311) e (444). Estes planos são uma indicação que o óxido em questão se trata realmente de maghemita. Na figura 4.21 observa-se outros anéis, mas com pouca intensidade que não permite determinar outros planos cristalográficos com precisão. Neste caso, a melhor forma de analisar o padrão é traçar uma linha diametralmente por onde não haja padrões de pontos, ou seja, só existe a contribuição de anéis. A tabela mostra os valores obtidos e comparados com os dados aceitos segundo ficha catalográfica **PDF 39-1346**.

Tabela 4.5: Algumas distâncias interplanares da maghemita.

n	$d_{exp}(\text{Å})$	PDF 39-1346 , $d(\text{Å})$	planos hkl	Erro %
1	$2,5256 \pm 0,0047$	2,5177	311	0,31
2	$1,1915 \pm 0,0022$	1,2053	444	1,14

Dessa forma, a tabela 4.5 mostra que os resultados obtidos contém um erro menor que 2%. Isso indica que a técnica de eletrodeposição é muito promissora para sintetizar as nanopartículas, especialmente o óxido de ferro tipo maghemita. Para indexar os pontos de difração da figura 4.21, foram medidas as distâncias entre o ponto central e os três principais pontos difratados. As medições no espaço recíproco foram realizadas usando o software ImageJ que, para isso, fez uma calibração da imagem antes do processamento de dados, obtendo erro menor que 2%, como apresentam os resultados na Tabela 4.6. Porém, há outras fases não identificadas, como os pontos perpendiculares ao eixo de pontos $(\bar{4}04)$ e $(40\bar{4})$, isso indica que existem defeitos na estrutura do cristal ou pode haver uma mudança de fase.

Tabela 4.6: Distâncias interplanares da maghemita.

n	$d_{exp}(\text{Å})$	PDF 39-1346 , d(Å)	hkl	Erro %
1	$2,9375 \pm 0,0028$	2,9530	220	0,52
2	$1,4767 \pm 0,0031$	1,4758	440	0,06
3	$1,7242 \pm 0,0006$	1,7045	224	1,16

Para indexar todos os pontos de padrão de difração na figura 4.21, são utilizadas as medidas obtidas na tabela 4.6 e então é feita a soma de vetores. Segundo a figura 4.21, a direção cristalográfica ou zona de eixo é [111] [53,54], que é do tipo hexagonal com pontos principais: 000 , $20\bar{2}$, $40\bar{4}$, entre outros. Isso confirma novamente que a fase do óxido obtida é predominantemente maghemita, segundo a ficha catalográfica.

Sendo assim, resultados de morfologia, composição e tamanho das nanopartículas podem assegurar que os óxidos de ferro obtidos correspondem à fase maghemita. Porém, co-existem outras fases, tais como hematita ou pode haver também formações de cloretos nas amostras. Para diminuir a concentração de cloro nas amostras depositadas, uma alternativa é se utilizar outro tipo de ácido que não contenha cloro, como o ácido sulfúrico, por exemplo.

Capítulo 5

Conclusões

A partir dos resultados e de suas análises, algumas respostas foram obtidas. Entretanto, várias questões foram levantadas e deverão ser pesquisadas. Não obstante, algumas conclusões podem ser inferidas deste trabalho:

1. Com base nas imagens de MEV e MET, concluímos que em condições específicas de deposição de nanopartículas obtidas pelo método de eletrodeposição correspondem a fase de óxidos de ferro tipo maghemita. Isso depende do material utilizado como eletrodo de trabalho, os melhores resultados foram obtidas para o ITO e silício metalizado com uma fina camada de ouro;
2. De acordo com os resultados de EDS, podemos concluir que as nanopartículas obtidas correspondem à maghemita. Calculando as razões dos elementos químicos ferro e oxigênio, observou-se a estequiometria correspondente à maghemita, especialmente sobre o substrato de ITO. Porém, é importante diminuir o cloro na amostra utilizando o ácido sulfúrico como mostra a figura 4.16, na qual não é utilizado nenhum ácido;
3. Em relação aos resultados de TEM, podemos inferir que as nanopartículas têm uma morfologia esférica e uma distribuição do tipo normal, obtendo um tamanho médio de $(3,8 \pm 0,2)$ nm de acordo com o esperado na literatura;
4. Dos resultados de SAED, podemos concluir que as nanopartículas obtidas apre-

sentam difratogramas, distâncias interplanares correspondentes à estrutura de maghemita, conforme comparação com a ficha catalográfica considerada.

Futuros Trabalhos

Como sugestões de continuidade deste trabalho, pode-se enumerar:

1. Realizar medidas de magnetização para diferentes temperaturas, para melhorar a caracterização das fases. A técnica de espectroscopia Mössbauer poderia ser muito útil neste caso;
2. Realizar medidas mediante difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), em modo de *small area*, poderia ser útil identificar onde cada fase localiza-se na amostra;
3. Medidas de nucleação sobre o substrato de ITO, para diferentes potenciais;
4. Correção dos dados de cronoamperometria de nucleação, usando métodos de séries de tempo.

Referências Bibliográficas

- [1] L. F. M. DA SILVA, A. OCHSNER, R. D. ADAMS, Handbook of adhesion technology, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2011.
- [2] G. J.P. ABREU, A. PANCOTTI, L. H. DE LIMA, R. LANDERS, A. DE SIERVO *Photoelectron Diffraction Study of Rh Nanoparticles Growth on Fe₃O₄/Pd(111) Ultrathin Film*, *J Nanopart Res* **2013**, 15:1510.
- [3] K. WOO, H. L. LEE, J. P. AHN, Y. S. PARK, *Sol-Gel Mediated Synthesis of Fe₂O₃ Nanorods*, *Adv. Mater.* **2003**, 15, N° 20, October 16.
- [4] M. GUGLIELMI, G. KICKELBICK, A. MARTUCCI, Sol-Gel Nanocomposites, Springer, New York, (2014).
- [5] J. A. RODRÍGUEZ, M. FERNÁNDEZ-GARCÍA, Synthesis, Properties and Applications of oxide nanomaterials, Jhon Wiley & Sons Inc. (2007).
- [6] S. ALIAS, S. MOHAMAD, Synthesis of zinc oxide by Sol-Gel Method for photoelectrochemical cells, Springer (2014).
- [7] M. NIEDERBERGER, N. PINNA, Metal Oxide Nanoparticles in organic solvents, Springer-Verlag London, (2009).

- [8] Y. LU, Y. YIN, B. T. MAYER, Y. XIA, *Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through a Sol-Gel Approach*, *Nano Letters*, 2002, Vol. 2, N° 3, 183-186.
- [9] H. PARK, P. AYALA, M. A. DESHUSSES, H. CHOI, N. M. MYUNG, *Electrodeposition of maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$) nanoparticles*, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 208-212.
- [10] C. PASCAL, J. L. PASCAL, F. FAVIER, *Electrochemical Synthesis for the Control of $\gamma - Fe_2O_3$ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior*, *Chem.Mater.* **1999**, 11, 141-147.
- [11] S. SCHWERTMANN, and R. M. CORNELL, *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reaction, Occurrence and uses*, Wiley-VCH, Germany, (2003).
- [12] S. SCHWERTMANN, and R. M. CORNELL, *Iron Oxide in the Laboratory*, Wiley-VCH, Germany, (2000).
- [13] J. LOUTEN, *Essential Human Virology*, Academic Press, (2016).
- [14] D. RAMIMOGHADAM, S. BAGHERI, S. BEE ABD HAMID, *Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368 (2014) **207-229**.
- [15] M. MOHAPATRA, S. ANAND, *Synthesis and applications of nanostructured iron oxide/hydroxides*, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, Vol. 2, N°. 8, 2010, pp. 127-146.
- [16] A. TIWARI, P. K. IYER, V. KUMAR, H. SWART, *Advanced Magnetic and Optical Materials*, John Wiley & Sons, USA, (2017).
- [17] C. DE MELLO, *Nanoparticles workhorses of nanosciences*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2014).

- [18] R. W. KELSALL, I. W. HAMLEY, M. GEOGHEGAN, *Nanoscale Science and Technology*, Jhon Wiley & Sons Inc. USA, (2005).
- [19] K. E. GECKELER, H. NISHIDE, *Advanced Nanomaterials*, Wiley-VCH, Germany, (2010).
- [20] W. WU, Z. WU, T. Yu, C. Jiang, W. S. Kim, *Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical, Science and Technology of Advanced Materials*, Taylor & Francis (2015).
- [21] S. SILVEIRA, *Nanofios Multisegmentados, Nanodiscos e Nanopartículas Lipídicas Magnéticas para Aplicação em Medicina*, Master's Thesis, Universidade de Porto, 2014.
- [22] B. D. CULLITY, C. D. GRAHAM, *Introduction to Magnetic materials*, Jhon Wiley & Sons, Inc., USA, (2009).
- [23] M. E. EVANS, F. HELLER, *Environmental Magnetism*, Academic Press, USA, (2003).
- [24] H. Q. WANG, E. I. ALTMAN, V. E. HENRICH, *Physical Review B*, **73**, 235418 (2006).
- [25] V. V. SHCHENNIKOV, S. V. OVSYANNIKOV, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 1 (2009).
- [26] V. Y. SVETLANA, C. B. CARTER, *Surface Science*, **513**, L402 (2002).
- [27] R. K. PANDEY, S. N. SAHU, S. CHANDRA, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, Marcel Dekker Inc., (1996).
- [28] Y. D. GAMBURG, G. ZANGARI, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer Science, (2011).

- [29] K. LU, Nanoparticulate Materials Synthesis, characterization, and processing, Jhon Wiley & Sons Inc., United State of America, (2012).
- [30] D. POSADAS, *Introducción a la Electroquímica*, Monografía N° 22 **OEA**, 1980.
- [31] M. PAUNOVIC, Fundamentals of Electrochemical Deposition, Editorial Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.
- [32] D. PLETCHER, R. GREEF, R. PEAT, L. M. PETER, J. ROBINSON, Instrumental Methods Electrochemistry, Horwood Publishing Chemical science series, (2001).
- [33] F. MUCHENSKI, Produção e Caracterização de Partículas Magnéticas por Deposição Eletroquímica, Master's Thesis, UFPR, 2012.
- [34] A. J. BARD, L. R. FAULKNER, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Jhon Wiley & Sons Inc., United State of America, (2001).
- [35] R. E. WHITE, C. G. VAYENAS, Modern Aspects of electrochemistry 55, Springer Verlag, (2012).
- [36] A. MELCHEV, Fundamentals of nucleation and Growth, Kluwer Academic Publishers, USA, 2002.
- [37] P. H. HAUSSEMER, Nucleation and Growth of Metals, Elsevier, USA, 2016.
- [38] J. W. P. SCHMELZER, Nucleation Theory and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, (2005).
- [39] O. BRYLEV, L. ROUÉ, D. BÉLANGER, *Rhodium Electrodeposition on Pyrolytic Graphite Electrode: Analysis of Chronoamperometric Curves*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 581 (2005) 22-30.

- [40] B. SCHARIFKER, G. HILLS, *Electrochim., Acta*, 28 (7) (1983) 879.
- [41] D. GRUJICIC, B. PESIC , *Classical Models of the interface between and electrode and an electrolyte*, 664, (2009).
- [42] H. SARMA, K. C. SARMA, *Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions*, **10**, 277, (2005).
- [43] J. AYACHE, L. BEAUNIER, J. BOUMENDIL, G. EHRET, D. LAUB, *Sample Preparation Handbook for TEM Methodology*, Springer, New York (2010).
- [44] P. ECHLIN, *Handbook of Sample Preparation for SEM and X-Ray Microanalysis*, Springer, New York (2009).
- [45] D. A. C. BROWNSON, C. E. BANKS, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer-Verlag London, Uk, (2014).
- [46] S. BELL, K. MORRIS, *An Introduction to Microscopy*, CRC Press, USA (2010).
- [47] Z. L. WANG, *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2000).
- [48] W. PARSOM, *Modern Optical Spectroscopy*, Springer, New York (2015).
- [49] N. YAO, Z. L. WANG, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, USA, (2005).
- [50] L. REIMER, P.W. HAWKES, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, United State of America, (1998).

- [51] M. JANECEK, R. KRAL, Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences, ISBN 978-953-51-2252-4, 298 pages, Publisher: In-Tech (2016).
- [52] P. J. GOODHEW, J. HUMPHREYS, R. BEANLAND, Electron Microscopy and Analysis, Taylor & Francis, USA, 2001.
- [53] B. FULTZ, J. HOWE, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer, United State of America, (2013).
- [54] D. B. WILLIAMS, C. B. CARTER, Transmission Electron Microscopy: A Textbook of Materials Science, Springer, United State of America, (2009).
- [55] J. TOMAS, T. GEMMING, Analytical Transmission Electron Microscopy: An Introduction to Operator, Springer, United State of America, (2014).
- [56] NEIL W. ASHCROFT, N. DAVID MERMIN, *Introduction to Solid State Physics*, (Saunders College Publishing 1976).
- [57] C. KITTEL, *Solid State Physics*, (John Wiley e Sons, 1978).
- [58] M. PRUTTON, *Introduction to Surface Physics*, (Oxford Science Publications, 1995).
- [59] K. W. ANDREWS, D. J. DAYSON, S. R. KEOWN, Interpretation of Electron Diffraction Patterns, Springer Sciences, USA, (1967).