



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA

EMERSON PATRICK DOS SANTOS VIEIRA

ESTUDO SISTEMÁTICO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

ABAETETUBA-PA

2019

EMERSON PATRICK DOS SANTOS VIEIRA

**ESTUDO SISTEMÁTICO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará-Campus Abaetetuba, como requisito final para a obtenção do grau de Licenciado Pleno em Física, sob orientação da Prof.^a Dra. Cleidilane Sena Costa.

ABAETETUBA-PA

2019

EMERSON PATRICK DOS SANTOS VIEIRA

**ESTUDO SISTEMÁTICO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN.**

Este trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Licenciada Plena em Física pelo corpo docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará-Campus Universitário de Abaetetuba.

Abaetetuba, 04 de julho de 2019.

Prof.^a Dra. Cleidilane Sena Costa

UFPA

Orientadora

Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca

UFPA

Examinador

Prof. Dr. Messias de Souza Costa

UFPA

Examinador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao **Senhor do Tempo e da Vida** pela dádiva deste grandioso momento.

À minha **família** por todo apoio durante essa jornada. Ainda lembro de quando tinha cinco anos e vocês me disseram: “Estude, meu filho! Apenas... Estude! O resto deixa com a gente!” essas palavras foram meu alicerce.

À minha orientadora **Prof.^a Dra. Cleidilane Sena Costa**, por todos os seus conselhos e orientação neste trabalho. Além disso, quando entrei na universidade disse para mim: “No meu TCC posso abordar diversos temas, menos qualquer coisa que envolva óptica”. E olha eu aqui... estudando sobre um fenômeno óptico dos mais interessantes. Por isso, obrigado Prof.^a Dra. Cleidilane por também ampliar meus horizontes na Física.

Ao meu co-orientador **Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca** pelos diversos conselhos e seu incentivo para que nos tornemos grandes pesquisadores. Espero ter a sorte de manter nossa coloração em trabalhos futuros. Já até o imagino falando: “Agora tu tens que trabalhar ainda mais!”.

Ao coordenador do curso de Física, **Prof. Dr. Messias de Souza Costa** por sempre zelar pelo melhor para o curso de Física e, em especial, por me introduzir no mundo da física computacional, me fazendo ver que a teoria que descreve o efeito Raman é um “gatinho” próximo ao “Leão” por traz dos cálculos de primeiros princípios. Assim, comecei a olhar com bons olhos a parte teórica deste trabalho.

Ao meu grande colaborador **Mestre e Doutorando Bruno Corrêa**, a sua dedicação e contribuição foram essenciais para realização deste trabalho. Além disso, o seu incentivo, exemplos e conselhos serviram para nos impulsionar a também nos dedicarmos cada vez mais no grupo de pesquisa com união e compromisso.

A minha noiva **Renata Cristina Farias da Silva** (em breve **Senhora Vieira**), por todo o carinho, companheirismo e paciência durante os momentos fáceis e difíceis que nos rodaram. Para você não pretendo escrever tanto, pois quero te agradecer todos os dias olhando nesses lindos olhos.

À minha filha **Nathalia Farias da Silva** por preencher meu coração todos os dias com essa sensação maravilhosa de ser pai.

Ao grupo Materiais Nano & Micro Estruturados da Amazônia (MNMA) pelo acolhimento e por essa oportunidade de trabalharmos juntos. Como um grande cientista disse uma vez: “Físico tem que trabalhar! Físico não descansa!” e, apesar dos apesares, compreendemos isso.

À **Prof. Ma. Alessandra Oliveira** pelo seu maravilho acolhimento e conselhos profissionais.

Aos Laboratórios da UFPA por todo acolhimento e contribuição nos nossos trabalhos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – São Paulo) pela sua magnífica contribuição.

Por fim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste estudo.

Muito obrigado!

“Se você quiser descobrir os segredos do Universo, pense em termos de energia, frequência e vibração.”

(Nikola Tesla)

RESUMO

A espectroscopia Raman aplicada aos óxidos metálicos nanoestruturados é bastante eficiente, visto que, os modos Raman ativos evidenciados nos espectros destes materiais são diretamente relacionados com a simetria da estrutura cristalina deles, o que fornece informações precisas dos sólidos. No entanto, na literatura há uma divergência sobre as posições das Bandas dos espectros Raman referentes as fases: CoO-fcc, CoO-hcp e o Co₃O₄. Assim, este estudo apresenta a caracterização e análise dos espectros Raman de nanopartículas de óxido de cobalto sintetizadas através do método de decomposição térmica utilizado oleilamina, óleo de bacaba e ácido oleico em diferentes proporções. Além disso, caracterizou-se uma amostra *bulk* de Co₃O₄, sintetizada pelo método de sol-gel, como referência. Realizou-se medidas dos espectros Raman, em temperatura ambiente, com o espectrômetro Raman modelo T64000 da Jobin Yvon, laser na potência de 1.2 a 12 mW e lente objetiva de 20 mm. Efetuou-se ajustes nas Bandas através do método de soma e decomposição de picos em funções lorentzianas e avaliou-se o deslocamento Raman e a simetria dos espectros em relação a amostra de Co₃O₄. Com os resultados, constatou-se que a amostra *bulk* teve 5 Bandas correspondem aos modos vibracionais E_g, A_{1g} e 3F_{2g} prevista teoricamente para o Co₃O₄, apresentou também uma Banda indicada como contribuição do CoO-fcc na escala bulk. Com isto, amostras sintetizadas com 10% com 10 lavagens e 5% de óleo de bacaba possuem bandas nas posições próximas ao Co₃O₄. No entanto, amostras com 10% de óleo de bacaba e 5 lavagens apresentou a contribuição das fases CoOOH e CoO-fcc. As amostras com 10, 4 e 1% de ácido oleico apresentaram o perfil do espectro semelhante ao Co₃O₄, contudo, o deslocamento Raman das Bandas ocorre conforme a concentração de ácido oleico na solução, onde duas hipóteses foram sugeridas para este efeito. Além do mais, a amostra com 4% apresentou a contribuição do CoO-fcc. Para as amostras com 100% oleilamina, suas bandas apresentaram valores próximos as do Co₃O₄. Porém, foi verificada para a Banda 5 de maior intensidade (modo ativo A_{1g}) que uma função lorentziana não compensava os dados experimentais. A Banda 5 foi decomposta em três lorentzianas onde se comprovou a contribuição das fases CoO-fcc e CoO-hcp na sua formação. Portanto, através da espectroscopia Raman pode-se avaliar a influência dos diferentes métodos utilizados na síntese de material *bulk* e óxidos nanoestruturados.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia Raman. óxido de cobalto. nanopartículas.

ABSTRACT

Raman spectroscopy applied to the nanostructured metal oxides is quite efficient, since the active Raman modes evidenced in the spectra of these materials are directly related to the symmetry of their crystalline structure, which provides accurate information of the solids. However, in the literature there is a divergence on the positions of the peaks of the Raman spectrum referring to the phases: CoO-fcc, CoO-hcp and Co₃O₄. Thus, this study presents the characterization and analysis of the Raman spectra of cobalt oxide nanoparticles synthesized using the thermal decomposition method used oleylamine, bacaba oil and oleic acid in different proportions. In addition, a bulk sample of Co₃O₄, synthesized by the sol-gel method, was characterized as reference. Measurements Raman spectrums were performed at room temperature using the Jobin Yvon T64000 Raman spectrometer, laser power of 1.2 to 12 mW and objective lens of 20 mm. The bands were adjusted by the addition and peak decomposition method in Lorentzian functions and the displacement and the symmetry of the spectra were evaluated in relation to the Co₃O₄ sample. With the results, it was verified that the bulk sample had 5 Bands corresponding to the vibrational modes Eg, A1g and 3F2g predicted theoretically for Co₃O₄, also presented a Band indicated as contribution of CoO-fcc in the bulk scale. With this, samples synthesized with 10% with 10 washes and 5% of bacaba oil have bands at positions close to Co₃O₄. However, samples with 10% bacaba oil with 5 washes showed the contribution of the CoOOH and CoO-fcc phases. The samples with 10, 4 and 1% of oleic acid presented the spectrum profile similar to Co₃O₄, however, the Raman detachment of the Bands occurs according to the concentration of oleic acid in the solution, where two hypotheses were suggested for this effect. Moreover, the sample with 4% presented the contribution of CoO-fcc. For samples with 100% oleylamine, their bands presented values close to those of Co₃O₄. However, it was verified for Band 5 of higher intensity (active mode A1g) that a Lorentzian function did not compensate the experimental data. Band 5 was decomposed into three lorentzianas where the contribution of the CoO-fcc and CoO-hcp phases in their formation was confirmed. Therefore, Raman spectroscopy can evaluate the influence of the different methods used in the synthesis of bulk material and nanostructured oxides.

KEYWORDS: Raman spectroscopy. cobalt oxides. nanoparticles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico do espalhamento na matéria, onde se ilustram as intensidades das Bandas Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.....	20
Figura 2 – Diagrama energético esquemático do espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.....	22
Figura 3 – Diagrama esquemático do Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes de primeira ordem.....	23
Figura 4 – Representação da difração de raios X Exemplos de modos vibracionais em função das suas coordenadas internas.....	27
Figura 5 – Célula unitária da estrutura cristalina do CoO-fcc.....	30
Figura 6 – Espectros Raman do CoO-fcc evidenciando os modos ativos Eg e A1g	30
Figura 7 – Espectros Raman do CoO-fcc ressaltando os modos ativos Eg, A1g e T2g.....	31
Figura 8 – Célula unitária da estrutura cristalina do CoO-hcp.....	32
Figura 9 – Espectros Raman das referências do CoO-hcp.....	33
Figura 10 – Célula unitária do óxido de cobalto espinélio (Co ₃ O ₄)	34
Figura 11 – Espectros Raman das referências do Co ₃ O ₄	35
Figura 12 – Esquema representativo para a síntese das amostras via processo de decomposição térmica.....	38
Figura 13 – Esquema representativo da síntese da fase Co ₃ O ₄ pelo método de Sol-Gel.....	39
Figura 14 – Gráficos com funções lorentzianas para amostra Co ₃ O ₄	42
Figura 15 – Representação da formação da fase CoOOH na superfície das amostras.....	44
Figura 16 – A Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 10% de óleo de bacaba com 10 lavagens (A1-10L)	45
Figura 17 – Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 10% de óleo de bacaba com 5 lavagens (A2-5L)	45
Figura 18 – Gráficos com funções lorentzianas para amostra 5% óleo de bacaba (A3)	46
Figura 19 – Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 10% de ácido oleico (A4-ac)	48
Figura 20 – Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 4% de ácido oleico (A5-ac)	48

Figura 21 – Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 1% de ácido oleico (A6-ac).....	49
Figura 22 – Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 100% oleilamina na temperatura de 220 °C (A7-220)	50
Figura 23 – Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 100% oleilamina na temperatura de 260 °C (A8-260)	51
Figura 24 – Gráficos com funções lorentzianas para amostra com 100% oleilamina na temperatura de 270 °C (A9-270)	51
Figura 25 – Linha do ajuste sobre os dados experimentais das Bandas 5 das amostras com 100% oleilamina a) A7-220, b) A8-260 e c) A9-270.....	52
Figura 26 – Gráficos obtidos após a decomposição da Banda 5 para as amostras com 100% oleilamina na temperatura de 220 °C (A7-220), 260 °C (A8-260) e 270°C (A9-270)	55
Figura 27 – Gráficos obtidos após decomposição da Banda 5 para as amostras A8-260 nas diferentes potências do laser de 1.2, 2 e 4 mW.....	56
Figura 28 – Gráficos obtidos para na literatura para o Co ₃ O ₄ com: a) três funções lorentzianas utilizadas no ajuste e b) duas bandas próximas na região espectral entre 670 a 690 cm ⁻¹ referente ao modo vibracional A _{1g}	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação dos modos ativos Raman do óxido de cobalto na fase cúbica.....	31
Tabela 2 – Relação dos modos ativos Raman do óxido de cobalto na fase hexagonal.....	32
Tabela 3 – Relação dos modos ativos Raman do óxido de cobalto espinélio.....	34
Tabela 4 – Relação dos Valores experimentais atribuídos aos modos ativos Raman do Co_3O_4	35
Tabela 5 – Classificações e parâmetros das amostras sintetizadas por decomposição térmica.....	38
Tabela 6 – Parâmetros utilizadas na caracterização por espectroscopia Raman.....	40
Tabela 7 – Dados de Centros extraídos dos ajustes para o Co_3O_4	64
Tabela 8 – Centro das Bandas extraídos dos ajustes para as amostras de óxido de cobalto sintetizados com óleo de bacaba nas proporções de: 10% de óleo com 10 lavagens (A1-10L), 10% de óleo e 5 lavagens (A2-5L) e 5% de óleo (A3).....	64
Tabela 9 – Centro das Bandas extraídos dos ajustes para as amostras de óxido de cobalto sintetizados com ácido oleico nas proporções de: 10% de óleo ácido oleico (A4-ac), 4% de óleo e 5 lavagens (A5-ac) e 1% de óleo (A6-ac).....	64
Tabela 10 – Centro das Bandas extraídos dos ajustes para as amostras de óxido de cobalto sintetizados com 100% de oleilamina nas temperaturas de: 220 °C (A7-270), 260 °C (A8-260) e 270° C (A9-270).....	65
Tabela 11 – Centro das Bandas extraídos após decomposição em três lorentzianas para as amostras A7-220, A8-260 e A9-270.....	65
Tabela 12 – Centro das Bandas extraídos após decomposição em três lorentzianas na amostra A8-260 nas potencias do laser de 1.2, 2 e 4 mW.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

acac – acetilacetionato

bk – bulk

cm^{-1} – deslocamento Raman

CoO – monóxido de cobalto

Co_3O_4 – Tetraóxido de Tricobalto.

CoOOH – Monóxido de cobalto hidrogenado.

fcc – Cúbico de faces centradas

hcp – Hexagonal compacta

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

LABEX – Laboratório de Extração

LAMOSIC – Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Sistemas

nm – nanômetros

nps – nanopartículas

SERS – Espectroscopia Raman em Superfície Amplificada.

u.a. – unidade arbitrária.

UFPA – Universidade Federal do Pará.

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	14
1.1.1 Objetivo Geral.....	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	16
2.1 O surgimento do Efeito Raman.....	16
2.2 Fundamentos teóricos do Efeito Raman.....	17
2.2.1 Tratamento clássico.....	18
2.2.2 Tratamento quântico.....	20
2.3 Modos Vibracionais e Regras de Seleção.....	25
2.3.1 Modos Vibracionais.....	25
2.3.2 Regras de Seleção.....	26
3. Modos Vibracionais do Óxido de Cobalto.....	29
3.1 Monóxido de Cobalto Cúbico.....	29
3.2 Monóxido de Cobalto Hexagonal	32
3.3 Óxido de Cobalto Cúbico Espinélio.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Processo de extração do óleo de Bacaba.....	36
4.2. Síntese de nanopartículas de Óxido de Cobalto.....	37
4.3. Amostra bulk de Co_3O_4.....	38
4.4. Caracterização por Espectroscopia Raman.....	39
4.5. Ajustes dos Gráficos dos Espectros Raman.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1. Amostra bulk de Co_3O_4 sintetizada por Sol-Gel.....	41
5.2. Amostras sintetizadas com óleo de Bacaba.....	42
5.3. Amostras Sintetizadas com Ácido oleico.....	46
5.4. Amostras Sintetizadas somente com Oleilamina.....	49
5.5. Investigação da Banda 5 dos espectros Raman.....	52
6. CONSIDERAÇÃO FINAIS.....	56
REFERÊNCIAS.....	59
APÊNDICE A.....	64
ANEXO 1.....	66

1. INTRODUÇÃO

As técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas para a caracterização de diversos tipos de materiais. Com relação a investigação das propriedades vibracionais, destacam-se a espectroscopia no infravermelho e a espectroscopia Raman. A técnica espectroscopia no infravermelho é baseada na absorção da luz pela matéria. Já a espectroscopia Raman é caracterizada pelo espalhamento inelástico da luz, conhecido como efeito Raman, no qual a parcela de frequências da luz emergente do material é diferente da luz incidente. Dessa forma, apesar de ambas abstraírem informações vibracionais de um determinado material, cada uma é fundamentada por um fenômeno físico distinto [1,2].

O método espectroscópico baseado no efeito Raman permite analisar a energia vibracional das moléculas, mensurando as energias dos modos normais de oscilação de um meio que, por sua vez, é inerente às interações entre os átomos constituintes [3,4]. Assim, possibilita caracterizar amostras de naturezas desconhecidas em virtude de as vibrações dos átomos ocorrerem em valores específicos de frequência, podendo proporcionar informações químicas, estruturais e eletrônicas, bem como, as alterações composicionais e estruturais do material [5,6]. Além disso, a espectroscopia Raman é eficiente na investigação das propriedades de óxidos metálicos nanoestruturados, visto que, os espectros adquiridos são diretamente relacionados com a simetria da estrutura do cristal, o que fornece informações de possíveis alterações estruturais e químicas decorrentes do processo de formação desses nanomateriais [7,8].

Nesta perspectiva, nanopartículas de óxido de cobalto tem gerado interesse elevado entre os óxidos metálicos nanoestruturados devido ao seu alto grau de aplicação em diversos setores da indústria, tais como baterias recarregáveis, catalizadores, sensores de gás, biomedicina, entre outras [9-12]. Este fator é uma consequência das diferentes propriedades magnéticas, mecânicas, ópticas, químicas e elétricas que as fases cristalográficas do óxido de cobalto exibem quando reduzidas a escala nanométrica [12, 13]. Com relação aos tipos de estrutura cristalina que nanopartículas de óxido de cobalto podem assumir, temos: o monóxido de cobalto (CoO), relatado na fase cúbica ou hexagonal, e o tetraóxido de tricobalto (Co₃O₄), sendo está a fase cúbica espinélio do óxido. Essas fases cristalográficas possuem ênfase em diversas pesquisas que exploram a versatilidade das nanopartículas do óxido de cobalto [14,15].

Portanto, o presente estudo enfatiza a caracterização de nanopartículas de óxido de cobalto através da espectroscopia Raman, as quais foram sintetizadas pelo método decomposição térmica [16-18], com o uso de ácido oleico e óleo de bacaba, ambas em proporções variadas. Com isto, as medidas de Raman em temperatura ambiente das amostras foram utilizadas para investigar a estabilidade, possíveis alterações estruturais e transições de fases incitada pela interação dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e do ácido oleico (estes utilizados como revestimento das nanopartículas de óxido de cobalto). Dessa forma, houve uma investigação sistemática das propriedades das nanopartículas e do seu revestimento, por meio da análise gráfica dos espectros. Os dados foram extraídos utilizando *softwares* computacionais e os ajustes foram analisados em comparação com espectro Raman de uma amostra *bulk* de Co_3O_4 para correlação entre os dados experimentais e teóricos. Assim, este estudo contribui para uma melhor compreensão sobre dos efeitos da utilização de diferentes reagentes no método de síntese, dos processos de interação da luz com a matéria, do arranjo experimental e teórico da espectroscopia Raman.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Investigar e compreender as funcionalidades do óleo de bacaba e ácido oleico em nanopartículas de óxido de cobalto através dos espectros vibracionais em temperatura ambiente via espectroscopia RAMAN.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar e analisar as propriedades das nanopartículas de óxido de cobalto revestidas com ácidos graxos contidos nos óleos de bacaba, ácido oleico e oleilamina, utilizando a espectroscopia Raman em temperatura ambiente.
- Verificar possíveis alterações estruturais e transições de fases incitadas pela interação dos ácidos graxos contidos no óleo de bacaba, ácido oleico e oleilamina utilizados como revestimento das nanopartículas de óxido de cobalto.
- Analisar os espectros Raman em temperatura ambiente para determinar as propriedades vibracionais das nanopartículas de óxido de cobalto revestidas com ácidos graxos contidos no óleo de bacaba, ácido oleico e oleilamina.

- Investigar através dos gráficos da Espectroscopia Raman quais os modos vibracionais ou modos ativos Raman das nanopartículas de óxido de cobalto, assim como identificar a sua fase cristalina.

Para melhor compreensão, essa monografia foi organizada da seguinte forma:

- ❖ No tópico 2 é apresentado a revisão teórica dos fundamentos da espectroscopia Raman, composto por considerações históricas acerca do surgimento do efeito Raman e sua abordagem matemática, expondo os tratamentos da Física clássica e quântica. Ainda neste capítulo, trata-se sobre os modos vibracionais, em conjunto, com o embasamento das Regras de Seleção do efeito Raman aplicada às vibrações moleculares e fônons de rede.
- ❖ No tópico 3 apresenta-se os modos vibracionais das fases de óxido de cobalto CoO-fcc, CoO-hcp e Co₃O₄, ressaltando-se os valores mais comuns para as suas Bandas Raman relatados na literatura.
- ❖ No tópico 4 descreve-se os parâmetros das amostras sintetizadas com óleo de bacaba, ácido oleico e oleilamina, assim como, os métodos e materiais utilizados.
- ❖ No tópico 5 desenvolve-se os resultados e a discussão dos dados experimentais que surgem para o óxido de cobalto, através da atribuição de funções lorentzianas para as bandas identificadas nos espectros Raman, onde elaborou-se uma análise com base nos modos vibracionais das suas fases cristalinas.
- ❖ No tópico 6 aborda-se a conclusão deste estudo com base na análise dos resultados.

Assim, este estudo interpretou os dados através da aplicação dos ajustes das Bandas, pretendendo determinar as propriedades físicas, estabilidade química e outros fatores estruturais que compõem as nanopartículas e o *bulk* de óxido de cobalto.

2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

2.1. O surgimento do Efeito Raman

O fenômeno óptico no qual a parcela de frequências da luz emergente do material é diferente da luz incidente foi previsto teoricamente, com o uso da teoria quântica, pelo físico austríaco Adolf G. S. Smekal, em 1923 [19]. No entanto, apenas no ano de 1928, foi comprovada e explicada de maneira experimental pelo físico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman. Durante uma série de experimentos, com o apoio do físico indiano K. S. Krishnan, Sir Raman confirmava para a sociedade científica um novo fenômeno óptico que interagia com átomos e moléculas, o qual chamou em seu artigo de *a new radiation*¹ [20, 21].

Os físicos indianos utilizaram como método de investigação inicial um feixe de luz solar produzido a partir de um helióstato, concentrado por um telescópio e combinado com uma lente de foco curto, sendo que, a radiação emergente passava por dois filtros de cores diferentes antes de incidir sobre amostras líquidas, gasosas e sólidas transparentes. A partir disso, observaram um evento óptico de natureza atômica e molecular diferente da fluorescência. Em seguida, com o auxílio de um espectrógrafo, analisaram nas amostras o espalhamento da radiação luminosa monocromática proveniente de uma lâmpada de mercúrio [21], verificando uma diferença de frequência entre a radiação da luz que incidiu e a radiação espalhada nos materiais analisados, o que mais tarde definiu como espalhamento inelástico, pois os seus resultados eram distintos do esperado pelo espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh² [22, 23].

Posteriormente, Sir Raman analisou as linhas das frequências expostas nos espectros e percebeu que várias delas representavam frequências da banda de absorção do infravermelho, o que indicava que o espalhamento inelástico estava interagindo com a energia de rotação ou vibração. Além disso, observou durante sua experimentação que, atrelado a esse efeito, linhas espectrais surgiam deslocadas com relação ao seu espectro original e variavam de acordo com o meio espalhador da radiação. Então, concluiu que o surgimento dessas linhas dependia do tipo de ligação química e geometria molecular das amostras. A descoberta desse fenômeno rendeu ao cientista indiano o prêmio Nobel de

¹ Tradução livre: Uma nova radiação.

² O espalhamento Rayleigh infere que a frequência da radiação espalhada e incidente são iguais. Este espalhamento explica o porquê do azul do céu e o vermelho do pôr-do-sol.

Física em 1930 [24]. Logo, em sua homenagem, este processo caracterizado como espalhamento inelástico de luz monocromática passou a ser conhecido como espalhamento ou efeito Raman [25-27].

Convencionalmente, a técnica era empregada com uso da radiação de arcos de mercúrio como fonte de excitação e uma das suas dificuldades iniciais estava relacionada com a sensibilidade, devido ao sinal de baixa intensidade proveniente do efeito Raman [28]. Um dos parâmetros qualitativos observáveis que influenciava na intensidade do sinal dos espectros vibracionais de Raman estava associada a radiação incidente, que devia possuir uma frequência muito bem definida. Dessa maneira, a contribuição do físico brasileiro Sérgio Porto, em 1962, foi fundamental para a otimização da técnica ao introduzir radiação *lasers* como fonte de excitação [29, 30]. Assim, a técnica foi aprimorada à medida que o avanço tecnológico proporcionou equipamentos e acessórios mais sofisticados, ampliando seu uso através do efeito Raman ressonante, utilizado para obter informações sobre a estrutura eletrônica [31], e o efeito Raman com amplificação de superfície (do inglês, SERS), usualmente empregada na caracterização de transformações químicas que ocorrem na superfície dos materiais [32].

Nessa perspectiva, fundamentada nesse efeito, a espectroscopia Raman proporciona informações da estrutura interna de moléculas e cristais, com base no estudo detalhado das energias dos modos normais de oscilação de um meio, ou seja, depende intrinsecamente das vibrações que ocorrerem em valores específico de frequência em ação das interações atômicas, permitindo que seja implementada em gases, líquidos e sólidos.

2.2. Fundamentos teóricos do Efeito Raman.

A interação entre a matéria e a radiação eletromagnética presente na espectroscopia Raman pode ser descrita na mecânica clássica. Entretanto, para a melhor compreensão das vibrações moleculares é preciso também utilizar a teoria da mecânica quântica. Portanto, a interpretação das propriedades físicas dessa técnica pode ser associada a métodos clássicos ou quânticos, ambas essenciais para elucidar o comportamento das frequências vibracionais [33].

2.2.1. Tratamento clássico.

Ondas eletromagnéticas introduzem um campo elétrico oscilante \vec{E} interagente com as moléculas da amostra quando submetida ao feixe do laser. Diante disto, assumindo o espalhamento molecular como consequência de uma coleção de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples, ocasiona-se uma aproximação clássica para o efeito Raman [4, 26, 33]. Neste processo de incidência, a eq. (1) representa o campo do elétrico \vec{E} variando com o tempo t , onde \vec{E}_0 é a amplitude da onda e ν_0 é a frequência do laser.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1)$$

A interação do campo elétrico com a nuvem eletrônica do material impõe um deslocamento nos íons constituintes. Dessa forma, a massa eletrônica é deslocada com relação ao seu núcleo, induzindo um momento de dipolo com sobreposição de frequências que atinge diretamente a suscetibilidade elétrica e, por consequência, a polarização do material. Com isto, a eq. (2) retrata o vetor do momento de dipolo induzido \vec{P}_{in} da molécula proporcional ao vetor de campo elétrico incidente \vec{E} . Neste caso, como efeito direto dessa interação, a polarizabilidade da molécula α é tratado como constate de proporcionalidade.

$$\vec{P}_{in} = \alpha\vec{E} = \alpha\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

A polarizabilidade α determina a propensão com que a molécula pode ser deslocada. Em geral, a dependência desse movimento molecular está associada a coordenada de um modo normal de vibração do material devido à frequência de vibração gerada pelo momento de dipolo induzido. Sendo assim, a eq. (3) reproduz a coordenada normal de vibração \vec{q} em influência da frequência de vibração ν_ν , onde \vec{q}_0 é amplitude de vibração, a separação internuclear máxima relativa à posição de equilíbrio.

$$\vec{q} = \vec{q}_0 \cos(2\pi\nu_\nu t) \quad (3)$$

Com relação ao sistema de espalhamento da radiação, na teoria clássica a molécula tem liberdade para vibrar, porém não para rotacionar. Dessa forma, ela permanece em posição de equilíbrio e a vibração do núcleo age em torno dessa condição. Assim, para pequenas amplitudes de vibração, a polarizabilidade α pode ser expandida em série de

Taylor da coordenada \vec{q} em torno da posição de equilíbrio. Essa expansão pode ser escrita como

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q} + \dots \quad (4)$$

Logo, devido a pequena variação da coordenada \vec{q} podemos desprezar os termos de segunda ordem da expansão. A partir disto, ao utilizarmos a eq. (2) introduzindo a eq. (3) e eq. (4), teremos uma nova representação para o momento de dipolo induzido \vec{P}_{in} , este processo é apresentado pela eq. (5).

$$\begin{aligned} \vec{P}_{in} &= \vec{\alpha} \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \approx \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q} E_0 \cos(\omega_0 t) \\ &\approx \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_v t) \end{aligned} \quad (5)$$

Onde foi considerado que $2\pi\nu_0$ é a frequência da radiação eletromagnética incidente (representada por ω_0) e $2\pi\nu_v$ é a frequência angular do feixe espalhado (representada por ω_v). Por fim, utilizando a relação trigonométrica $\cos(a) \cos(b) = \left(\frac{1}{2} \right) [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$, podemos reescrever a eq. (5) como:

$$\vec{P}_{in} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{(I)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{E}_0 \vec{q}_0 \times \{ \cos[(\omega_0 + \omega_v)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_v)t] \}}_{\text{(II)}} \quad (6)$$

A eq. 6 apresenta a compreensão clássica do comportamento do espalhamento da luz pela matéria. O seu primeiro termo (I) depende apenas da frequência ω_0 , implicando que o espalhamento ocorre apenas com a frequência da radiação eletromagnética incidente e não há interação com os modos normais de vibração. Assim, este efeito representa o espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. O segundo termo (II) da eq. 6 revela que, se a variação da polarizabilidade $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0$ for diferente de zero, gera-se um espalhamento em que a frequência da radiação incidente é diferente da frequência de espalhamento. Tal efeito caracteriza o espalhamento inelástico ou espalhamento Raman, onde $(\omega_0 + \omega_v)$ representa o espalhamento Raman anti-Stokes e $(\omega_0 - \omega_v)$ é atribuído ao espalhamento Raman Stokes. Esta denominação refere-se a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852 [21]. A lei de Stokes da

fluorescência determina que a radiação fluorescente sempre ocorre em frequências menores do que aquela da radiação incidente [26]. O tratamento clássico do efeito Raman está relacionado tanto a moléculas heteronucleares (formada por átomos diferentes) como homonucleares (formada por átomos iguais), pois em ambas as situações ocorrem a variação de polarizabilidade, enfatizando que esta é a condição necessária para que ocorra o espalhamento inelástico [4].

Na espectroscopia Raman, o espectro adquirido mostra em seu eixo das abscissas a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada ($\tilde{\nu}$), chamado de deslocamento Raman. De modo que, $\tilde{\nu}$ é proporcional a frequência da radiação que é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ). Para radiação eletromagnética, o número de onda pode ser definido como:

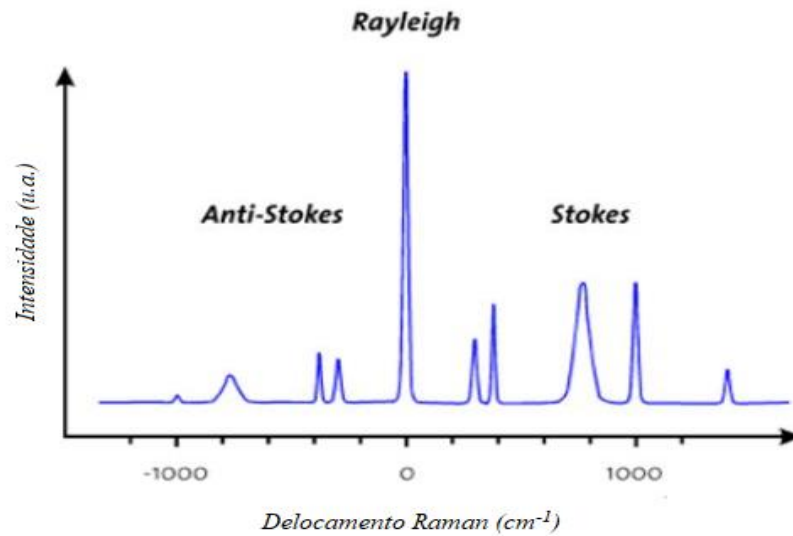
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (7)$$

Sendo assim, atribuindo a unidade de centímetro (cm) para o comprimento de onda λ , por consequência, o número de onda ou deslocamento Raman $\tilde{\nu}$ é dado pela unidade do inverso do centímetro (cm^{-1}).

No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidade arbitrária (u.a.) dependente de parâmetros experimentais. Além disso, há uma relação simétrica para o espalhamento, onde a contribuição das linhas Stokes é um deslocamento do lado positivo e as linhas anti-Stokes é o deslocamento do lado negativo, tendo como ponto de separação a linha proveniente do espalhamento Rayleigh.

Na interpretação clássica, as linhas Stokes e anti-Stokes deveriam possuir a mesma intensidade. No entanto, experimentalmente a espectroscopia relata linhas Raman Stokes em maior intensidade, como mostra a Fig. 1. Para explicitar este comportamento é necessário recorrer a interpretação quântica para o efeito Raman.

Figura 1: Gráfico do espalhamento na matéria, onde se ilustram as intensidades das Bandas Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.



Fonte: Retirado da referência [25].

2.2.2. Tratamento quântico.

Quando o feixe de luz monocromático incide sobre um determinado material, a maior parte dos fótons incidentes que o atingem, atravessam e apenas uma pequena fração é espalhada. Com relação a detecção dessa radiação espalhada, a parcela com maior intensidade possui a mesma frequência do feixe incidente, correspondendo ao espalhamento elástico ou Rayleigh. Todavia, outra parcela de menor intensidade revela frequência diferente do feixe incidente, proveniente do espalhamento inelástico ou Raman [2,4].

Neste processo inelástico, o fóton incidente com energia $h\nu_0$ (h é a constante de Planck) leva a molécula transitoriamente a um nível de energia vibracional (ou rotacional) virtual, isto é, um estado energético muito alto e não estável, como a molécula está em um nível não permitido, ela abandona rapidamente este nível virtual e passa para um dos níveis de energia permitidos, retornando para o estado vibracional fundamental ou excitado, liberando um fóton espalhado com energia $h\nu_e$, onde o número de onda no qual é liberado este fóton dependerá das transições vibracionais permitidas à molécula. Assim, com base na conservação de energia para colisão inelástica, a eq. 8 retrata que a diferença entre a energia do fóton incidente $h\nu_0$ e o fóton espalhado $h\nu_e$ é igual a energia vibracional E_V [26, 27].

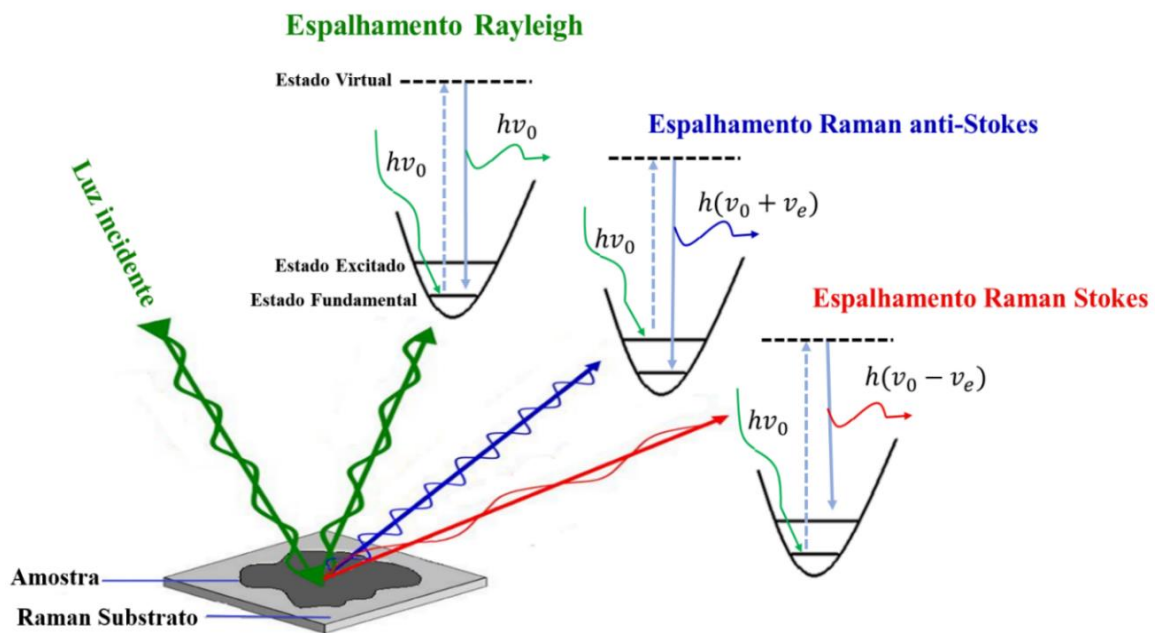
$$h\nu_0 - h\nu_e = \pm E_V \quad (8)$$

O sinal da energia vibracional ($\pm E_V$) caracteriza o efeito Raman anti-Stokes ou Stokes, gerado devido as diferentes manifestações da energia do fóton espalhado ($h\nu_e$) na colisão inelástica fóton-molécula, de forma que:

- Para o fenômeno Raman Stokes: A molécula ganha energia da radiação incidente, ou seja, o fóton que incide de energia $h\nu_0$ interage com molécula no seu estado fundamental, a mesma é elevada ao estado virtual, posteriormente, decai para um estado excitado, liberando um fóton espalhado com energia $h\nu_e$ menor do que o fóton incidente. Então, como resultado da eq. 8, a energia vibracional é positiva ($E_V > 0$) e a frequência vibracional é menor que a do fóton incidente $h(\nu_0 - \nu_e)$.
- Para o fenômeno Raman anti-Stokes: A molécula perde energia para radiação incidente, ou seja, o fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula no seu estado excitado. Na colisão inelástica, a molécula atingida transita para o estado virtual e em seguida, decai para o estado fundamental. Neste processo, a perda de energia é compensada pela emissão de um fóton espalhado de energia $h\nu_e$ superior àquela do fóton incidente. Logo, a eq. 8 resulta em uma energia vibracional negativa ($E_V < 0$), onde a frequência vibracional é maior que o fóton incidente $h(\nu_0 + \nu_e)$.

Cabe enfatizar que para o espalhamento Rayleigh, a molécula sofre uma colisão elástica fóton-molécula, de maneira que, o fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula no seu estado fundamental e está salta para o estado virtual e decai novamente ao estado fundamental, emitindo um fóton espalhado com a mesma energia do fóton incidente. Para esse efeito, a eq. 8 resultará em uma energia vibracional nula ($E_V = 0$). A fig. 2 representa o esquema de espalhamento na matéria com base no tratamento quântico.

Figura 2: Diagrama energético esquemático do espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.



Fonte: Autoria própria.

Para a interpretação quântica, a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann impõe que para temperaturas medianas a maioria das moléculas se encontram no seu estado fundamental. Por consequência, as linhas espectrais do efeito Stokes apresentam-se com maior intensidade que as linhas *Anti-Stokes*, sendo que essa última se origina do estado excitado, com menor população (conforme a fig. 1). Em razão disto, os espectros Raman para temperatura ambiente estão relacionados ao efeito Raman Stokes, pois descrevem com melhor eficiência a intensidade do espalhamento inelástico no material [4,12].

Além dos processos de espalhamento de luz originado por vibrações moleculares, o que diz respeito às relações quânticas do efeito Raman em amostras cristalinas, ocorrem também a contribuição dos fônons de rede, isto é, vibrações quantizadas da rede cristalina de um sólido, devendo-se em fônons ópticos e acústicos [34]. No entanto, o espalhamento Raman consiste somente de fônons ópticos, onde a quantidade destes participando do processo caracteriza a ordem do espalhamento. Sendo assim, no espalhamento Raman de primeira ordem somente um fônon óptico se envolve no processo, onde os efeitos Raman Stokes e anti-Stokes podem ser descritos através de três transições eletrônicas, atrelado a criação ou aniquilação de um fônon óptico [35].

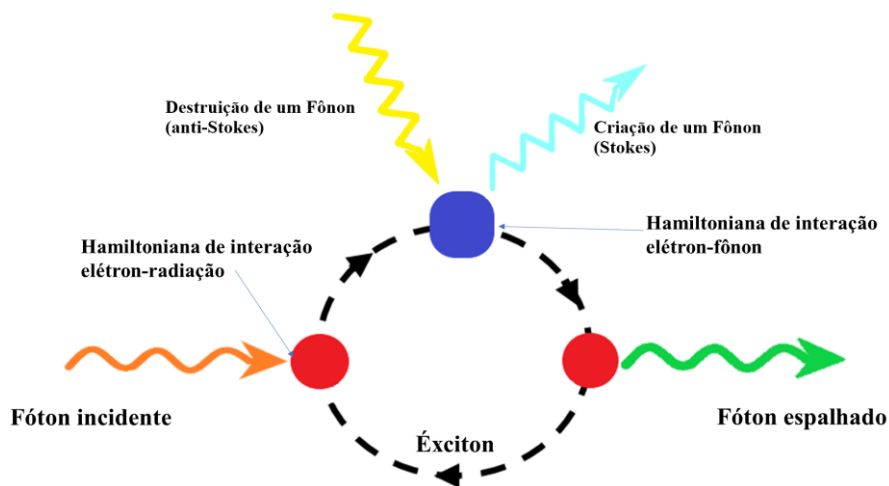
A primeira transição eletrônica ocorre para um estado elétron-buraco intermediário, ou seja, a criação de um éxciton devido a aniquilação do fóton incidente, este último com energia $\hbar\omega_i$ e momento $\hbar\vec{k}_i$. Em geral, os fótons acoplam-se com os elétrons através da Hamiltoniana de interação elétron-radiação; a segunda transição é para outro estado

elétron-buraco mediante a criação ou aniquilação de um fônon de energia $\hbar\omega_0$ e momento $\hbar\vec{q}$. Nesse processo, a criação de um fônon gera o efeito Raman Stokes e a destruição de um fônon produz o efeito Raman anti-stokes. Quanticamente, a interação da radiação incidente no espalhamento Raman realiza-se, indiretamente, por meio do acoplamento não linear da Hamiltoniana de interação de elétrons-fônons. A terceira transição eletrônica é para o estado fundamental, onde acontece a recombinação do par elétron-buraco com criação de um fóton espalhado de energia $\hbar\omega_e$ e momento $\hbar\vec{k}_e$ [36]. A fig. 3 representa a descrição desses processos adaptando os digramas de Feynman para o espalhamento Raman de primeira ordem.

O efeito Raman originado das interações dos fótons da luz incidente com os fônons de rede implica que, além da conservação da energia, deve haver a conservação do momento. Com base nisso, a eq. 9 descreve a interpretação das leis de conservação de energia e momento para o efeito Raman devido as transições eletrônicas permitidas no processo de primeira ordem [35,36].

$$\begin{aligned}\hbar\omega_i &= \hbar\omega_e \pm \hbar\omega_0 \\ \hbar\vec{k}_i &= \hbar\vec{k}_e \pm \hbar\vec{q}\end{aligned}\tag{9}$$

Figura 3: Diagrama esquemático do Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes de primeira ordem.



Fonte: Adaptação da referência [38]

Na eq. 9 o sinal positivo indica um espalhamento anti-Stokes e o negativo, Stokes. Em que, ω_i corresponde a frequência do fóton incidente, ω_e a do fóton espalhado e ω_0 do

fônon óptico, onde \vec{k}_i e \vec{k}_e representam o vetor de onda do fóton incidente e espalhado, respectivamente, sendo \vec{q} o vetor de onda do fônon óptico.

Considerando as frequências de incidência e espalhamento situadas no espectro eletromagnético da região do visível, o espalhamento máximo (retroespalhamento) do vetor de onda de um fônon óptico normalizado $|\vec{q}|$ é da ordem de 10^5 cm^{-1} . Enquanto, o módulo do maior vetor dentro da primeira zona de Brillouin (ZB) é igual a π/a_0 , sendo a_0 o parâmetro de rede da célula unitária, e possui ordem de 10^8 cm^{-1} . Esta diferença de três ordens de grandeza, com relação a magnitude de $|\vec{q}|$, indica que os vetores k_i e k_e possuem valores próximos e bem menores que os fônons permitidos na primeira ZB. Dessa forma, para espectroscopia Raman em cristais ideais, somente fônons óticos criados ou aniquilados em torno do centro da zona de Brillouin ($\vec{q} \approx 0$) contribuem para o processo de espalhamento de primeira ordem [37, 38].

No espalhamento Raman de segunda ordem, as expressões para conservação de energia e momento da eq. 8 são reescritas na forma da eq. 10 levando em consideração a contribuição de dois fônons óticos [35].

$$\begin{aligned}\hbar\omega_i &= \hbar\omega_e \pm (\hbar\omega_{01} \pm \hbar\omega_{02}) \\ \hbar\vec{k}_i &= \hbar\vec{k}_e \pm (\hbar\vec{q}_1 \pm \hbar\vec{q}_2)\end{aligned}\tag{10}$$

Ao contrário do espalhamento de primeira ordem, os vetores de onda dos fônons \vec{q}_1 e \vec{q}_2 podem ter magnitude por toda zona de Brillouin, ou seja, os vetores de onda da luz incidente e espalhada \vec{k}_i e \vec{k}_e assumem valores maiores, assim, a participação de dois fônons ocorre em um número maior de estruturas e singularidades. Porém, a intensidade do sinal inelástico é menor, sendo necessário incrementar recursos, tais como a técnica de Raman Ressonante e SERS. Portanto, com a existência da periodicidade da rede, bem como, relações de simetria do material, surgem restrições intrínsecas para a conservação do momento, onde essa propriedade reforça a espectroscopia Raman como uma técnica apropriada no estudo de nanopartículas cristalinas, pois a quebra de periodicidade e simetria podem ser verificadas nos espectros vibracionais adquiridos [26,38].

2.3. Modos Vibracionais e Regras de Seleção.

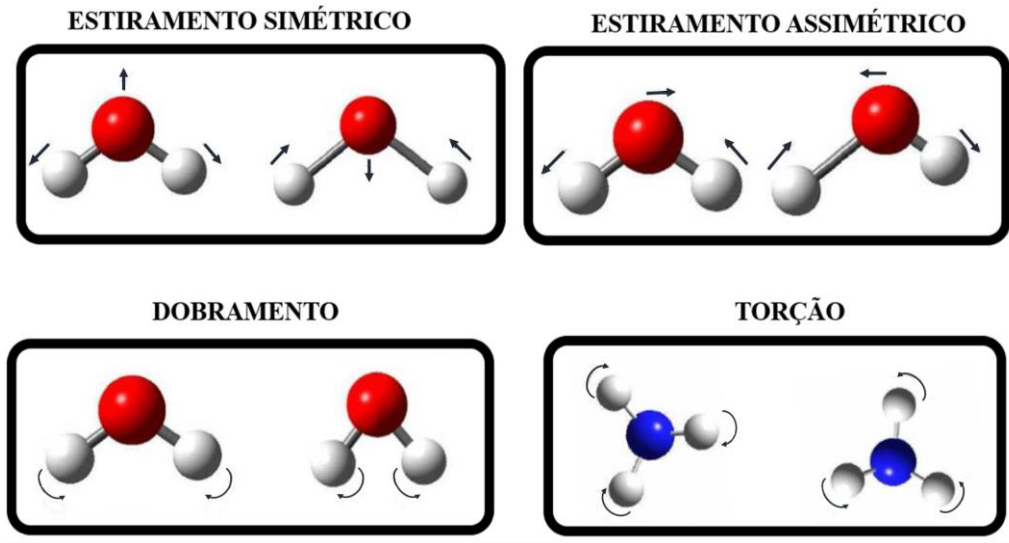
2.3.1. Modos Vibracionais.

O estudo das vibrações moleculares pode ser analisado através da analogia entre o sistema massa-mola do oscilador harmônico e uma estrutura molecular, onde massas pontuais representam os núcleos atômicos, consideradas desprezíveis, sendo ligadas por molas equivalentes às ligações químicas. Desse modo, esse sistema vibracional definido em função das suas coordenadas internas caracteriza os deslocamentos das ligações intramoleculares. Além disso, as coordenadas internas descrevem a configuração das moléculas independentemente de sua posição no espaço e facilitam a representação dos campos de força moleculares [25].

No geral, cada átomo de uma molécula poliatômica representada através de suas coordenadas internas é livre para se movimentar nas direções x , y e z . Logo, para um número de N átomos haverá $3N$ graus de liberdade. Contudo, além dos graus de liberdade destinados aos movimentos vibracionais, existem 3 graus relacionados aos movimentos translacionais e mais 3 devido a movimentos rotacionais em moléculas não lineares. Considerando apenas as ações das vibrações da molécula haverá $3N - 6$ modos vibracionais fundamentais. Em moléculas lineares, os núcleos definidos como pontuais não exibem rotação em seu eixo, apresentando apenas 2 graus de liberdade rotacionais, ou seja, nesse tipo de arranjo tem-se $3N - 5$ modos vibracionais, de forma que, no espalhamento de luz, esses modos vibracionais apresentam um comprimento de onda diferente, ou seja, frequências específicas para cada molécula, resultando em um espectro único e característico [4,21]. Assim, a fig. 4 apresenta alguns modos vibracionais em função das suas coordenadas internas.

Contudo, não necessariamente todos os modos vibracionais de uma molécula podem ser relatados pela espectroscopia baseada no efeito Raman para que ocorra este tipo de espalhamento, deve haver a variação do momento de dipolo induzido da molécula segundo à ação do campo elétrico da luz incidente, isto é, uma alteração na sua polarizabilidade. Em vista disso, os modos vibracionais que respeitam essa condição são caracterizados como modos ativos no Raman. Portanto, as regras de seleção permitem prever se o efeito Raman para um determinado modo vibracional é permitido [27,34].

Figura 4: Exemplos de modos vibracionais em função das suas coordenadas internas.



Fonte: Adaptação da referência [38].

2.3.2. Regras de Seleção.

Conforme a abordagem quântica do choque inelástico fóton-molécula, após a interação, o fóton passa a ter uma nova energia que pode ser maior ou menor que a energia incidente, este processo ocorre devido a perturbação dos níveis de energia, gerando transições para níveis intermediários e, posteriormente, para estados excitados. Nesse momento, as regras de seleção estão atreladas ao momento de dipolo induzido durante a transição dos níveis de energia [4,28]. Vale salientar que para o evento unidimensional, no qual o vetor do momento de dipolo induzido \vec{P}_{in} e o campo elétrico \vec{E} da radiação incidente estão na mesma direção, a polarizabilidade α pode ser tratada como escalar, caso contrário, a mesma é composta por um tensor $\vec{\alpha}$ [36]. Com isto, o momento de dipolo induzido durante a transição de estado m e n pode escrito como:

$$\vec{P}_{mn} = \vec{E}(\alpha_{ij})_{mn} \quad (11)$$

Onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ são componentes do tensor de polarizabilidade $\vec{\alpha}$. No caso tridimensional, onde i e j são x y e z , a relação entre os componentes do momento de dipolo induzido e os componentes do campo elétrico pode ser expressados da forma:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (12)$$

Para o efeito Raman, as derivadas dos componentes do tensor polarizabilidade α'_{ij} , em relação a um determinado modo vibracional, constituem um tensor simétrico, conhecido como tensor Raman (\vec{R}) [4,37], que relaciona os vetores \vec{P}_{mn} e \vec{E} , isto é:

$$\begin{aligned}\alpha'_{xy} &= \alpha'_{yx}, \\ \alpha'_{xz} &= \alpha'_{zx}, \\ \alpha'_{yz} &= \alpha'_{zy}.\end{aligned}\tag{13}$$

Assim, a transição entre dois estados vibracionais m e n , determinados pelas funções de onda ψ_m e ψ_n , devem considerar os componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$ que, conforme a mecânica quântica para regra de seleção do espalhamento Raman [4], a polarizabilidade pode ser definida como:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau\tag{14}$$

De modo que, para haver atividade no Raman, ao menos uma das componentes das 6 integrais fornecidas pela eq. 14 deve ser diferente de zero [4,26,27]. Além disso, ao se realizar uma expansão em série de Taylor (conforme a eq. 4), a eq. 14 é reescrita:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau\tag{15}$$

No espalhamento Raman, os estados vibracionais m e n são distintos para os efeitos Stokes e anti-Stokes, onde pela condição de ortogonalidade entre as funções de onda ψ_m e ψ_n , a integral do primeiro termo da eq. 15 é nula, inferindo que o segundo termo desta equação deve ser diferente de zero. Para isto, ela deve satisfazer as seguintes condições:

- I. Para que a derivada $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0$ seja diferente de zero, deve haver variação na polarização com a mínima vibração em torno da posição de equilíbrio, sujeito qualquer um dos componentes do tensor de polarizabilidade.
- II. Para que a integral $\int \psi_m q \psi_n d\tau$ seja diferente de zero, sendo q uma função ímpar, o produto entre as funções de onda ψ_m e ψ_n deve ser ímpar, pois o resultado do produto do integrando deve necessariamente ser uma função par. Esta propriedade permite estabelecer a regra de seleção do oscilador harmônico, $\Delta n = \pm 1$. Onde o sinal de positivo corresponde ao tipo de transição Stokes e o negativo caracteriza o efeito anti-Stokes.

Com relação ao espalhamento inelástico em um analito cristalino, os modos vibracionais representam excitações dos fônons de rede. Portanto, as regras de seleção tornam-se essenciais para definir quais fônons ópticos serão ativos para o espalhamento Raman e as possíveis transições de energia que estão envolvidas no processo de acordo com a simetria do material [34,38].

Na incidência do feixe de radiação, a intensidade Raman da luz espalhada é proporcional ao quadrado do momento do dipolo induzido \vec{P}_{in} e depende da polarização da luz espalhada \vec{e}_e na forma $|\vec{P}_{in} \cdot \vec{e}_e|^2$ [4,38]. Então, para o espalhamento de primeira ordem, na condição em $\vec{q} \approx 0$, a intensidade da luz espalhada pode ser definida:

$$I \propto \left| \vec{e}_e \cdot \left(\frac{d\vec{\alpha}}{d\vec{q}} \right) \vec{q} \cdot \vec{e}_i \right|_{q_0}^2 \quad (16)$$

De modo que, \vec{e}_i representa o vetor de polarização incidência e \vec{e}_e o vetor de polarização da luz espalhada, ambos os vetores são definidos pela simetria do sistema, sendo o termo $\left(\frac{d\vec{\alpha}}{d\vec{q}} \right) \vec{q}$ o tensor de polarizabilidade ou tensor Raman \vec{R} apropriado para o espalhamento de primeira ordem [25,28]. Assim, se o versor paralelo à direção do deslocamento atômico for definido como $\hat{Q} = \left(\frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} \right)$, pode-se descrever o tensor Raman \vec{R} como:

$$\vec{R} = \left(\frac{d\vec{\alpha}}{d\hat{Q}} \right) \hat{Q}$$

Dessa forma, a intensidade da luz na eq. 16 é reescrita na forma:

$$I \propto |\hat{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_e|^2 \quad (17)$$

Nessa perspectiva, o tensor \vec{R} é caracterizado como um tensor simétrico que analisa quais possíveis modos vibracionais são ativos de acordo com as polarizações da luz incidente e espalhada [38]. Sendo assim, além da conservação do vetor de onda e energia, deve ser respeitada a condição:

$$\vec{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_e \neq 0 \quad (18)$$

De acordo com a eq. 16, a simetria do cristal determina as componentes do tensor Raman que, conseqüentemente, indica os modos vibracionais (fônons) Raman ativo, onde as regras de seleção são dependentes da geometria de espalhamento em termos das

polarizações da luz incidente e espalhada, em razão das vibrações polares estarem sujeitas a alteração do momento de dipolo, apresentando frequências dos fônons longitudinais (LO) e transversais (TO) diferentes [26,28]. Assim, o espalhamento Raman pode tanto determinar as frequências vibracionais quanto a simetria dos fônons do centro da zona de Brillouin. Basicamente, a quantidade de fônons identificados nas linhas espectrais de Raman é proporcional a simetria da rede do analito, sendo) que cada material pode ser caracterizado por um número finito de vibrações de fônons ópticos determinadas pelo grupo espacial da célula cristalina, onde as linhas correspondem a um conjunto de frequências específicas intrínseco de cada material [4,32,39].

3. Modos Vibracionais do Óxido de Cobalto.

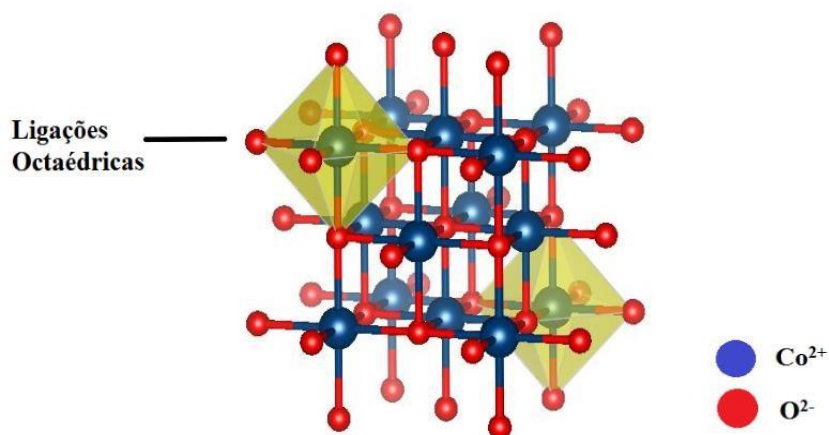
A espectroscopia Raman é uma técnica que caracteriza os modos vibracionais de acordo com a estrutura que o material pode apresentar. Dessa forma, é importante o estudo detalhado das principais fases cristalinas do analito com ênfase nas suas propriedades vibracionais. Com relação as fases do óxido de cobalto, o monóxido de cobalto (CoO) pode cristalizar na fase cúbica ou hexagonal, e o tetraóxido de tricobalto (Co₃O₄) é encontrado na fase cúbica espinélio. Portanto, os modos vibracionais ativos no Raman podem ser definidos teoricamente para cada uma dessas fases do óxido de cobalto dependendo de qual grupo espacial estejam inseridos.

3.1. Monóxido de Cobalto Cúbico.

O monóxido de cobalto (CoO) é relatado na fase cúbica de faces centradas (fcc), pertencente ao grupo espacial *Fm-3m* (225) sua estrutura cristalina é conhecida como *rocksalt* e possui parâmetro de rede de *a* igual a 4,263 Å. A célula unitária dessa estrutura possui os íons de cobalto (Co²⁺) no sítio *4a* (notação de Wyckoff³) coordenados octaedricamente com seis íons de oxigênio (O²⁻) com sítio na posição *4b* [39], de acordo com a fig. 5.

³ A notação de Wyckoff é uma forma de representar a posição de qualquer átomo em uma célula unitária. De modo que, o cristal com átomos representados nesta notação terá também átomos nas posições simetricamente equivalentes obtidas pela aplicação de uma operação de simetria.

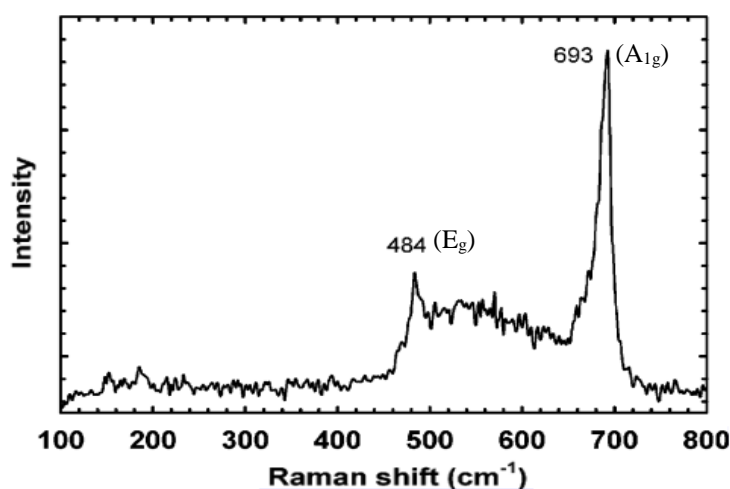
Figura 5: Célula unitária da estrutura cristalina do CoO-fcc.



Fonte: Arquivo Pessoal.

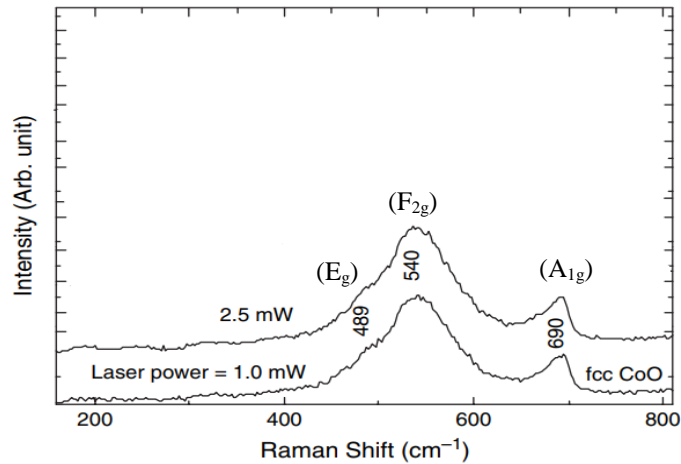
A estrutura do CoO-fcc quando livres de defeitos não apresenta modos ativos no Raman [40]. Esse material próximo a temperatura ambiente exibe modos vibracionais proibidos para regras de seleção do efeito Raman devido à sua simetria restringir o espalhamento de um fônon óptico que cumpra com as condições específicas do espalhamento Raman de primeira ordem. Entretanto, alguns autores relatam a existência de no mínimo duas bandas próximas das posições 484 e 691 cm^{-1} para essa fase cúbica do óxido de cobalto referentes aos modos vibracionais E_g e A_{1g} , respectivamente, de acordo com fig. 6. Além do mais, também descrevem o surgimento do modo vibracional F_{2g} , representando uma banda na região de 540 cm^{-1} , com mostra a Fig. 7 [41, 42].

Figura 6: Espectros Raman do CoO-fcc evidenciando os modos ativos E_g e A_{1g} .



Fonte: Retirado de Gallant et al [41].

Figura 7: Espectros Raman do CoO-fcc ressaltando os modos ativos E_g , A_{1g} e F_{2g}



Fonte: Adaptado de Ravindra et al [42].

O surgimento de modos ativos no Raman pode ser consequência do espalhamento Raman de segunda ordem, onde a participação de dois fônons ópticos produz o efeito inelástico necessário nesse tipo de estrutura [43]. Outra abordagem é o alargamento do espalhamento Raman de primeira ordem devido a vacância do cobalto ou defeitos estruturais da amostra que podem ser, eventualmente, comuns na escala nanométrica [40,41]. Este último fator é o mais coerente, pois o espalhamento de segunda ordem possui intensidade relativamente baixa, sendo difícil sua visualização em espectros de Raman sem o auxílio da técnica complementar de intensificação SERS ou Raman Ressonante. Além disso, a literatura relata que materiais reduzidos a escala nanométrica comumente possuem defeitos que geram a quebra de periodicidade, possibilitando o aparecimento de modos Raman proibidos em cristais ideais. Teoricamente, surgimento dos modos vibracionais E_g , A_{1g} e F_{2g} estão associados a presença de um átomo no sítio $24e$ [44]. A tabela 1 simplifica as informações dos modos vibracionais do CoO na fase cúbica.

Tabela 1: Relação dos modos ativos Raman do óxido de cobalto na fase cúbica.

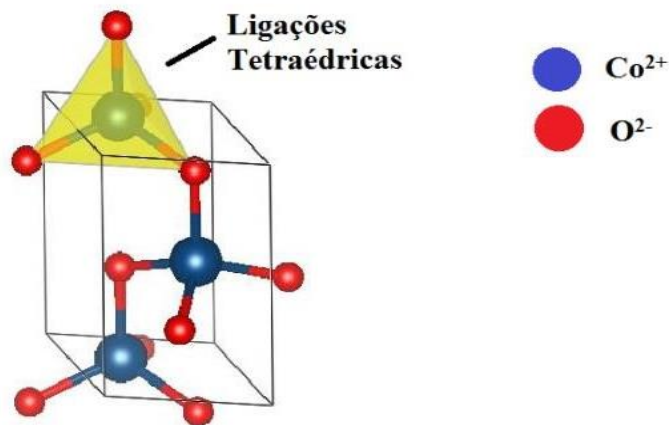
Distribuição dos modos vibracionais do CoO-fcc			
Livres de Defeitos			
Átomos	Sítios	Simetria	Modos ativos Raman
Co^{2+}	4a	Fm-3m	Não possui
O^{2-}	4b		Não possui
Com possíveis Defeitos			
O^{2-} ou Co^{2+}	24e	Fm-3m	$A_{1g} + E_g + F_{2g}$

Fonte: Retirado de KROUMOVA et al [44].

3.2. Monóxido de Cobalto Hexagonal.

O monóxido de cobalto (CoO) na fase hexagonal compacta ou *hexagonal close-packed* (hcp), está inserido no grupo espacial $P63-mc$ (186). Sua estrutura cristalina pode ser chamada de *wurtzite*, onde a célula unitária hexagonal possui dois parâmetros de rede a igual a 3.244Å e c equivalente a 5.203Å . Com relação a sua célula unitária, a mesma possui os íons de cobalto (Co^{2+}) no sítio $2b$ coordenados tetraedricamente com quatro íons de oxigênio (O^{2-}) com sítio na posição $2b$ [45], (como mostra a fig. 8). Teoricamente, o CoO-hcp pode apresentar na simetria dos fônons óticos no centro da zona o modo ativo não polarizado E_2 , os modos ativos polarizados A_1 (fônion LO) e E_1 (fônion LO + TO). De maneira que, as bandas nas posições $447, 565$ e 663 cm^{-1} são relacionadas a esses modos vibracionais, conforme a Fig. 9 [41, 46]. A tabela 2 descreve os modos vibracionais do CoO-hcp de acordo com a sua simetria.

Figura 8: Célula unitária da estrutura cristalina do CoO-hcp.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 2: Relação dos modos ativos Raman do óxido de cobalto na fase hexagonal.

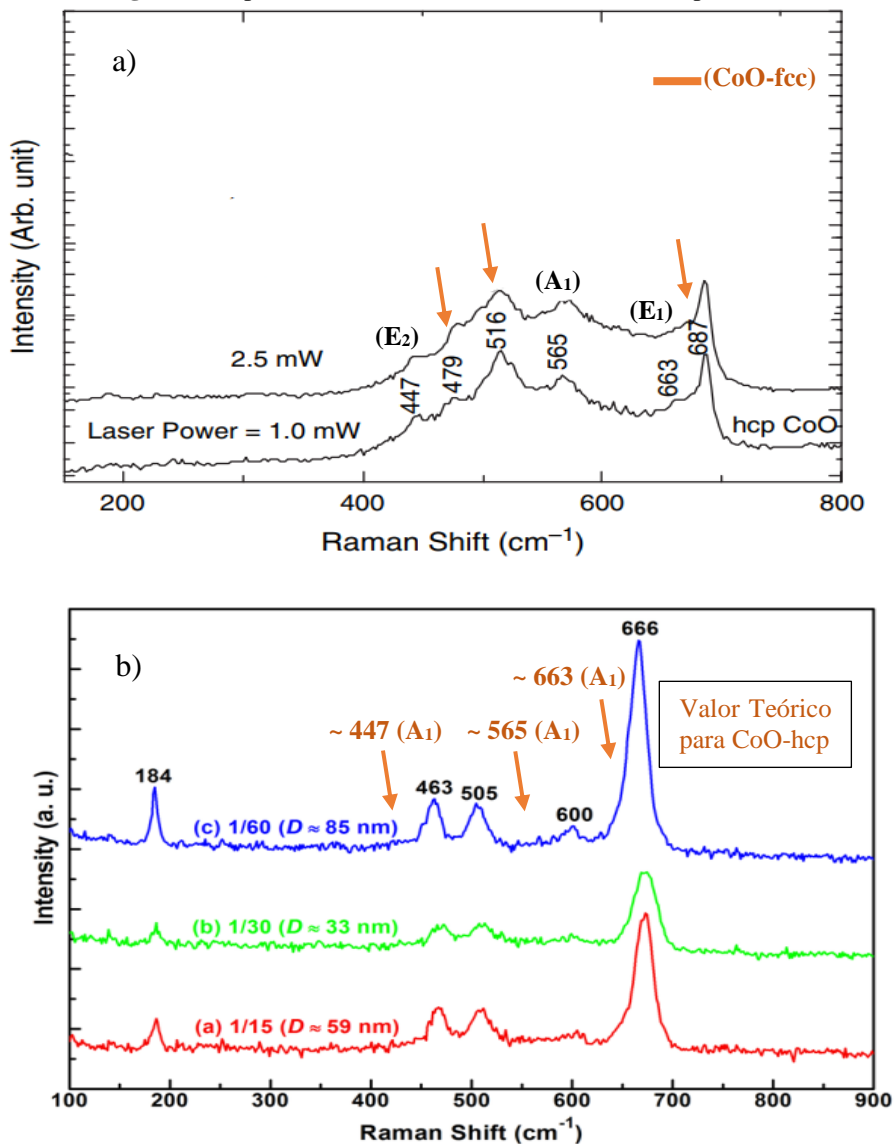
Distribuição dos modos vibracionais do CoO (Hcp)			
Átomos	Sítios	Simetria	Modos ativos Raman
Co^{2+}	$2b$	$P63mc$	$A_1 + E_2 + E_1$
O^{2-}			

Fonte: Retirado de KROUMOVA et al [44].

Ressalta-se que, há uma escassez na literatura sobre a investigação do espectro Raman do CoO hexagonal, pois a sua instabilidade estrutural gera dificuldades no processo de

caracterização de nanomateriais com essa fase do óxido de cobalto por meio da espectroscopia Raman. Durante as medidas, o CoO-hcp transita facilmente para fases mais estáveis do óxido de cobalto, geralmente para o CoO-fcc, o que torna difícil a aquisição do espectro da estrutura hexagonal compacta sem sobreposição das bandas de outras fases do óxido de cobalto, como exemplifica a Fig. 9-a. Isto ocasiona uma imprecisão quanto a frequência dos modos vibracionais dessa fase do óxido [15,16]. Em vista disso, há espectros que associam a fase hexagonal há cinco bandas nas posições 184, 463, 505, 600 e 666 cm^{-1} que entram em desacordo com a teoria dos modos ativos para a estrutura (como mostra a fig. 9. b) [46]. Dessa forma, ao comparamos a fig. 9. a) com a fig. 9. b), nota-se uma divergência relevante a respeito do valor real das bandas do CoO-hcp.

Figura 9: Espectros Raman das referências do CoO-hcp.

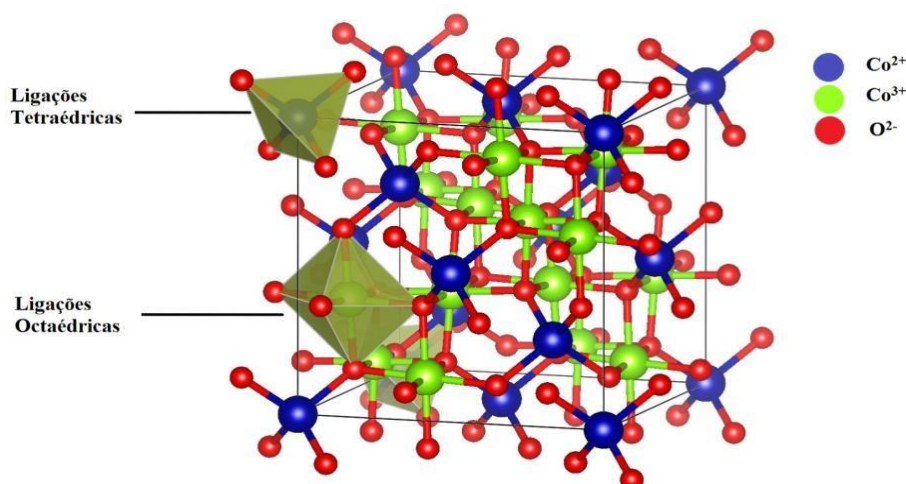


Fonte: Retirado de a) RAVINDRA, A. *et al.* [42] e b) ZHONG, W. *et al.* [46].

3.3. Óxido de Cobalto Cúbico Espinélio.

O tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4) é a fase cúbica espinélio do óxido. Esta possui parâmetro de rede a igual a $8,072 \text{ \AA}$ e pertence ao grupo espacial Fd-3m (227), sendo sua célula unitária formada por dois sítios cristalinos de cobalto: um tetraédrico composto pelo íon Co^{2+} localizado no sítio $8a$, coordenado com quatro íons de oxigênio O^{2-} presente no sítio $32e$ e outro octaédrico definido pelo íon Co^{3+} na posição $16d$ ligados a seis íons de O^{2-} também na posição $32e$ [47]. A fig. 10 informa a estrutura da célula unitária do Co_3O_4 .

Figura 10: Célula unitária do óxido de cobalto espinélio (Co_3O_4).



Fonte: Arquivo pessoal.

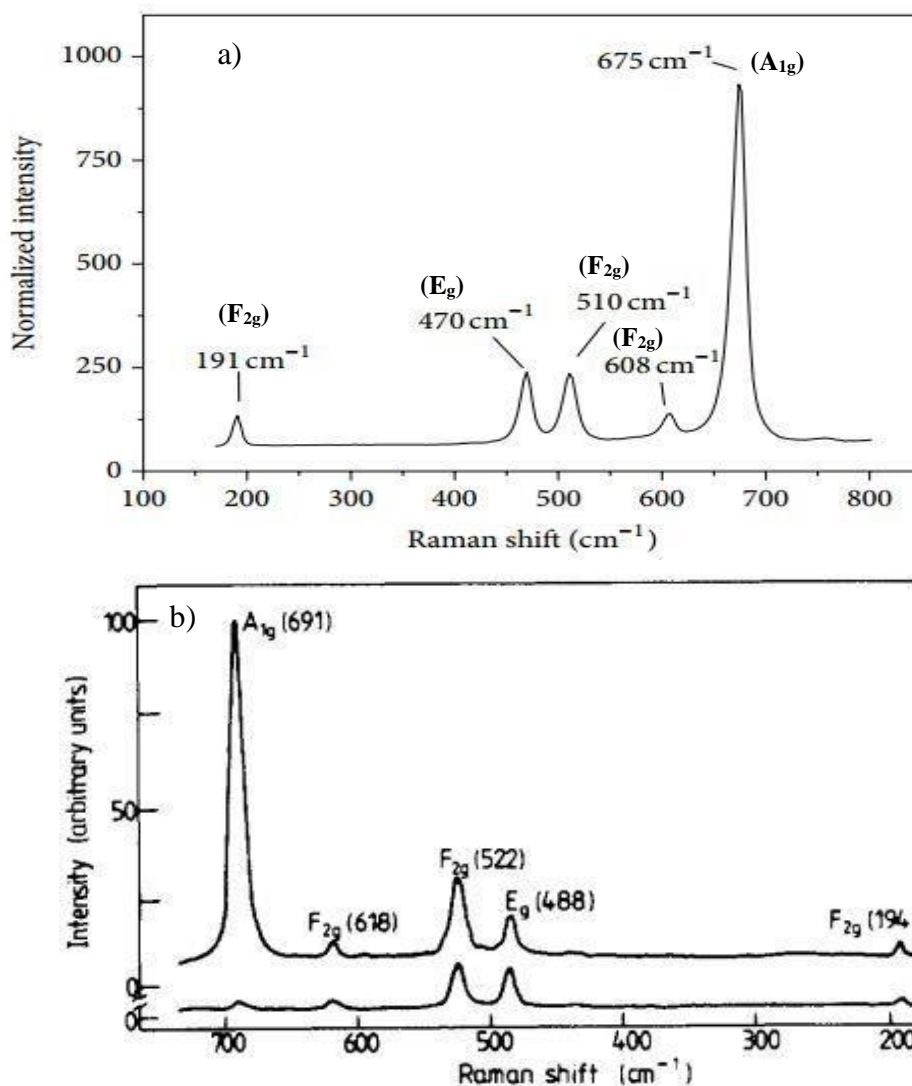
Com relação as propriedades vibracionais do Co_3O_4 , existe uma aceitação mais relevante na literatura referente aos valores experimentais para a espectroscopia Raman devido a concordância das posições de suas bandas próximas de $191, 473, 514, 609$ e 678 cm^{-1} com os cinco modos ativos $\text{E}_g, \text{A}_{1g}$ e três modos F_{2g} previstos teoricamente [48, 49, 50]. A fig. 11 mostra os espectros experimentais adquiridos para o Co_3O_4 e a tabela 3 atribui os surgimentos desses modos vibracionais a sua simetria de grupo.

Tabela 3: Relação dos modos ativos Raman do óxido de cobalto espinélio.

Distribuição dos modos vibracionais do Co_3O_4			
Átomo	Sítios	Simetria	Modos Raman Ativos
Co^{2+}	8a	Fd-3m	1F_{2g}
O^{2-}	32e		$\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 2\text{F}_{2g}$
Co^{3+}	16d		Não possui

Fonte: Retirado de KROUMOVA et al [44].

Figura 11: Espectros Raman das referências do Co_3O_4 .



Fonte: Retirado de a) RASHAD, M. *et al.* [48] e b) HADJIEV, V. G., *et al.* [50].

Os métodos de síntese, tamanho das nanopartículas ou *bulk*, impurezas e defeitos no cristal podem ocasionar deslocamentos e alterações das posições originais das bandas nos espectros de Raman do Co_3O_4 . Nessa perspectiva, a tabela 4 apresenta valores experimentais atribuídos aos modos vibracionais do Co_3O_4 em algumas literaturas.

De acordo com a Tabela 4, o modo vibracional A_{1g} do Co_3O_4 varia entre a região espectral de 670 e 691 cm^{-1} e seu outro modo E_g percorre valores por volta de 465 a 482 cm^{-1} , sugerindo que ambos estão estritamente próximos das atribuídas às fases CoO-fcc e CoO-hcp (conferir Fig. 6 e Fig. 9). Verifica-se que, o CoO-fcc possui modos vibracionais E_g e A_{1g} ativos também atribuídos ao Co_3O_4 . Logo, amostras que possuam as duas fases cristalográficas, ao serem caracterizadas, podem sofrer uma sobreposição de linhas em seus espectros, isto é, apesar das vibrações dos fônons ópticos serem intrínsecas para cada uma dessas fases, o software responsável pela compreensão do sinal

inelástico define as frequências rigorosamente próximas como efeito de uma única Banda, de forma que esse efeito pode ser analisado em espectros Raman através de alargamentos.

Tabela 4: Relação dos Valores experimentais atribuídos aos modos ativos Raman do Co_3O_4 .

Referências*	Valores dos Modos Vibracionais Obtidos (cm^{-1})				
	F^1_{2g}	E_g	F^2_{2g}	F^3_{2g}	A_{1g}
Gallant <i>et al.</i> [41] - <i>bk</i>	191	473	514	609	678
Rashad <i>et al.</i> [48] - <i>nps</i>	191	470	510	608	675
Hadjiev <i>et al.</i> [50] - <i>bk</i>	194	482	521	618	691
Burlet <i>et al.</i> [49] - <i>bk</i>	181	469	499	601	681
Stella <i>et al.</i> [51] - <i>nps</i>	190	467	512	602	670
Diallo <i>et al.</i> [51] - <i>nps</i>	186	465	507	601	670

* o índice *nps* referem-se a materiais sólidos nanoparticulados e *bk* indica os sólidos na forma bulk.

Fonte: Arquivo pessoal.

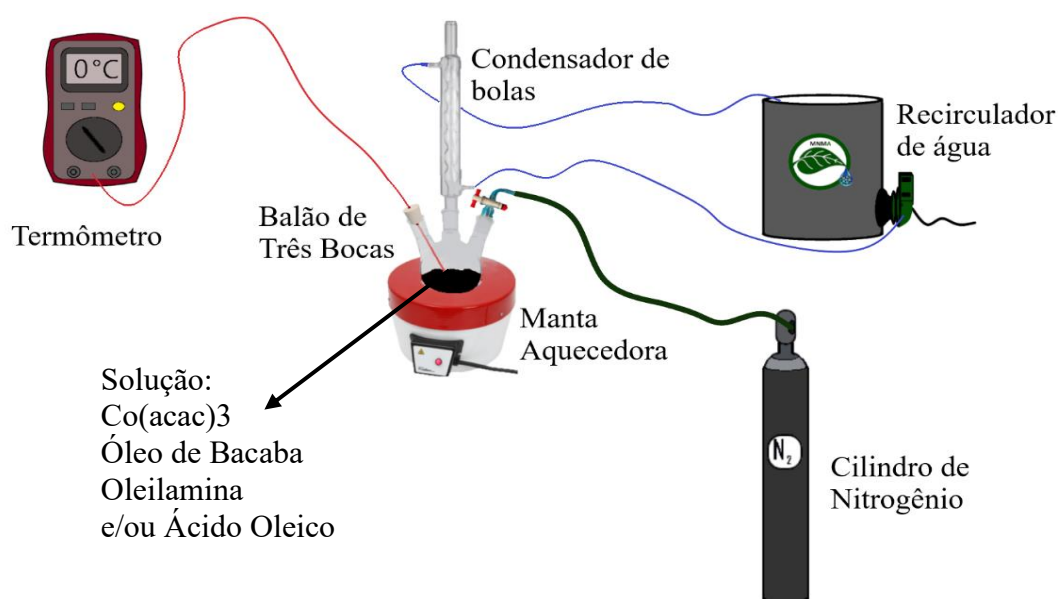
Por outro lado, há uma discussão sobre a influência da potência do laser na transição da estrutura cúbica e/ou hexagonal do óxido de cobalto para o Co_3O_4 no momento da realização das medidas, onde um deslocamento e surgimento de Bandas também é ocasionado, conhecido como *red-shift* ou Deslocamento vermelho [40-42]. A partir disto, métodos analíticos computacionais surgem como uma alternativa para a determinação e separação das linhas espectrais das fases do óxido de cobalto em virtude da divergência gerada pela proximidade de suas bandas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1. Síntese de nanopartículas de Óxido de Cobalto.

As amostras foram sintetizadas pelo Grupo de Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia (MNMA) no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Sistema (LAMOSIC), situado no Campus de Abaetetuba, através da variação do método químico de decomposição térmica, consistindo na dissolução em um balão de três bocas de 100 mL, do precursor metálico $\text{Co}(\text{acac})_3$ para três tipos de soluções: a somente contendo oleilamina, outra com a mistura de oleilamina e o óleo vegetal (*Bacaba*) e por fim, uma mistura de oleilamina e ácido oleico. No geral o método de decomposição térmica depende da relação estequiométrica entre a oleilamina, o óleo de bacaba e/ou ácido oleico na solução. Assim como, da temperatura de crescimento empregada entre 210 e 270 °C, utilizando-se uma manta aquecedora e um condensador, onde o sistema permaneceu em refluxo sob atmosfera de Nitrogênio (N_2) com tempo total de 1 a 5 horas de síntese. Além disso, utiliza-se para sedimentar a parte sólida, no caso as nanopartículas, centrifugação com rotação de 10000 rpm por 10 minutos, em uma solução de Metil-Etil-Cetona (Butanona) ou Álcool Isopropílico, em seguida, dispersadas em “banho” de ultrassom por 5 minutos sendo este processo repetido de 5 a 10 vezes. Por fim, obteve-se partículas de óxido de cobalto em pó após secagem a vácuo. A fig. 12 ilustra o processo de síntese de nanopartículas de óxido de cobalto através do método de decomposição térmica.

Figura 12: Esquema representativo para a síntese das amostras via processo de decomposição térmica.



Através desse método foram sintetizadas duas amostras com a proporção de 10% óleo de bacaba, mas com variação no método de lavagem e uma amostra na proporção de 5% de óleo de bacaba. Sintetizou-se três amostras na proporção de 10%, 4% e 1% de ácido oleico. Além disso, sintetizou-se três amostras com 100% de oleilamina, com temperaturas distintas de maturação: A primeira com 220 °C, a segunda com 260 °C e a terceira em 270 °C. A tabela 5 informa a nomeação para as diferentes amostras produzidas e detalha as informações dos parâmetros utilizados para cada uma delas.

Tabela 5: Classificações e parâmetros das amostras sintetizadas por decomposição térmica.

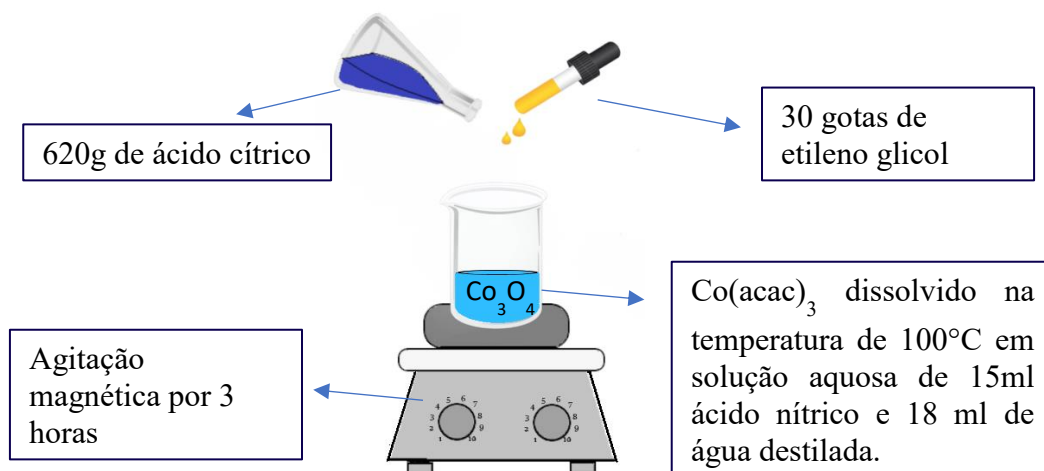
Amostra	Proporção na solução	Tempo de reação (h)	Temperatura de crescimento (°C)	Dispersão e Purificação	
				Solução	Repetições
A1-10L	10% óleo de bacaba	5	220	Metil Etil Cetona	10
A2-5L	10% óleo de bacaba	5	220	Metil Etil Cetona	5
A3-ob	5% óleo de bacaba	5	220	Metil Etil Cetona	10
A4-ac	10% Ácido oleico	3	220	Álcool Isopropílico	10
A5-ac	4% Ácido oleico	3	220	Álcool Isopropílico	10
A6-ac	1% Ácido oleico	1	220	Álcool Isopropílico	10
A7-220	100% Oleilamina	1	220	Álcool Isopropílico	10
A8-260	100% Oleilamina	1	260	Álcool Isopropílico	10
A9-270	100% Oleilamina	1	270	Álcool Isopropílico	10

Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2. Amostra *bulk* de Co_3O_4 .

Uma amostra *bulk* para obtenção do espectro Raman do Co_3O_4 , denominada de A5, foi sintetizada no Laboratório LAMOSIC, pelo método de sol-gel [54]. O precursor metálico $\text{Co}(\text{acac})_3$ foi dissolvido na temperatura de 100°C, em solução aquosa de 15ml ácido nítrico e 18 ml de água destilada. Em seguida foram acrescentados 620g de ácido cítrico e 30 gotas de etileno glicol à solução. Logo após, a solução foi posta sob agitação magnética por 3 horas até a formação do gel e levada ao forno (Mufla) para obtenção do pó de óxido de cobalto, onde foi aquecida por 5 horas a 600°C em uma taxa de 2°C por segundo. A Fig. 13 demonstra o processo de síntese do óxido de cobalto espinélio através do método de Sol-Gel.

Figura 13: Esquema representativo da síntese da fase Co_3O_4 pelo método de Sol-Gel



Fonte: Arquivo pessoal.

4.3. Caracterização por Espectroscopia Raman.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Universidade Federal do Pará (UFPA) com o auxílio do grupo de Espectroscopia Eletrônica e Vibracional (GEEV). Para a realização das medidas, utilizou-se o Espectrômetro Raman modelo T64000 da *Jobin Yvon*. O sinal proveniente do efeito Raman foi identificado e processado por uma CCD (*Charged Couple Device*) resfriada com nitrogênio líquido à temperatura de 203 K.

Para obter um espectro de qualidade no equipamento de medida é preciso que a amostra esteja no foco da lente, caso contrário, os espectros Raman aparecem ruidosos e com pouca intensidade. Assim, para todas as amostras a luz espalhada foi coletada sobre o foco de uma lente objetiva de 20 mm. Utilizou-se como fonte de luz excitadora um laser refrigerado a ar nas linhas de comprimento de onda de 514 nm, com potência entre 1.2 mW e 12 mW. De maneira que, as amostras foram colocadas uma de cada vez em uma lâmina de vidro e caracterizadas.

O *software* utilizado para mensurar os espectros é o LabSpec, que controla o tempo em que o material fica exposto ao laser para que o aparelho retire os dados (conhecido tecnicamente como tempo de aquisição). O LabSpec também controla o número de ciclos para cada aquisição, que permite efetuar medidas consecutivas e em seguida as sobrepõem a fim de diminuir interferências e ruídos presentes no gráfico. Ainda é possível com o auxílio do programa determinar uma região espectral, que varia de acordo com o material trabalhado. Nessa perspectiva, para todas as amostras utilizou-se tempo de

aquisição de entre 120 a 400s, efetuou-se 2 ciclos e investigou-se a região espectral no intervalo de 0 até 1000 cm^{-1} . A tabela 6 informa os parâmetros das medidas utilizados para cada amostra caracterizada.

Tabela 6: Parâmetros utilizadas na caracterização por espectroscopia Raman.

Amostra	Proporção na solução.	Potência do laser (mW)	Tempo de aquisição (s)
Co ₃ O ₄	-----	4.0	400
A1-10L	10% óleo de bacaba		
A2-5L	10% óleo de bacaba		
A3	5% óleo de bacaba		
A4-ac	10% Ácido oleico	2.5	200
A5-ac	4% Ácido oleico		
A6-ac	1% Ácido oleico		
A8-260	100% Oleilamina	1.2	120
A7-220	100% Oleilamina		
A9-270	100% Oleilamina		

Fonte: Arquivo pessoal.

4.4. Ajustes dos Gráficos dos Espectros Raman.

Os gráficos apresentados foram ajustados utilizando o programa de ajuste de curvas e análise de dados Fityk distribuído em termos da GNU (*General Public License*), utilizou-se o Algoritmo de Levenberg-Marquardt para o Fit dos dados em conjunto com a função de Lorentz [64]. Portanto, para as bandas identificadas nos espectros Raman foi atribuído uma função Lorentziana correspondente, ao realizar-se a soma dessas funções gera-se o ajuste sobre os dados experimentais. Essa técnica de análise é conhecida como “soma de picos” onde é possível determinar os dados das posições, intensidade e largura de linhas das bandas de Raman observadas. Desse modo, foram extraídos dos ajustes realizados as informações do Centro das bandas. Ainda, utilizou-se também o software OriginPro 8 da OriginLab Corporation, para plotar e organizar as imagens gráficas.

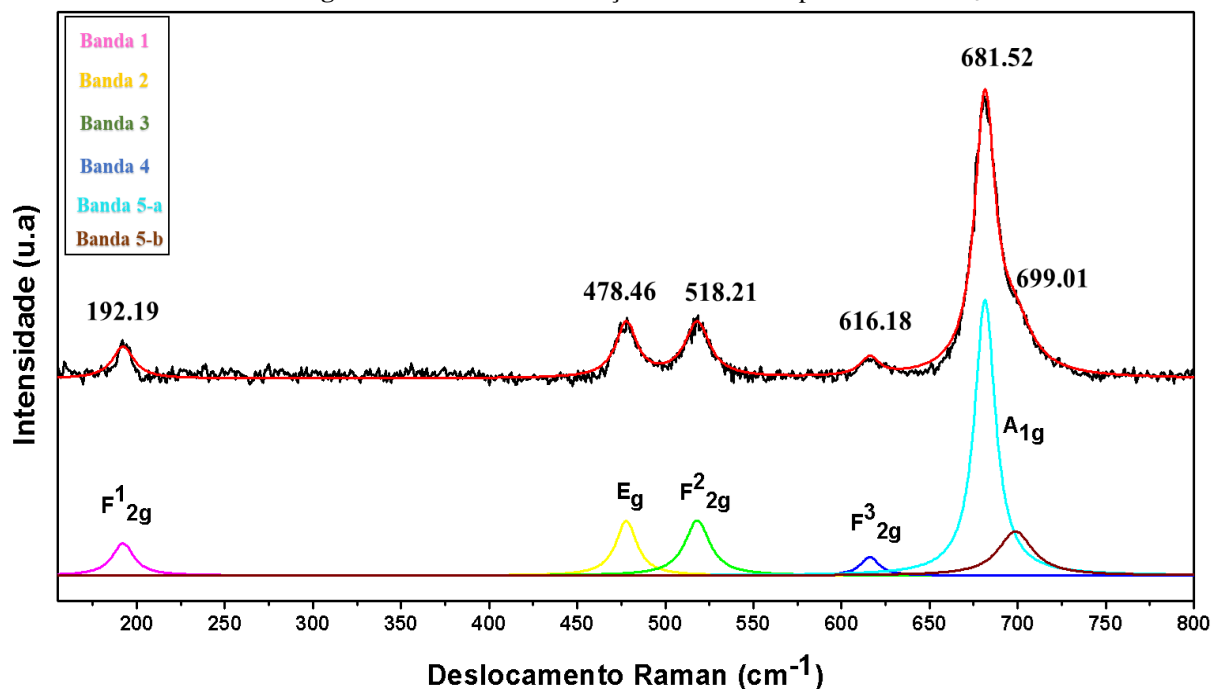
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

5.1. Amostra bulk de Co_3O_4 sintetizada por Sol-Gel.

A amostra *bulk* de Co_3O_4 apresentou bandas espectrais nas posições (192.19 ± 0.36) , (478.46 ± 0.27) , (518.21 ± 0.30) , (616.18 ± 0.29) e $(681.52 \pm 0.10) \text{ cm}^{-1}$, de modo que, esses valores estão de acordo com literatura para a fase espinélio do óxido, correspondentes aos modos vibracionais F^1_{2g} , E_g , F^2_{2g} , F^3_{2g} e A_{1g} , nesta ordem [47-56]. O modo Raman em $(681.80 \pm 0.10) (A_{1g}) \text{ cm}^{-1}$ é atribuído às características dos locais octaédricos e os modos $(485.34 \pm 0.23) (E_g)$ e $(196.01 \pm 0.29) (F^1_{2g})$, $(519.95 \pm 0.84) (F^2_{2g})$ e $(617.32 \pm 0.85) (F^3_{2g}) \text{ cm}^{-1}$ provavelmente estão relacionados às vibrações combinadas do local tetraédrico e movimentos de oxigênio octaédrico [48,50]. Destaca-se na banda espectral de maior intensidade (Banda 5) a contribuição de outra banda na posição de $(699.01 \pm 0.95) \text{ cm}^{-1}$, denominada de Banda 5-b. A Fig. 14 revela o gráfico com as curvas lorentzianas identificadas no espectro do Co_3O_4 e a Tabela 7 (presente no Apêndice A) sintetiza as informações do Centro das bandas extraídos do ajuste realizado para a amostra *bulk* de óxido de cobalto espinélio.

Vale enfatizar que, a Banda 5-b é relatada para o Co_3O_4 como uma das possíveis posições do modo ativo A_{1g} para estruturas do tipo *bulk* [55]. Todavia, essa surge como um “ombro” para a Banda na região de $(681.80 \pm 0.10) \text{ cm}^{-1}$ e esta última também é associada a posição do modo A_{1g} relatado na literatura [41]. O aparecimento de bandas sobrepostas pode estar relacionado a efeitos da variação de temperatura durante as medidas, que influenciam na energia de excitação dos fônons ópticos. Outro fator é a contribuição de mais de uma fase cristalina para o espectro Raman, em ação de modos ativos com frequências de ressonância próximas umas das outras. Nesta análise, a segunda opção é a mais provável, pois todas as medidas foram efetuadas na temperatura ambiente e sabe-se que a fase CoO-fcc possui um modo vibracional A_{1g} associado à banda na região de 690 cm^{-1} para nanopartículas. Assim, a Banda 5-b pode ser referente ao CoO-fcc na forma *bulk*, pois é possível que essa fase obtenha um deslocamento Raman em comprimentos de onda maiores nessa escala.

Figura 14: Gráficos com funções lorentzianas para amostra Co_3O_4 .



Fonte: Arquivo pessoal.

5.2. Amostras sintetizadas com óleo de Bacaba.

Os ajustes obtidos para a amostra A1-10L apresenta 5 Bandas nas posições (189.89 ± 0.33) , (474.94 ± 0.21) , (517.26 ± 0.36) , (612.69 ± 0.61) e $(680.60 \pm 0.06) \text{ cm}^{-1}$. Analogamente, a amostra A3 contém Bandas nas regiões de (190.31 ± 0.24) , (473.23 ± 0.15) , (515.86 ± 0.29) , (609.89 ± 0.37) e $(678.41 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, a amostra A2-5L, além das 5 Bandas situadas em (320.26 ± 1.08) , (477.01 ± 0.43) , (519.95 ± 0.84) , (617.32 ± 0.85) e $(681.806 \pm 0.10) \text{ cm}^{-1}$, revelou uma banda na região de $(559.35 \pm 2.91) \text{ cm}^{-1}$, denominada de Banda 3-b. As Fig. 16, 17 e 18 apresentam os gráficos ajustados com as curvas lorentzianas identificadas nos espectros das amostras sintetizadas com óleo de bacaba. As informações extraídas do Centro das Bandas dessas amostras podem ser visualizadas na Tabela 8 (ver Apêndice A).

Com base nos gráficos das amostras A1-10L e A2-5L, verifica-se que houve uma diferença entre seus espectros vibracionais, apesar de ambas serem sintetizadas com a mesma proporção de 10% de óleo de bacaba. A diferença espectral entre elas pode ser justificada pelo método distinto de lavagem, sendo uma realizada 10 vezes (A1-10L) e outra 5 vezes (A2-5L), logo, a amostra A1-10L apresenta menor teor de material orgânico provido do óleo de bacaba. De forma que, na amostra A2-5L observa-se Bandas nas regiões de (320.26 ± 1.08) (Banda 1) e (559.35 ± 2.91) (Banda 3-b) cm^{-1} , não presentes no espectro Raman da amostra A1-10L, indicando uma possível transição de fase do

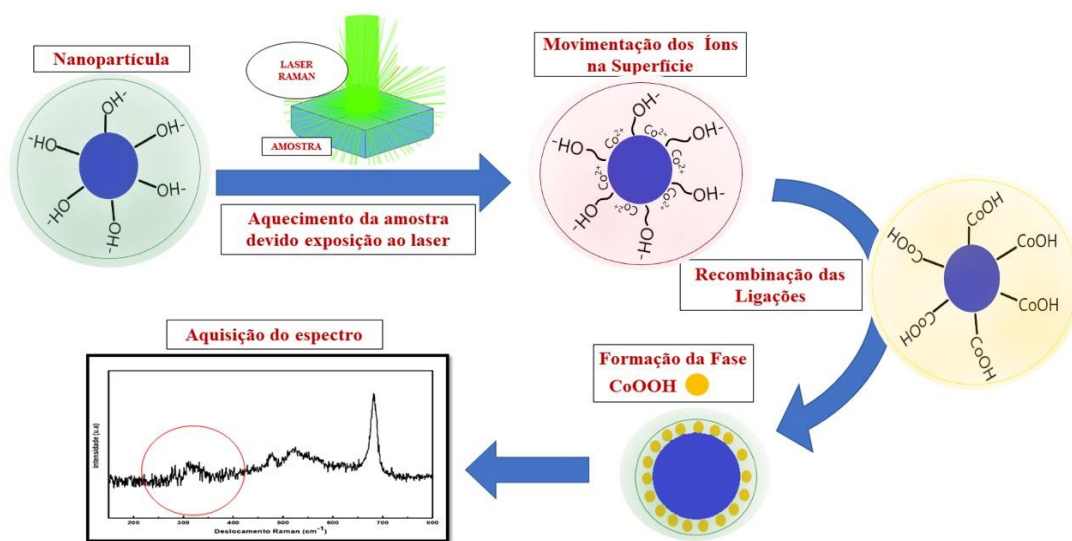
óxido de cobalto devido a exposição ao laser [40,41,42]. A Banda 3-b da amostra A2-5L pode ser compreendida como a contribuição do CoO-fcc, que apresenta o modo vibracional E_{1g} nessa região. Porém, a Banda 2 dessa amostra não é atribuída ao óxido de cobalto nas fases CoO-fcc, CoO-hcp e Co_3O_4 , entretanto, algumas referências descrevem a contribuição de uma banda nessa região para o monóxido de cobalto hidrogenado (CoOOH) [56].

A fase do óxido de cobalto CoOOH é conhecida como *heterogenite*, possui uma estrutura hexagonal inserida no grupo espacial P_{63}/mmc (194), onde exhibe os modos vibracionais A_{1g} , $2E_{2g}$ e E_{1g} ativos no Raman [44,49,56]. A formação dessa estrutura, pode estar relacionada a temperatura de maturação das amostras durante a síntese, próximas a 220 °C, está acima do ponto de fusão de alguns ácidos graxos contidos no óleo de bacaba, tais como do ácido Palmítico (C16:0), que possui seu ponto de fusão em 62,9 °C e do ácido Esteárico (C18:0) próximo a 71,36 °C [57]. Estes ácidos graxos estão concentrados em 25% no óleo extraído pelo método de extração com fluido supercrítico [58]. Sendo assim, o aquecimento nas amostras fornece a quebra da hidroxila (OH⁻) presente nas cadeias orgânicas dos ácidos graxos, onde este íon livre pode se distribuir pela superfície do material.

Na espectroscopia Raman relata-se que a energia de excitação fornecida pelo laser produz uma oxidação na superfície das amostras de óxido de cobalto e dessa forma, as moléculas atingidas (oxidadas) tendem realizar ligações com os íons livres em busca da estabilidade química, onde as fases cristalinas de óxido de cobalto energeticamente instáveis são mais suscetíveis a realizar essas ligações, como por exemplo a fase CoO-hcp. Esta recombinação das ligações na superfície do analito pode gerar a estrutura do CoOOH em uma quantidade suficientemente grande para que seus modos vibracionais influenciem o espectro Raman adquirido. Entende-se a formação da fase CoOOH como representado na a Fig. 15.

Cabe acentuar que, a hipótese dessa banda estar relacionada ao espectro Raman do óleo de bacaba foi descartada, pois mesmo que não haja na literatura o seu espectro específico até o presente momento, o óleo bacaba é constituído por ácidos graxos em diferentes proporções que apresentam bandas intensas na região espectral de 800 a 3000 cm^{-1} , que são distantes das encontradas nas amostras [59].

Figura 15: Representação da formação da fase CoOOH na superfície das amostras.

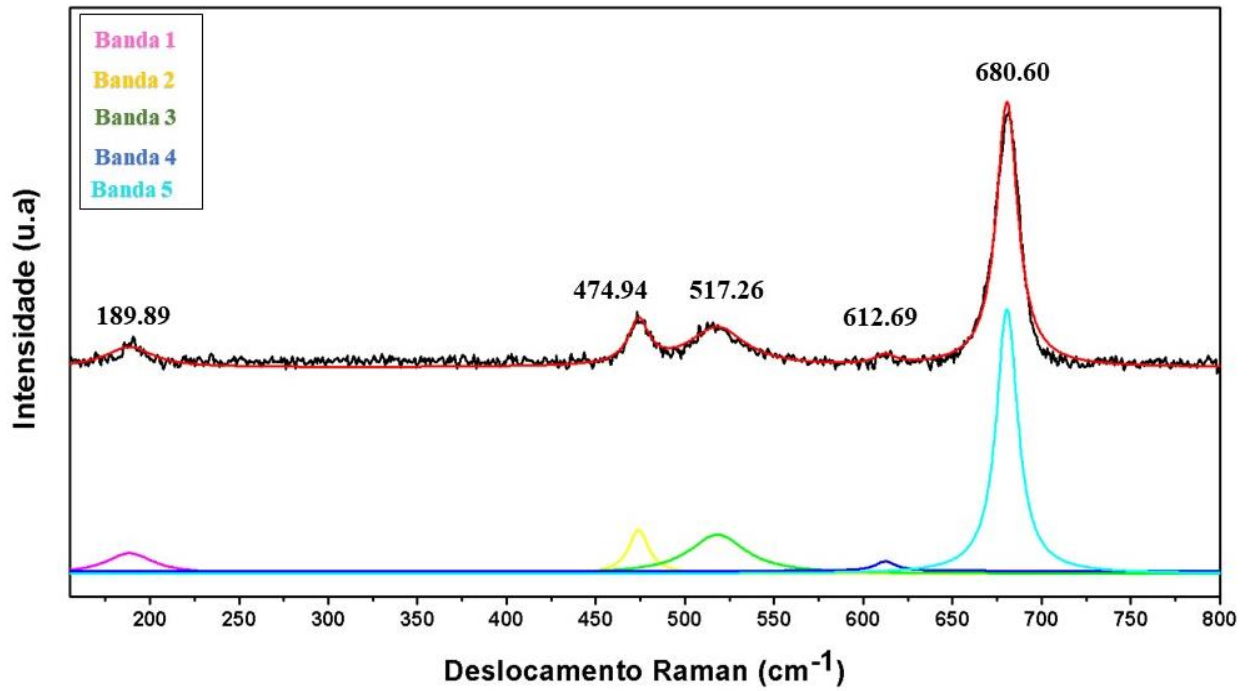


Fonte: Arquivo pessoal.

A lavagem das amostras pós-síntese visa retirar o excesso de material orgânico, ou seja, conseqüentemente remover os íons de OH⁻ da superfície. Portanto, o maior número de lavagens para A1-10L possivelmente está inibindo o processo de formação do CoOOH. Por outro lado, para amostra A2-5L, a Banda próxima de 191 cm^{-1} referente a um dos modos F_{2g} característicos da fase Co₃O₄ não é exibida no seu espectro, porém, a formação do óxido espínélio não pode ser descartada, em vista que, suas Bandas 2, 3, 4 e 5 são próximas aos valores das Bandas 2 até 5-a no espectro do Co₃O₄.

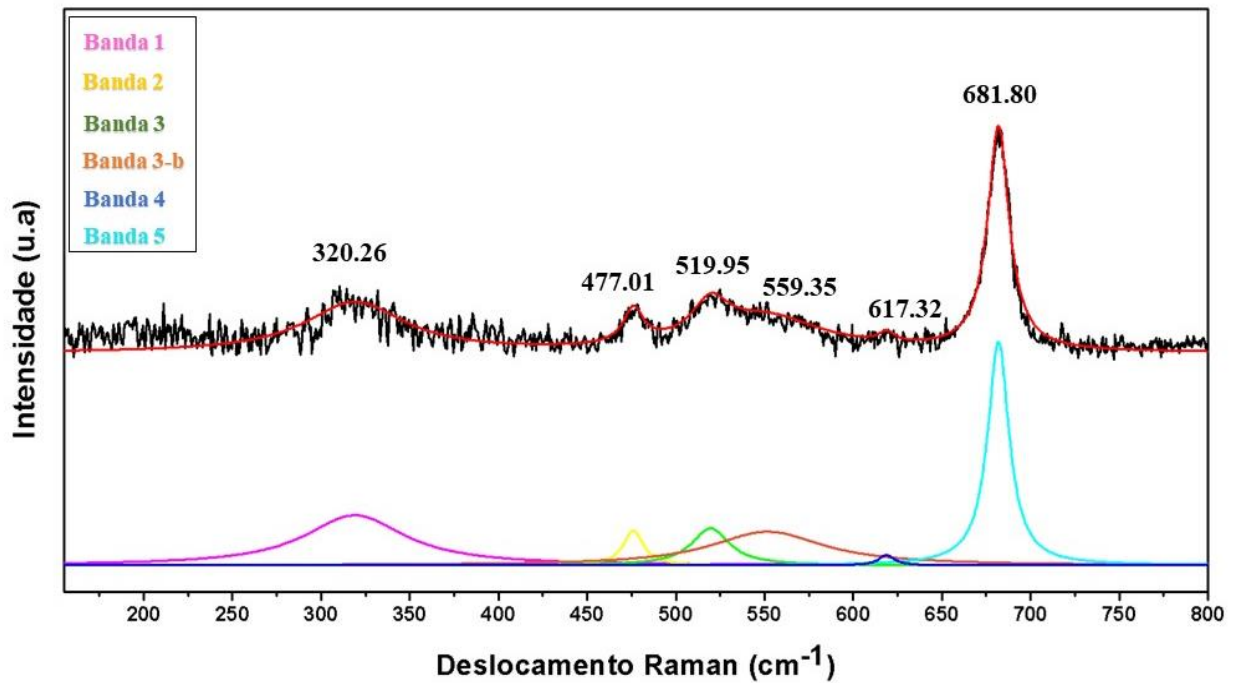
As amostras A1-10L e A3, sintetizadas com proporções diferentes de 10% e 5% de óleo de bacaba, apresentam espectros Raman esteticamente parecidos com o do Co₃O₄. Isto é significativo, pois as amostras com a mesma proporção evidenciaram uma disparidade em seus espectros, o que corrobora a influência do processo de lavagem distinto na amostra A2-5L no seu espectro Raman. Apesar disso, percebe-se um pequeno deslocamento das bandas de A3 em relação a A1-10L. Esses deslocamentos em espectros Raman de um mesmo material podem ser atribuídos a diversos fatores, tais como parâmetros, morfologia e tamanho das nanopartículas. Dado que os parâmetros são fixos para todas essas medidas, isto pode ser o indício dos efeitos ocasionados pela diferença entre as proporções de óleo de bacaba [52].

Figura 16: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 10% de óleo de bacaba com 10 lavagens (A1-10L).



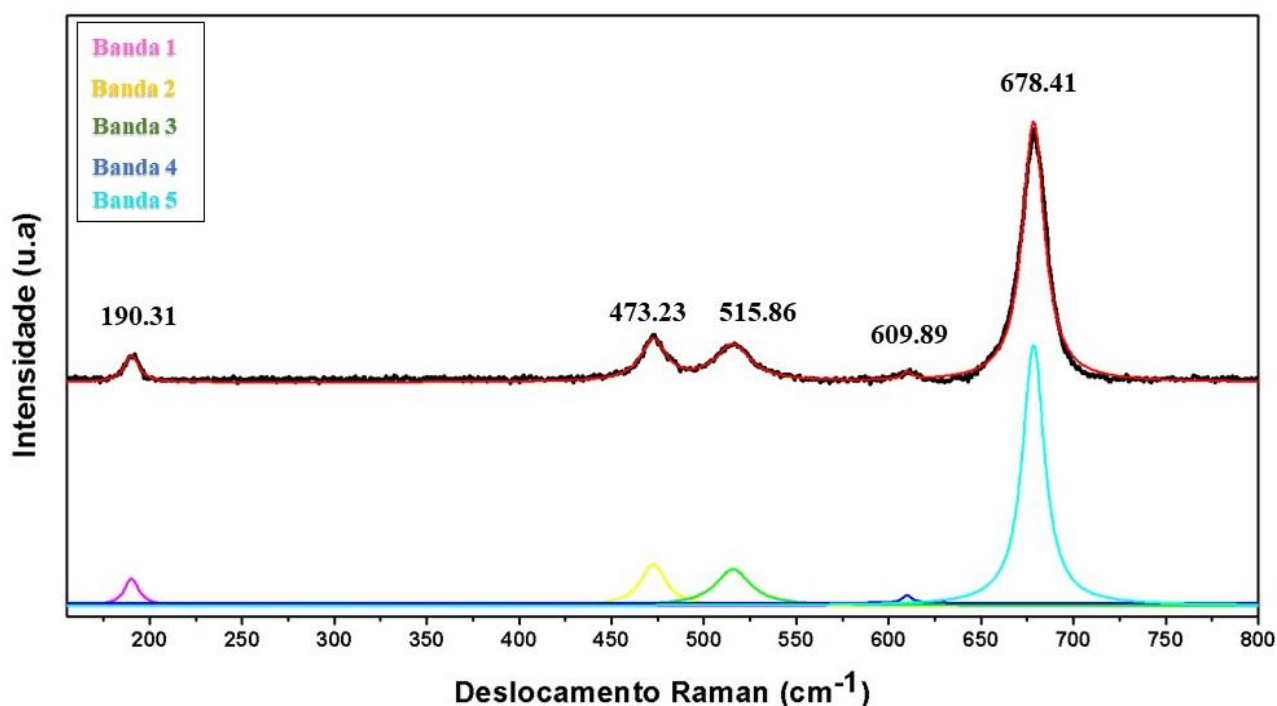
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 17: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 10% de óleo de bacaba com 5 lavagens (A2-5L).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 18: Gráficos com funções lorentzianas para amostra 5% óleo de bacaba (A3).



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.3. Amostras Sintetizadas com Ácido oleico.

A amostra A4-ac com 10% de ácido oleico apresentou o total de 5 Bandas nas posições (192.44 ± 0.23) , (476.18 ± 0.14) , (520.27 ± 0.24) , (614.57 ± 0.41) e $(681.80 \pm 0.08) cm^{-1}$. Sequencialmente, a amostra A5-ac com 4% de ácido oleico, além das 5 Bandas nas posições (191.41 ± 0.56) , (470.61 ± 0.45) , (516.01 ± 0.47) , (612.94 ± 1.39) e $(678.69 \pm 0.07) cm^{-1}$, evidenciou uma em $(546.95 \pm 2.70) cm^{-1}$ (Banda 3-b). Já a amostra A6-ac com 1% de ácido oleico evidenciou apenas 5 Bandas nas regiões de (189.93 ± 0.38) , (467.13 ± 0.58) , (513.13 ± 0.57) , (605.60 ± 1.04) e $(674.08 \pm 0.10) cm^{-1}$. As Fig. 19, 20 e 21 é possível verificar os gráficos ajustados com as curvas lorentzianas identificadas nos espectros das amostras sintetizadas com ácido oleico. Ressalta-se que a Tabela 9 (contida no Apêndice A) sintetiza as informações dos Centros das Bandas identificadas nestas amostras.

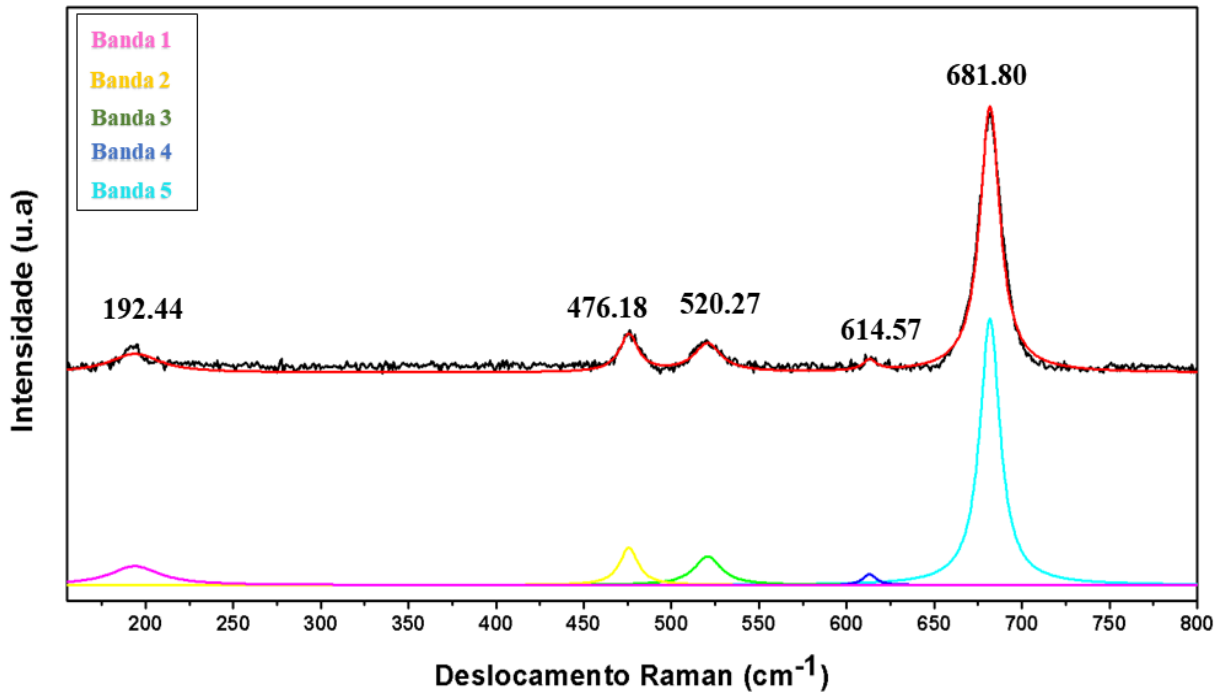
Com relação a análise dos gráficos, avalia-se que as amostras sintetizadas com ácido oleico apresentam espectros similares ao obtido para o *bulk* de Co_3O_4 . Contudo, há uma variação na posição do Centro das bandas, de forma que, o deslocamento diminui conforme se reduz a concentração de ácido oleico. Este fenômeno pode ser associado a dois efeitos. O primeiro consiste ao tamanho das nanopartículas, pois, a literatura reporta que as moléculas de ácido oleico reduzem o tamanho médio de cristalito de acordo com

a concentração utilizada [60]. Assim, quando o tamanho das nanopartículas diminui, ocorre uma redução nas distâncias interatômicas devido a contração do volume. Teoricamente, este efeito influencia no comportamento dos fônons ópticos, ocasionando a movimentação das Bandas Raman, de modo que, quanto menor a nanopartícula maior o deslocamento da Banda Raman para um número de onda mais elevado. Esse processo é descrito na literatura como *Red Shift* ou deslocamento para o vermelho [61].

O segundo efeito está associado as interações de superfície, onde nanopartículas estão mais propensas ao surgimento de defeitos e vacâncias que preenchem superficialmente o material. No caso do óxido de cobalto, isso ocorre devido à ausência de um átomo de oxigênio ou do cobalto na estrutura. Isto produz informações inelásticas que afetam a definição, intensidade e perfil da linha do espectro Raman, o que não é observado nos espectros das amostras com ácido oleico. Logo, interpreta-se que as moléculas de ácido oleico completam as possíveis vacâncias na superfície, sustentando a cristalinidade do nanomaterial, gerando parâmetros de rede menores. Dessa forma, pode haver a distribuição destes parâmetros na superfície das nanopartículas de óxido de cobalto proporcional a concentração de ácido oleico utilizado. Assim, o deslocamento das bandas Raman é ocasionado devido as diferentes estatísticas do espalhamento inelástico conforme a distribuição dos parâmetros de redes geradas na superfície da amostra. Essa hipótese é plausível, em vista que, o ácido oleico é um surfactante comumente utilizado para encapsular nanopartículas, ou seja, se depositam com maior probabilidade na superfície do material [60].

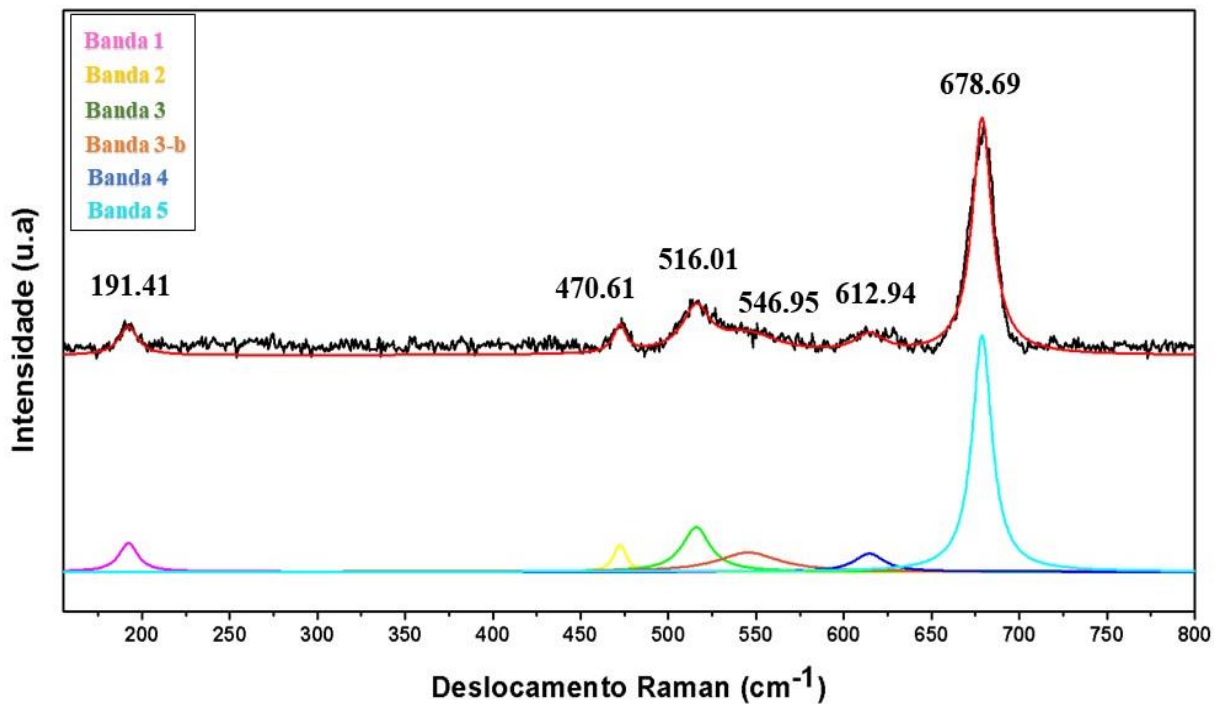
O efeito do deslocamento das bandas também é observado nas amostras sintetizadas com óleo de bacaba, onde as com diferentes proporções A1-10L e A3 evidenciaram um comportamento no espectro semelhante aos das amostras A4-ac e A6-ac com ácido oleico, indicando que a variação na quantidade do óleo de bacaba produz o mesmo efeito nas nanopartículas. Além disso, a amostra A5-ac (com 4% de ácido oleico) revelou uma Banda na posição de $(546.95 \pm 2.70) \text{ cm}^{-1}$, próxima a Banda 3-b identificada na amostra A2-5L (10% de óleo de bacaba com 5 lavagens) situada na região de $(559.35 \pm 2.91) \text{ cm}^{-1}$. Esta proximidade da Banda 3-b corrobora a formação da fase CoO-fcc para essas duas amostras, pois, a presença de Bandas nessa região é uma característica dessa fase [40,42].

Figura 19: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 10% de ácido oleico (A4-ac).



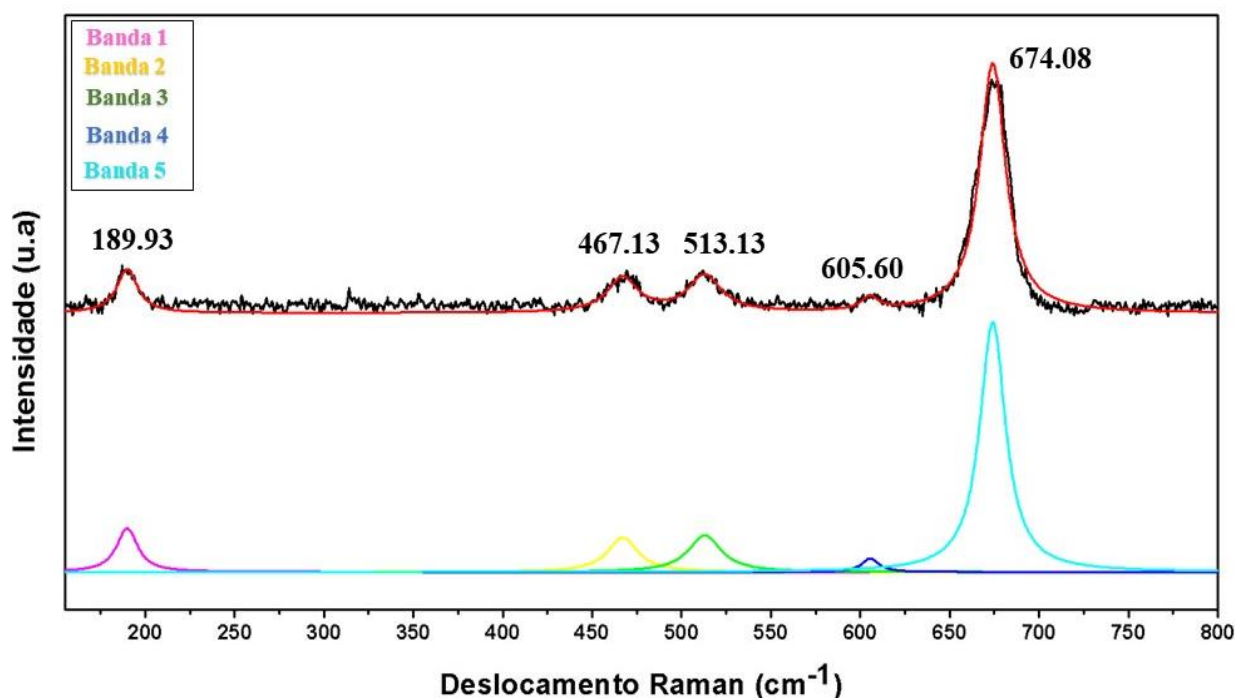
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 20: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 4% de ácido oleico (A5-ac).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 21: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 1% de ácido oleico (A6-ac).



Fonte: Arquivo pessoal.

5.4. Amostras Sintetizadas somente com Oleilamina.

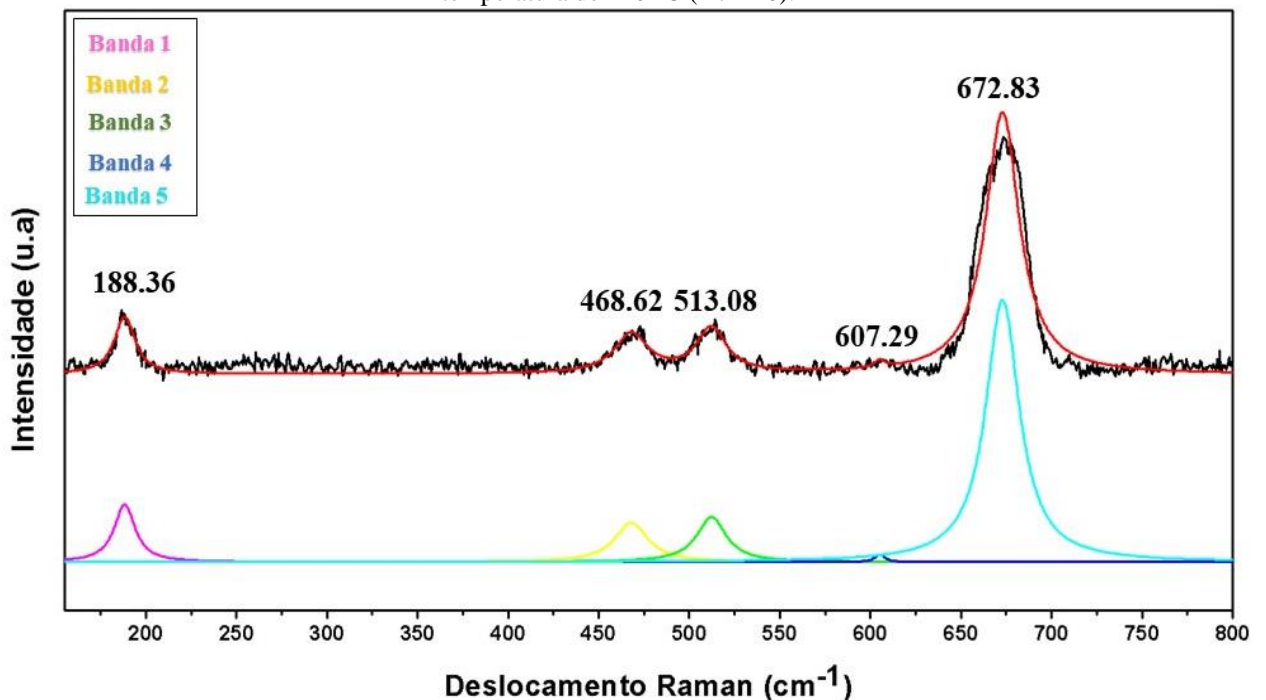
De acordo com os dados dos ajustes, a amostra A7-220 exibiu 5 bandas nas posições (188.36 ± 0.20) , (468.62 ± 0.36) , (513.08 ± 0.43) , (607.29 ± 0.55) e $(672.83 \pm 0.29) \text{ cm}^{-1}$. Da mesma forma, as outras duas amostras apresentaram o mesmo número de Bandas, com posições em (188.19 ± 0.26) , (466.47 ± 0.22) , (507.82 ± 0.31) , (603.48 ± 0.36) e $(670.28 \pm 0.11) \text{ cm}^{-1}$ identificadas para a amostra A8-260 e posições em (188.61 ± 0.17) , (465.77 ± 0.18) , (509.03 ± 0.19) , (605.86 ± 0.51) e $(674.80 \pm 0.08) \text{ cm}^{-1}$ para amostra A9-270. As Fig. 22, 23 e 24 informam os gráficos ajustados com as curvas lorentzianas identificadas nos espectros das amostras sintetizadas com 100% de oleilamina. A tabela 10 (presente no Apêndice A) revela as informações extraídas do Centro das Bandas para essas amostras.

Com base nos espectros, as amostras com 100% de oleilamina apresentam um perfil semelhante a amostra *bulk* de Co_3O_4 . Contudo, observa-se um menor deslocamento do centro das suas Bandas, cujo comportamento é análogo ao observado nas amostras com ácido oleico e óleo de bacaba, atribuído ao tamanho e morfologia das nanopartículas. As amostras A5-220, A6-260 e A7-270 possuem deslocamentos para as Bandas 1 a 4 menores que os identificados nas bandas correspondentes a A3, com 5% óleo de bacaba, indicando que entre os métodos de síntese utilizados, o uso de 100% oleilamina pode estar produzindo nanopartículas de óxido de cobalto maiores.

Além disso, percebe-se que em todas amostras, mesmo com diferenças na temperatura de crescimento, os deslocamentos das Bandas 1 a 4 permanecem próximos. No qual, as pequenas variações podem ser justificadas pela utilização das diferentes potências do laser, os quais foram de 1.2, 4 e 12 mW para a aquisição dos espectros das amostras A7-220, A8-260 e A9-270, respectivamente. Ressaltando que, a variação desse parâmetro é descrita na literatura como um agente que modifica o perfil dos espectros de nanopartículas de óxidos de cobalto, ocasionando deslocamento e possíveis transições de fase [41, 50].

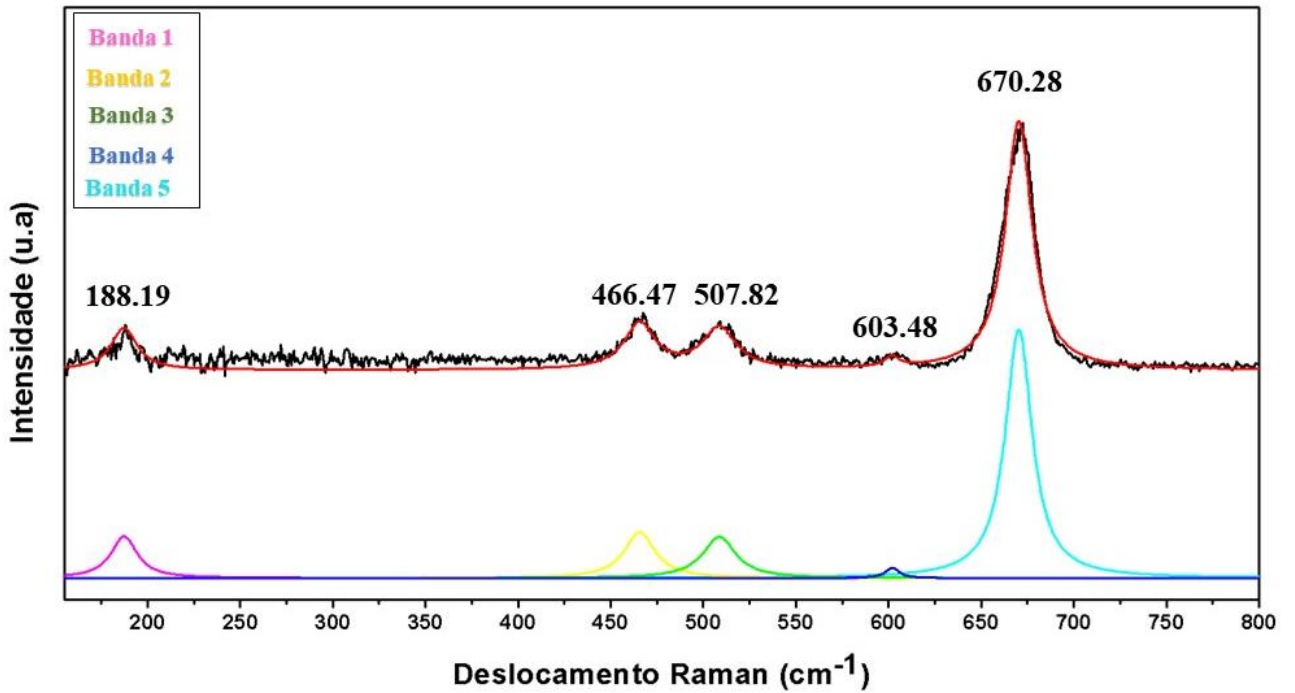
A influência do laser sobre as amostras com 100% oleilamina pode ser identificado na Banda 5 dos espectros. De maneira que a amostra A9-270, com maior deslocamento, apresenta o valor de $(674.80 \pm 0.08) \text{ cm}^{-1}$ e a amostra A7-260, com menor deslocamento, encontra-se na posição de $(670.28 \pm 0.11) \text{ cm}^{-1}$. A região espectral entre 670 e 680 cm^{-1} pode ser atribuída ao espectro do Co_3O_4 na escala nanométrica [49, 51]. Apesar disso, investigando a Banda 5 com a atribuição de uma lorentziana, registrou-se que linha vermelha sobre os dados experimentais não oferece um ajuste adequado (conforme mostra a Fig. 25). Este é o indicativo da influência de mais de um modo vibracional na formação de uma determinada Banda, implicando que nas amostras com 100% de oleilamina é necessário a adição de mais linhas lorentzianas para otimizar o ajuste.

Figura 22: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 100% oleilamina na temperatura de 220 °C (A7-220).



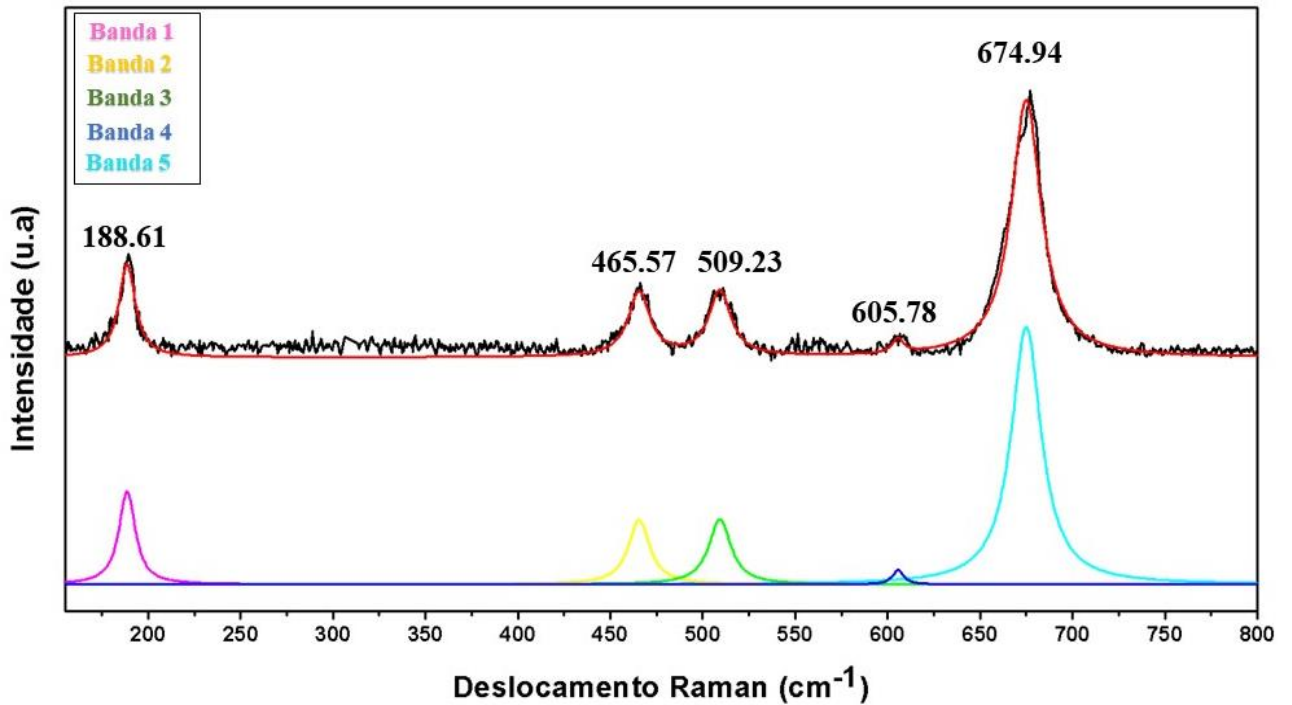
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 23: Gráficos com funções lorentzianas para a amostra com 100% oleilamina na temperatura de 260 °C (A8-260).



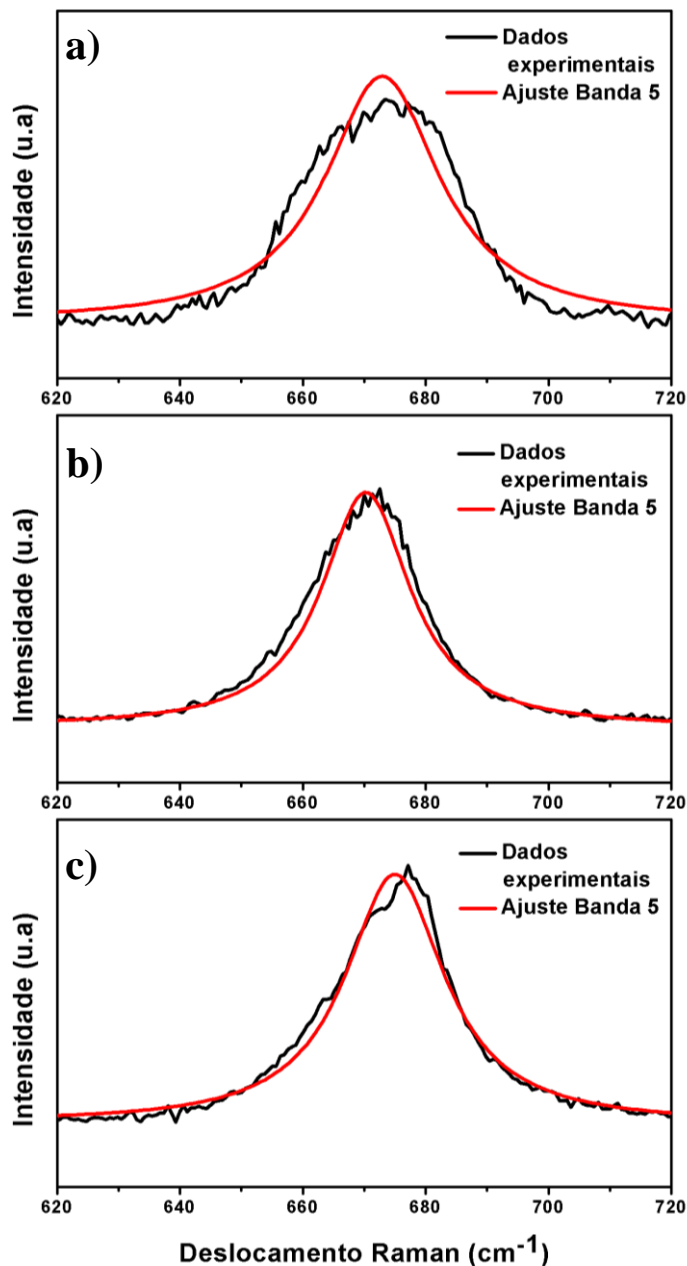
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 24: Gráficos com funções lorentzianas para amostra com 100% oleilamina na temperatura de 270 °C (A9-270).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 25: Linha do ajuste sobre os dados experimentais das Bandas 5 das amostras com 100% oleilamina a) A7-220, b) A8-260 e c) A9-270.



Fonte: Arquivo pessoal.

5.5. Investigação da Banda 5 dos espectros Raman.

Entre as bandas identificadas, investigou-se a Banda 5 das amostras com 100% oleilamina através da sua decomposição em três lorentzianas, correspondendo as Bandas L1, L2 e L3. O uso de três lorentzianas foi empregado devido o método de síntese por decomposição térmica das nanopartículas de óxido de cobalto utilizando óleos naturais, ácido oleico e oleilamina; possuir maior propensão à formação das fases CoO-fcc, CoO-hcp e o Co₃O₄ [40,42,46]. Para uma amostra que apresente a possível contribuição

destas três fases do óxido de cobalto, espera-se que haja sobreposições, ocasionando uma Banda Raman de alta intensidade, em razão, da proximidade nos comprimentos de onda dos seus modos vibracionais [40,56]. Algo observado na Fig. 25 para as Bandas 5 dos espectros das amostras com 100% de oleilamina. Além do mais, na Fig. 14 verifica-se um “ombro” no espectro Raman do *bulk* de Co_3O_4 , que não é observado nas amostras de nanopartículas, podendo realmente estar indicando a sobreposição dessas bandas.

Outro fator que pode ser determinante na compreensão dos modos vibracionais do óxido de cobalto consiste em uma comparação com a própria literatura a respeito dos seus gráficos de espectro Raman. De maneira que, na Fig. 28 (Anexo 1) é possível observar no espectro o uso de três lorentzianas no ajuste [62], ainda mais, relata-se em outro espectro adquirido a presença de duas bandas próximas a região do modo A_{1g} [63]. Com isto, a Fig. 27 sintetiza os gráficos obtidos após a decomposição da Banda 5 para as amostras com 100% oleilamina A7-220, A8-260 e A9-270. A tabela 11 (ver Apêndice A) contém os valores dos Centros das Bandas identificadas.

Com os dados obtidos, as Bandas L1 para das amostras A7-220, A8-260 e A9-270 evidenciaram valores próximos, nas posições de (663.10 ± 0.54) , (663.65 ± 1.01) e $(667.23 \pm 1.45) \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Avalia-se que, a atribuição do modo A_{1g} das fases Co_3O_4 ou CoO-fcc para essas Bandas parece equivocada, em vista que, a região próxima a 663 cm^{-1} é indicada na literatura como proveniente do modo vibracional E_1 de maior intensidade na fase CoO-hcp [42].

Prosseguindo com a análise da decomposição, as amostras com 100% oleilamina apresentaram a posição dos seus Centros para a Banda L2 em (673.43 ± 0.46) , (671.09 ± 1.02) e $(677.94 \pm 4.21) \text{ cm}^{-1}$ para A7-220, A8-260 e A9-270, na mesma ordem. Para essas Bandas, a faixa espectral próxima a 675 cm^{-1} é associada ao modo vibracional A_{1g} do Co_3O_4 [48]. Além disso, as Bandas L2 correspondem ao um valor próximo a posição identificada com apenas uma lorentziana na Banda 5, reforçando que a contribuição desta Banda é proveniente do Co_3O_4 . Pois, devido à presença das Bandas 1 e 4, características dessa fase, afirma-se que óxido de cobalto espinélio comparece em maior probabilidade em todas as amostras.

Com relação as Bandas L3 dos espectros, as amostras A7-220, A8-260 e A9-270 obtiveram as posições dos Centros iguais a (682.03 ± 0.53) , (676.16 ± 1.63) e $(691.68 \pm 5.89) \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Avalia-se que, a faixa espectral próxima a 680 e 690 cm^{-1} é associada ao modo vibracional A_{1g} da fase CoO-fcc [56]. Além disso, as bandas

resultantes dessa fase são dependentes do espalhamento Raman de segunda ordem, de modo que, em materiais que apresentem defeitos e vacâncias, o que é o caso de materiais reduzidos a escala nanométrica, esse tipo de processo inelástico é mais suscetível a sofrer variações nas posições de suas bandas.

Com base na equivalência dessas Bandas, compreende-se nos espectros que as fases CoO-hcp e CoO-fcc transitam gradualmente para o Co₃O₄ na incidência do laser [40,41,42]. De forma que, esta ação também pode ser observada na Fig. 26, onde a contribuição das Bandas L1, L2 e L3 varia de acordo com a intensidade do *Laser* de 2, 4 e 12 mW. Assim, a fim de averiguar que este fenômeno não é procedente das diferentes temperaturas de maturação, analisou-se na mesma amostra a variação da potência do laser nas intensidades de 1.2, 2 e 4 mW, sendo esta amostra sintetizada com 100% de oleilamina na temperatura de 260 °C (A6-260). A Fig. 28 apresenta os gráficos com o comportamento das curvas lorentzianas identificados nos espectros das amostras devido as diferentes intensidades do laser.

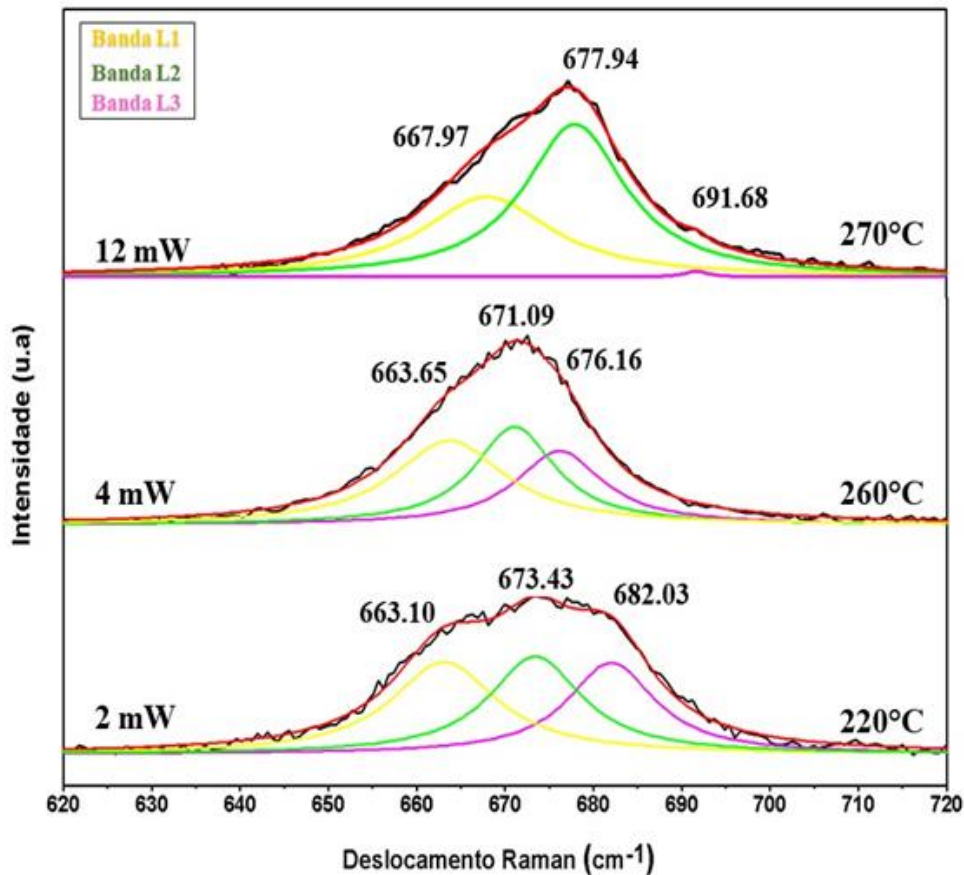
Desse modo, com potência de 1.2 mW do laser na amostra A8-260, observou-se que a Banda L1 na posição $(668.83 \pm 0.82) \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao CoO-hcp, exibiu a maior contribuição na composição da Banda 5, em seguida, a Banda L2 na posição $(675.84 \pm 0.94) \text{ cm}^{-1}$ e em menor intensidade a Banda L3 localizada em $(680.63 \pm 1.38) \text{ cm}^{-1}$, equivalentes as fases Co₃O₄ e CoO-fcc, respectivamente. Adiante, na implementação da potência de 2 mW na amostra A7-260, as Bandas L1, L2 e L3 assumem uma proximidade no grau de contribuição na formação da Banda 5, com posições em (664.50 ± 0.69) , (671.25 ± 0.47) e $(676.25 \pm 0.69) \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esta ação comprova que o laser está induzindo a transição de fase do CoO-hcp para as fases CoO-fcc e/ou Co₃O₄. Sequencialmente, no uso da potência de 4 mW, as Bandas assumem as posições (670.23 ± 0.71) (L1), (678.61 ± 0.41) (L2) e (685.30 ± 1.15) (L3) cm^{-1} , de modo que, a Banda L2 passa a preencher a maior contribuição, deslocando-se para a posição $(678.61 \pm 0.41) \text{ cm}^{-1}$, indicando que a fase do Co₃O₄ vai se desenvolvendo conforme o aumento da potência do laser.

Os resultados do aumento da potência do laser estão de acordo com a literatura, onde há relatos que o espectro Raman da fase CoO-hcp é adquirido com maior eficiência na intensidade próxima a 1 mW. No entanto, acima dessa potência alega-se transições de fase da estrutura CoO-hcp, ocorrendo a formação sucessiva da fase CoO-fcc e Co₃O₄. Esse efeito é corroborado na potência de 2 mW, onde as Bandas L2 e L3 aumentam suas

intensidades, apontando a transição de fase. Além disso, para as potências do laser próximas ou acima de 4 mW, a formação da fase Co_3O_4 passa a ser predominante nos espectros. Isto é verificado na amostra A9-270, revelando na potência de 12 mW uma maior contribuição da Banda L2 (equivalente ao Co_3O_4) na formação da Banda 5. Portanto, dependendo da intensidade do laser utilizada pode haver um aquecimento que provoca uma oxidação nas fases CoO-hcp e/ou CoO-fcc . Com isso, transacionam para o Co_3O_4 , considerada a fase mais estável para o óxido de cobalto [40,42].

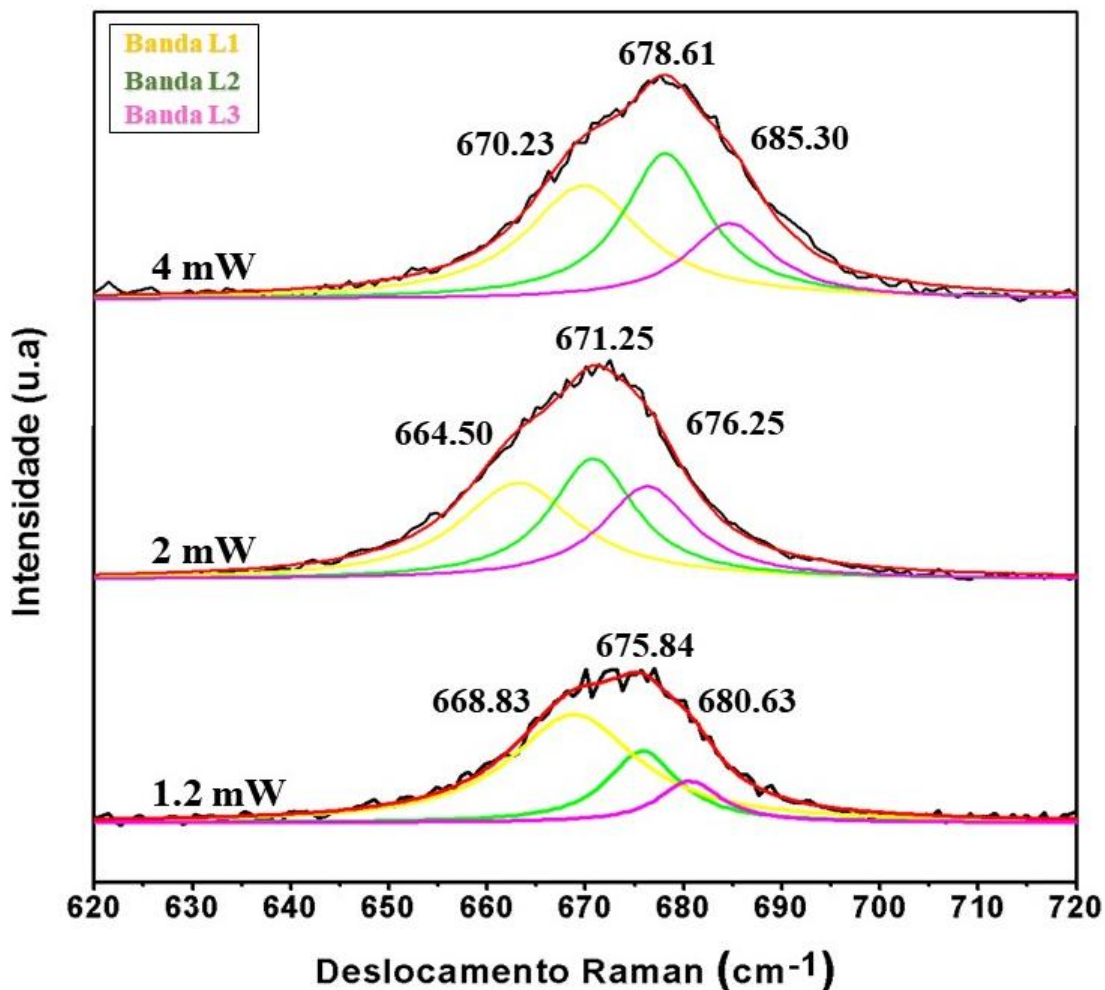
Os efeitos registrados na amostra A6-260 assemelham-se aos registrados nas demais amostras com 100% oleilamina. De maneira que a interação do laser na amostra é evidente ao verificar que, conforme aumenta-se a potência do laser, as Bandas Raman da amostra A7-260 movimentam-se para comprimentos de ondas maiores. Dessa maneira, o tratamento dos dados sugere que não se deve descartar a possibilidade das contribuições das fases CoO-fcc e CoO-hcp na formação do modo A_{1g} para amostras com 100% oleilamina.

Figura 26: Gráficos obtidos após a decomposição da Banda 5 para as amostras com 100% oleilamina na temperatura de 220 °C (A7-220), 260 °C (A8-260) e 270°C (A9-270).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 27: Gráficos obtidos após decomposição da Banda 5 para as amostras A8-260 nas diferentes potências do laser de 1.2, 2 e 4 mW.



Fonte: Arquivo pessoal.

6. CONSIDERAÇÃO FINAIS.

A investigação através da espectroscopia Raman permitiu caracterizar eficientemente a amostra *bulk* de Co_3O_4 , onde as Banda 1 a 5-a corresponderam aos valores indicados pela literatura e a Banda 5-b pode ser atribuída a fase CoO-fcc na escala *bulk*. Com relação as amostras com óleo de bacaba, para as amostras A1-10L (10% de óleo e 10 lavagens) e A3 (5% de óleo), através da análise gráfica dos espectros, determina-se que a fase Co_3O_4 é predominante, onde o deslocamento de suas bandas pode ser associado a diferença na proporção de óleo de bacaba, que possivelmente modifica o tamanho e a morfologia das nanopartículas de óxidos de cobalto. Para a amostra A2-5L (10% de óleo e 5 lavagens) observou-se que sua Banda 3-b na posição $(559.35 \pm 2.91) \text{ cm}^{-1}$ pode ser associada ao modo vibracional da fase CoO-fcc , porém, sua Banda 1 em $(320.26 \pm 1.08) \text{ cm}^{-1}$

representa a fase CoOOH que possui Bandas nessa região. A formação dessa fase é interpretada como efeito do excesso de material orgânico na superfície, em vista que, a amostra A1-10L sintetizada na mesma proporção com maior número de lavagens não evidenciou essa banda.

As amostras sintetizadas com ácido oleico apresentaram espectros semelhantes ao *bulk* de Co₃O₄. Salientando que a amostra A5-*ac* (4% de ácido oleico) também apresentou a contribuição da fase CoO-fcc devido a presença da Banda 5-b na região (546.95 ± 2.70) cm^{-1} . Além disso, a variação na posição do Centro das Bandas diminui conforme se reduz a concentração de ácido oleico. Associa-se esse comportamento a dois efeitos: a redução no tamanho das nanopartículas e as interações produzidas por uma distribuição de parâmetros de rede na superfície.

As amostras com 100% de oleilamina exibiram espectros com o perfil similar ao do *bulk* de Co₃O₄. Sendo que, um menor deslocamento foi observado no Centro das Bandas, análogo ao observado nas amostras com ácido oleico e óleo de bacaba, podendo ser atribuído ao mesmo fator. No entanto, nessas amostras fica evidente para as Bandas 5 que o uso de uma função lorentziana não compensa os dados experimentais.

Através da decomposição das Bandas 5 das amostras com 100% oleilamina é possível determinar a contribuição das fases CoO-fcc e CoO-hcp para a sua formação. De maneira que, o aumento da potência do laser produz uma oxidação dessas fases para o Co₃O₄. Esse fenômeno foi corroborado na investigação realizada na amostra A8-260, que exibiu esse comportamento para as intensidades do laser em 1.2, 2 e 4 mW, onde a contribuição das bandas correspondentes ao CoO-fcc e CoO-hcp decaem conforme o aumento da intensidade do laser.

Os resultados para as amostras com 100% oleilamina expõem uma deficiência da espectroscopia Raman na caracterização do óxido de cobalto, indicando que o laser utilizado está modificando a superfície do material. Uma alternativa utilizada é a diminuição da intensidade do laser e o tempo de aquisição das linhas, porém, em amostras revestidas com material orgânico isto produz ruídos elevado nos espectros e medidas rápidas podem não descartar a influência de raios cósmicos detectados pelo espectrômetro, por consequência, as bandas podem ser afetadas gerando confiabilidade nas suas reais posições. Vale salientar que, a espectroscopia no infravermelho poderia ser utilizada como recurso para confirmar a presença dessas fases, abstraindo mais efetivamente as informações vibracionais, de modo que, está é considerada uma técnica complementar a espectroscopia Raman.

Os sinais do efeito inelástico nas estruturas do CoO-fcc e/ou CoO-hcp são naturalmente menos intensos em comparação com os do Co₃O₄, isso devido o óxido de cobalto espinélio possui dois sítios cristalográficos de cobalto. Contudo, por menor que seja parcela do efeito detectado, este vai contribuir para formação do espectro Raman que é sensível as interações vibracionais na superfície do nanomaterial. Mas especificamente para o óxido de cobalto, suas fases citadas apresentam bandas muito próximas, o que pode gerar uma informação enganosa quanto a determinação de única fase para as amostras na caracterização via espectroscopia Raman. Dessa maneira, o tratamento dos dados sugere melhor confiabilidade na a possibilidade da contribuição das fases CoO-fcc, CoO-hcp e Co₃O₄ para a formação do espectro Raman do óxido de cobalto.

REFERÊNCIAS.

- [1] LEITE, Diego de O.; PRADO, R. J. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 2, pg. 2504, 2012.
- [2] RODRIGUES, De Giovanni A.; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**. Revista Brasileira do Ensino de Física, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.
- [3] BERG, R. W. (2009). **Raman spectroscopy, ab-initio model calculations, and conformational equilibria in ionic liquids**. Ionic Liquids in Chemical Analysis: Analytical Chemistry, pg. 307-354, 2009.
- [4] OSWALDO, Sala. **1926 - Fundamentos Da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 ed., São Paulo, Editora UNESP, 2008.
- [5] LEAL, L. B. *et al.* **Vibration spectroscopy and body biofluids: Literature review for clinical applications**. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, v. 24, pg. 237–244, 2018
- [6] MURO, Claire K. *et al.* **Vibrational spectroscopy: recent developments to revolutionize forensic science**. Analytical chemistry, v. 87, n. 1, p. 306-327, 2014.
- [7] XU, J. F. *et al.* **Raman Spectra of CuO Nanocrystals**. J. Raman Spectrosc, v. 30, pg. 413–415 1999.
- [8] DA SILVA, S. W. *et al.*: **Stability of Citrate-coated Magnetite and Cobalt–Ferrite Nanoparticles**. IEEE Transactions On Magnetics, v. 39, n. 5, 2003.
- [9] RAVANSHAD, R. *et al.* **Application of nanoparticles in cancer detection by Raman scattering based techniques**. Nano Reviews & Experiments, 9(1), 1373551, 2017.
- [10] CHEN, H. *et al.* **Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery**. Electrochemistry Communications, v. 4, pg. 488-491, 2002.
- [11] NAM, H. J. *et al.* **Optical CO Gas Sensor Using a Cobalt Oxide Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition under Various Argon Pressures**. The Journal of Physical Chemistry B, 110(46), pg. 23081–23084, 2006.
- [12] Wang, X., *et al.* **Decoration of multiwalled carbon nanotubes with CoO and NiO nanoparticles and studies of their magnetism properties**. Journal of Colloid and Interface Science, 337(1), pg. 272–277, 2009.
- [13] Xu, C., *et al.* **Fabrication of CoO nanorods via thermal decomposition of CoC₂O₄ precursor**. Chemical Physics Letters, 366 (5-6), pg. 567–571, 2002.

- [14] JIAO, F.; FREI, H. **Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts.** *Angewandte Chemie*, 121(10), pg. 1873-1876, 2009.
- [15] SALAVATI-NIASARI, M. *et al.* **Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process.** *Inorganica Chimica Acta*, 362(14), pg. 4937–4942, 2009.
- [16] SEO, W. S. *et al.* **Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals.** *Journal of the American Chemical Society*, 127(17), pg. 6188–6189, 2005.
- [17] He X.; Zhong, W.; et al. **Transition Temperature of Wurtzite CoO Nanocrystals as Revealed in Comprehensive Magnetic Characterization.** *Journal Physical Chemistry C*, 118, 13898, 2014.
- [18] He, X.; Shi H., **Synthesis and anomalous magnetic properties of hexagonal CoO nanoparticles.** *Materials Research Bulletin*, 46, 1692, 2011.
- [19] SMEKAL, A. **Zur Quantentheorie der Dispersion.** *Die Naturwissenschaften*, 11(43), 873–875, 1923.
- [20] RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K. S. **A new type of secondary radiation.** *Nature*, v. 121, p. 501-502, 1928.
- [21] RAMAN, C. V. **A New Radiation.** *Indian J. Phys*, 2, 387, 1928.
- [22] RAYLEIGH, Lord. XXXIV. **On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky.** *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47(287), 375–384. 1899.
- [23] MURAMATSU, M. *et al.* **O azul do céu e o vermelho do pôr-do-sol.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 32, n. 3, 3501, 2010.
- [24] MOREIRA, J.; GUEDES, I. **O Efeito Raman, Seara da ciência** <<http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman.htm>> Acessado em 18 de março de 2019.
- [25] LIMA, C.; **Estudo Espectroscópico de Materiais: A múltipla aplicabilidade da espectroscopia Raman na caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados.** 2011. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [26] NEVES, da Silva A.; **Caracterização de Óxidos Nanoestruturados através de Espectroscopia Raman em condições de pressões elevadas.** 2015. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- [27] DA SILVA, Tércio A. **Estudos das Propriedades Vibracionais e Polimorfismo em Materiais**

com Estrutura Metal-Orgânico. 2016. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, 2016.

[28] FERRARO, J. *et al.* **Introductory Raman Spectroscopy.** 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002.

[29] MOREIRA, J.; GUEDES, I. **A espectroscopia Raman, os lasers e o físico brasileiro Sérgio Porto**
<<http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman5.htm>> Acessado em 18 de março de 2019.

[30] JUNIOR, O. F.; SANTANA, A. L. **Contribuição do físico brasileiro Sergio Porto para as aplicações do laser e sua introdução no Brasil.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 32, n. 3, 3601, 2010.

[31] Wang, Y. *et al.* Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). Physical Review Letters, 78(9), pg. 1667–1670, 1997.

[32] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. Physical Review B, 64(7), 2001.

[33] DIXIT, L. *et al.* **Laser Raman Spectra of Transition Metal Oxides and Catalysts.** Applied Spectroscopy Reviews, v. 22, pg. 189-249, 1986.

[34] ESPINOZA-CARRASCO, V. E. **Estudo por Espectroscopia Raman de Efeitos de Localização das Excitações Elementares em SuperRedes e em Ligas Dopadas.** 2005. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

[35] KITTEL, C., Introduction To Solid State Physics. Wiley, 2005.

[36] LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.** 1a ed.: John Wiley & Sons Ltd., 2002. England.

[37] HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy.** 4a ed.: John Wiley & Sons Ltd., 2004. England

[38] NETO, A. M. B. **Estudo do Efeito da Anarmonicidade e Desordem Induzida em Filmes de $GaAs_{1-x}N_x$, Por Espectroscopia Raman.** 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Brasília, Brasília, 2010.

[39] SASAKI, S. *et al.* **X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms.** Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences, 55(2), pg. 43–48, 1979.

[40] RIVAS-MURIAS, B. *et al.* Thermodynamic CoO-Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals. Journal of Raman Spectroscopy, 48(6), 837–841, 2017.

- [41] GALLANT, D.; PEZOLET, M.; SIMARD, S. **Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media.** J. Phys. Chem., v. 110, p. 6871–6880. 2006
- [42] RAVINDRA, A. V. *et al.* **Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14(7), 2014.
- [43] SINGH, R. K. **Many body interactions in binary ionic solids.** Physics Reports, 85(5), 259–401, 1982.
- [44] KROUMOVA, E. M. *et al.* **Bilbao Crystallographic Server: useful databases and tools for phase transitions studies.** Phase Transitions 76, Nos. 1-2, 155-170 (2003). Link: <http://www.cryst.ehu.es/#ramantop> Acessado em 12 de maio de 2019.
- [45] RISBUD, A. *et al.* Wurtzite CoO. Chemistry of Materials, 17(4), pg. 834–838, 2005.
- [46] Wei Zhong *et al.* **Phase- and Size-Dependent Optical and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles** J. Phys. Chem. C, 119, p. 9550–9559, 2015.
- [47] VIJAYA, J. J. *et al.* **A novel synthesis protocol for Co₃O₄ nanocatalysts and their catalytic applications.** RSC Adv., 7, pg 38861–38870, 2017.
- [48] RASHAD, M. *et al.* **CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy.** Journal of Nanomaterials, v. 2013. Article714853,6pages, 2013.
- [49] BURLET, C. *et al.* **Raman spectroscopy as a tool to characterize heterogenite (CoO·OH) (Katanga Province, Democratic Republic of Congo).** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 80(1), pg. 138–147, 2011.
- [50] HADJIEV, V. G. *et al.* **The Raman Spectra of Co₃O₄.** J. Phys. C: Solid State Phys., v. 21, p. 199-201, 1988.
- [51] STELLA, C., *et al.* **Undoped and Mn-doped Co₃O₄ nanorods for ethanol sensing.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26(6), pg. 4178–4184, 2015.
- [52] DIALLO, A. **Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles via Aspalathus linearis: Physical properties,** Green Chemistry Letters and Reviews, 8:3-4, pg. 30-36, 2015.
- [53] CARVALHO JR, R.N.; *et al.* **Supercritical fluid extraction from rosemary (Rosmarinus officinalis): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity.** Journal of Supercritical Fluids, vol.35, p. 197-204, 2005.
- [54] SIERRA-PEREIRA, C. A. **Catalizadores de CuO, Fe₂O₄ ou Co₃O₄ Suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ – Preparação via Sol-Gel in Situ ou Impregnação e Avaliação na Redução de NO com CO.** 2012. 164f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

- [55] LORITE, I. *et al.* **Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co₃O₄ nanoparticles.** *Raman Spectrosc*, 43, pg. 1443–1448, 2012.
- [56] TANG, C.-W. *et al.* **Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS.** *Thermochimica Acta*, v. 473, p 68-73, 2008.
- [57] MATOS, F. C. **Estudo da decomposição térmica de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial.** 2012, 107pg, Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Carlos, 2012.
- [58] PINTO, R. H. H. **Extração do Óleo de Bacaba (*Oenocarpus Bacaba*) com Co₂ Supercrítico: Parâmetros de Processo, Perfil de Ácidos Graxos e Aplicação na Síntese de Nanopartículas De Fe₃O₄.** 2016. 65f. Tese (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Pará – UFPA, Pará, 2016.
- [59] WU, H. *et al.* **In vivo lipidomics using single-cell Raman spectroscopy.** *PNAS* 108, p 3809-3814, 2011.
- [60] JOVANOVIĆ, S. *et al.* **Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles.** *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13844–13856. 2014.
- [61] CHOI, H. C. *et al.* **Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles.** *Vibrational Spectroscopy*, 37(1), 33–38. 2005.
- [62] YANG, J. *et al.* **Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs.** *J. Phys. Chem. C*, 114, 111–119, 2010.
- [63] CALDERÓN, J. A. *et al.* **Electrodissolution of cobalt in carbonate/bicarbonate media.** *Electrochimica Acta*, 47, 4531-4541, 2002.
- [64] WOJDYR, M. **Fityk: a general-purpose peak fitting program.** *Journal of Applied Crystallography*, (2010).

APÊNDICE A – Dados dos Centros das Bandas Extraídos dos Ajustes com Curvas Lorentzianas.

Tabela 7: Dados de Centros extraídos dos ajustes para o Co_3O_4 .

Bandas Espectrais	Centro (cm^{-1})
Banda 1	192.19 ± 0.36
Banda 2	478.46 ± 0.27
Banda 3	518.21 ± 0.30
Banda 4	616.18 ± 0.29
Banda 5-a	681.52 ± 0.10
Banda 5-b	699.01 ± 0.95

Fonte: Arquivo Pessoal.

Tabela 8: Centro das Bandas extraídos dos ajustes para as amostras de óxido de cobalto sintetizados com óleo de bacaba nas proporções de: 10% de óleo com 10 lavagens (A1-10L), 10% de óleo e 5 lavagens (A2-5L) e 5% de óleo (A3).

Bandas Espectrais	Centro (cm^{-1})		
	A1-10L	A2-5L	A3
Banda 1	189.89 ± 0.33	320.26 ± 1.08	190.31 ± 0.24
Banda 2	474.94 ± 0.21	477.01 ± 0.43	473.23 ± 0.15
Banda 3	517.26 ± 0.36	519.95 ± 0.84	515.86 ± 0.29
Banda 3-b	-----	559.35 ± 2.91	-----
Banda 4	612.69 ± 0.61	617.32 ± 0.85	609.89 ± 0.37
Banda 5	680.60 ± 0.06	681.806 ± 0.10	678.41 ± 0.05

Fonte: Arquivo Pessoal.

Bandas Espectrais	Centro (cm^{-1})		
	A4-ac	A5-ac	A6-ac
Banda 1	192.44 ± 0.23	191.41 ± 0.56	189.93 ± 0.38
Banda 2	476.18 ± 0.14	470.61 ± 0.45	467.13 ± 0.58
Banda 3	520.27 ± 0.24	516.01 ± 0.47	513.13 ± 0.57
Banda 3-b	-----	546.95 ± 2.70	-----
Banda 4	614.57 ± 0.41	612.94 ± 1.39	605.60 ± 1.04
Banda 5	681.80 ± 0.08	678.69 ± 0.07	674.08 ± 0.10

Fonte: Arquivo Pessoal.

Tabela 10: Centro das Bandas extraídos dos ajustes para as amostras de óxido de cobalto sintetizados com 100% de oleilamina nas temperaturas de: 220 °C (A7-270), 260 °C (A8-260) e 270 °C (A9-270).

Bandas Espectrais	Centro (cm^{-1})		
	A7-220	A8-260	A9-270
Banda 1	188.36 ± 0.20	188.19 ± 0.26	188.61 ± 0.14
Banda 2	468.62 ± 0.36	466.47 ± 0.22	465.57 ± 0.24
Banda 3	513.08 ± 0.43	507.82 ± 0.31	509.23 ± 0.25
Banda 4	607.29 ± 0.55	603.48 ± 0.36	605.78 ± 0.68
Banda 5	672.83 ± 0.29	670.28 ± 0.11	674.94 ± 0.10

Fonte: Arquivo Pessoal.

Tabela 11: Centro das Bandas extraídos após decomposição em três lorentzianas para as amostras A7-220, A8-260 e A9-270.

Bandas Espectrais	Centro (cm^{-1})		
	A1-220	A7-260	A3-270
Banda L1	663.10 ± 0.53	663.65 ± 1.01	667.97 ± 0.59
Banda L2	673.43 ± 0.44	671.09 ± 1.02	677.94 ± 0.22
Banda L3	682.034 ± 0.53	676.16 ± 1.62	691.68 ± 0.67

Fonte: Arquivo Pessoal.

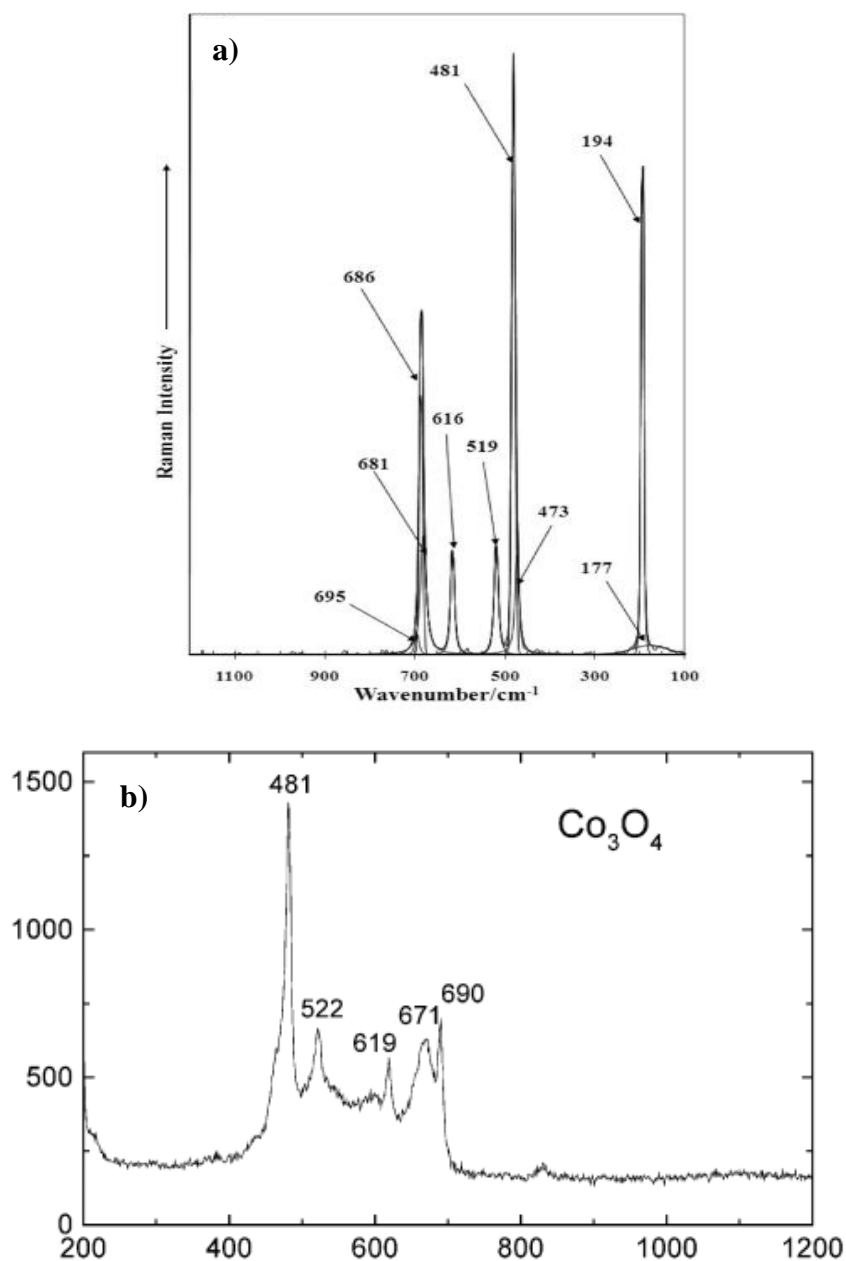
Tabela 12: Centro das Bandas extraídos após decomposição em três lorentzianas na amostra A8-260 nas potencias do laser de 1.2, 2 e 4 mW.

Bandas Espectrais	Potência do Laser (mW)		
	1.2	2	4
	Centro (cm^{-1})		
Banda L1	668.83 ± 0.82	664.50 ± 0.69	670.23 ± 0.71
Banda L2	675.84 ± 0.94	671.25 ± 0.47	678.61 ± 0.41
Banda L3	680.63 ± 1.38	676.25 ± 0.69	685.30 ± 1.15

Fonte: Arquivo Pessoal.

ANEXO 1 – Gráficos extraídos da Literatura para o Óxido de Cobalto (Co_3O_4).

Figura 28: Gráficos obtidos para na literatura para o Co_3O_4 com: a) três funções lorentzianas utilizadas no ajuste e b) duas bandas próximas na região espectral entre 670 a 690 cm^{-1} referente ao modo vibracional A_{1g} .



Fonte: Retirados das referências: a) YANG, J. *et al* [62] e b) CALDERÓN, J. A. *et al.* [63].