

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

NATÁLIA HERÉDIA DE PAULA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPOSTOS  
A BASE DE COBALTO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

NATÁLIA HERÉDIA DE PAULA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPOSTOS  
A BASE DE COBALTO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta.

LONDRINA

2018



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

**NATÁLIA HERÉDIA DE PAULA**

### **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPOSTOS A BASE DE COBALTO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 28 de Junho de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Walmir Eno Pottker  
(UTFPR – Departamento de Matemática)

---

Prof. Dr. Luís Henrique Cardozo Amorin  
(UTFPR – Departamento de Física)

---

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta  
(UTFPR – Departamento de Química)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

## AGRADECIMENTOS

Primeiro, quero agradecer a Deus por me dar vida, por me preencher com fé e sabedoria nos momentos em que o espírito mais precisa. Quero dar meus mais especiais e sinceros agradecimentos ao meu orientador Felipe de Almeida La Porta por ter acreditado em mim desde o início e aceitar fazer parte dessa breve jornada acadêmica e de pesquisa sob sua melhor direção. Foi um caminho difícil, com bons e maus momentos, com erros e sucessos durante o processo, mas graças ao seu apoio, ensinamentos, compreensão e confiança foi possível continuar neste caminho, que com certeza foram uma contribuição inestimável para o meu aprendizado e crescimento pessoal. Agradeço aos membros da banca Walmir Eno Pottker e Luís Henrique Amorin por terem aceitado o convite e participarem deste momento. Agradeço aos meus pais Inês e Marcos, ao meu irmão Fernando, que mesmo devido à distância, sempre me apoiaram e me encheram de força para continuar. Vocês são a maior motivação para que eu possa ser melhor todos os dias. Para os outros membros da minha família pelo carinho e por serem pessoas fundamentais na minha vida. Para todos os membros do Laboratório de Nanotecnologia e Química Computacional (NanoQC) pela amizade e companheirismo, por toda a ajuda e contribuição para que esse trabalho pudesse ser realizado, especialmente ao Victor Yuudi pela ajuda na coleta e tratamento dos dados. Sem dúvida, cheguei a um excelente grupo de pesquisa, no qual aprendi muitas coisas de cada um de vocês. Para os meus amigos que Londrina me deu, em especial, Kaira, Thais, Álvaro, Carlos e André. Muito obrigada a todos vocês por fazer meus dias mais felizes durante estes anos. Finalmente, agradeço a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

## RESUMO

DE PAULA, N. H. **Síntese, caracterização e aplicação de compostos a base de cobalto**. 2018. 49 f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

Compostos nanoestruturados a base de cobalto, na sua forma de óxido ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e oxi-hidróxido ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ), são materiais semicondutores eletroativos muito conhecidos, que envolve múltiplos estados de oxidação e diferentes íons. Particularmente, estes materiais semicondutores têm sido amplamente utilizados em diversas tecnologias, principalmente por apresentarem um baixo custo de processamento, assim como, exibem excelentes propriedades magnéticas, sensoras, catalíticas, ópticas e eletrônicas. Com isso, o estudo dessas potenciais aplicações em diversas tecnologias baseadas em nanocristais de compostos de cobalto tem despertado um enorme interesse científico e industrial ao longo dos últimos anos. Assim, este trabalho é focado no entendimento profundo das propriedades estruturais, ópticas e catalíticas de compostos de cobalto nanoestruturados, preparados pelo método hidrotérmico com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Esses nanomateriais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fotoluminescência (FL), espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível (UV-vis), fotocatalise e decomposição de peróxido de hidrogênio. O compósito  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  preparado com 4 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou uma atividade catalítica superior para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação a amostra sintetizada com apenas 1% de peróxido nas mesmas condições hidrotérmicas. As propriedades ópticas, medidas pela fotoluminescência, demonstram uma banda larga de emissão na região visível do espectro eletromagnético, com propriedades luminescentes superiores para a amostra com 1%. Portanto, neste trabalho discuti-se a influência da composição de fase nas propriedades ópticas e fotocatalíticas destes materiais. Esses estudos podem contribuir para um maior entendimento de suas propriedades fundamentais, assim como, para o desenvolvimento de novas tecnologias emergentes.

Palavras-chave: Compostos de cobalto. Processo Hidrotérmico. Fotocatálise. Fotoluminescência.

## ABSTRACT

DE PAULA, N. H. **Synthesis, characterization and application of cobalt-based compounds**. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

Cobalt-based nanostructured compounds, in their oxide form ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) and oxyhydroxide ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ), are well-known electroactive semiconductor materials, involving multiple oxidation states and different ions. Particularly, these semiconductor materials have been widely used in various technologies, mainly because they present a low cost of processing, as well as, exhibits excellent magnetic, sensor, catalytic, optical and electronic properties. Thus, the study of these potential applications in several technologies based on nanocrystals of cobalt compounds has aroused a great scientific and industrial interest in the last years. Thus, this work is focused on the deep understanding of the structural, optical and catalytic properties of nanostructured cobalt compounds, prepared by the hydrothermal method with different concentrations of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). These nanomaterials were characterized by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), ultraviolet and visible (UV-vis) reflectance spectroscopy, photocatalysis and hydrogen peroxide decomposition. The composite  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  prepared with 4% of  $\text{H}_2\text{O}_2$  presented superior catalytic activity for the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in relation to the sample synthesized with only 1% of peroxide in the same hydrothermal conditions. The optical properties, measured by photoluminescence, demonstrate a broad emission band in the visible region of the electromagnetic spectrum, with superior luminescent properties for the 1% sample. Therefore, in this work we will discuss the influence of phase composition on the optical and photocatalytic properties of these materials. These studies can contribute to a greater understanding of their fundamental properties, as well as to the development of new emerging technologies.

Keywords: Transition metal oxides. Cobalt compounds. Hydrothermal process. Photocatalysis. Photoluminescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cúbica do tipo espinélio do $\text{Co}_3\text{O}_4$ (a) e configurações dos átomos nos planos cristalinos (b) {100}, (c) {110}, (d) {111}, (e) {112}.....	16
Figura 2 – Representação das diferentes morfologias do $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	20
Figura 3 – Estrutura Molecular do Azul de Metileno em diferentes valores de pH..	24
Figura 4 – Diagrama da síntese hidrotérmica convencional.....	27
Figura 5 – Aparato experimental para realização da decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	28
Figura 6 – DRX das nanopartículas de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ . ....	32
Figura 7 – Análise de Williamson-Hall de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ sinterizadas com 1 e 4% de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	34
Figura 8 – Posição dos clusters na célula unitária do (a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ e do (b) $\text{CoO}(\text{OH})$ .....	35
Figura 9 – Curvas de UV-vis reflectância de (a) 1% e (b) 4% de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ .....	36
Figura 10 – FL de nanopartículas de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ sintetizadas em diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	37
Figura 11 – Análise de degradação de $\text{H}_2\text{O}_2$ de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ em 1% e 4% de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	39
Figura 12 – Análise de degradação de $\text{H}_2\text{O}_2$ de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ em (a) 1% e 4% de $\text{H}_2\text{O}_2$ e cinética da degradação em (b).....	39
Figura 13 – Espectros de absorção da fotocatalise de nanopartículas de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ em (a) 1% e (b) 4% de $\text{H}_2\text{O}_2$ , cinética da fotocatalise em (c) e (d) e modelo de alinhamento das bandas em (e).....	40

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
1.1	Objetivos.....	12
1.1.1	Objetivo Geral.....	12
1.1.2	Objetivos Específicos.....	12
1.2	Justificativa.....	12
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
2.1	Compostos a base de cobalto.....	14
2.2	Síntese Hidrotérmica Convencional.....	18
2.3	Aplicações.....	20
2.3.1	Atividade catalítica.....	20
2.3.1.1	Uso de oxidantes para acelerar as reações de fotocatalise.....	24
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.</b>	<b>MATERIAIS</b> .....	<b>26</b>
3.1.1	Síntese de nanopartículas de Óxido de Cobalto.....	26
3.1.2	Atividade Catalítica.....	26
3.1.2.1	Decomposição catalítica de Peróxido de Hidrogênio.....	26
3.1.2.2	Fotocatalise.....	26
<b>3.2</b>	<b>MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
3.2.1	Síntese hidrotérmica convencional.....	27
3.2.2	Atividade Catalítica.....	27
3.2.2.1	Decomposição catalítica do Peróxido de Hidrogênio.....	27
3.2.2.2	Fotocatalise.....	28
3.2.3	Caracterizações.....	29
3.2.3.1	Difração de raios X.....	29
3.2.3.2	Fotoluminescência.....	29
3.2.3.3	Fotocatalise.....	29
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
4.1	Análise estrutural de compósitos a base de cobalto.....	31
4.1.1	Difratometria de raios X (DRX).....	31
4.2	Propriedades ópticas.....	35
4.2.1	Espectroscopia de Reflectância (UV-vis).....	35



## SUMÁRIO

4.2.2	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	36
4.3	Compósitos de cobalto como catalisadores .....	37
4.3.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio.....	37
4.3.2	Fotocatálise .....	39
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Recentemente, compostos nanoestruturados baseados no cobalto (tais como, o óxido ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), hidróxido ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), oxi-hidróxido ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ) de cobalto) tem despertado um enorme interesse científico e industrial, devido ao baixo custo de processamento que este material apresenta, assim como, exhibe excelentes propriedades físico-químicas, fazendo com que várias ciências tenham interesse em suas propriedades e façam uso desses compostos (GENG et al., 2008). Neste contexto, esses compostos apresentam significância ambiental uma vez que podem ser amplamente utilizados no tratamento de diversos resíduos químicos de alta periculosidade devido a sua elevada propriedade de fotodegradação e, além disso, esses materiais podem também apresentar interessantes propriedades ópticas e magnéticas (NAKAMURA, 2012; RAMOS, 2011; WU, LAU, GENG, 2017; LEE, CHIN, SOW, 2014). Em particular, sua característica catalítica está intimamente ligada à capacidade de adsorver poluentes, podendo ser utilizado em tecnologias de purificação da água e descontaminação de sistemas naturais. As pesquisas nessa área buscam o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados, quimicamente e biologicamente inertes, resistentes a fotocorrosão, que apresentem fotoestabilidade, baixo custo, fácil processamento e atividade fotocatalítica considerável (NAKAMURA, 2012).

O grande interesse no desenvolvimento de novos materiais manométricos, isto é, com pelo menos uma de suas dimensões com até ~100 nm, para aplicação no tratamento de efluentes, vem se tornando uma prática cada vez maior ao longo dos anos. Visando à vantagem do aumento de área superficial em relação ao seu volume, o que de certo modo possibilita uma maior disponibilidade de sítios ativos para auxiliar na decomposição de diversos compostos orgânicos complexos, bem como, proporcionando maior superfície exposta para os diversos processos catalíticos de interesse (BADOCH, 2015). A partir de então, os estudos nesta importante área do conhecimento foram diversificados, principalmente devido à descoberta de novos materiais funcionais e, além disso, estes trabalhos focam no entendimento das propriedades catalíticas de materiais semicondutores baseados no cobalto que são capazes de gerar radicais e que podem degradar uma grande variedade de compostos orgânicos presentes em efluentes de características diversas.

Neste contexto, os materiais semicondutores nanocristalinos são, hoje em dia, amplamente utilizados em aplicações de interesse na área ambiental que requerem boas propriedades catalíticas, tornando-se indispensáveis para muitas aplicações como, por exemplo, no tratamento de efluentes, como catalisador, em dispositivos capacitores e purificação de ar em recintos fechados, no desenvolvimento de superfícies auto-limpantes e auto-esterilizantes, no tratamento de gases, descontaminação do solo, (ARAUJO et. al., 2016; MARTINS, HEWER, FREIRE, 2007; FASHANDI et. al., 2016; CONTE, 2007; FERREIRA, 2005), entre outras.

É ainda possível observar, que as pesquisas contemporâneas, de um modo geral, em ciência e engenharia de materiais caminham em direção à elucidação dos complexos fenômenos físicos e químicos que ocorrem no mundo microscópico. Desse modo, entender a estreita relação entre as propriedades estruturais e eletrônicas para uma ampla variedade de novos materiais nanoestruturados é um passo crucial importante para sua concepção e aplicação, representando um grande desafio para pesquisadores do mundo inteiro. Desta forma, ainda existe a necessidade de um estudo mais fundamental deste tipo especial de sistema, desde sua concepção, devido sua grande importância tecnológica em inúmeras aplicações. Portanto, acredita-se que estes estudos, por sua vez, possam levar a novas perspectivas sobre o seu comportamento físico e químico a nível atômico, sendo de fundamental importância para concepção, assim como, para o desenvolvimento da próxima geração de novos materiais funcionais nanoestruturados (LONGO; LA PORTA, 2017).

No presente trabalho, com o intuito de entender um pouco mais sobre as possíveis aplicações de compostos a base de cobalto, com ênfase em aplicações fotocatalíticas, é apresentado um abrangente estudo acerca de suas propriedades de partículas nanométricas destes compostos, obtidos por uma síntese hidrotérmica convencional, usando diferentes concentrações de  $H_2O_2$ . Será de interesse, explorar uma correlação entre as propriedades intrínsecas do sistema, tais como suas características estruturais e seu desempenho como agente de degradação em compostos orgânicos de interesse.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterização de compostos a base de cobalto para evidenciar suas possíveis aplicações em catálise.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Este trabalho visa:

- Sintetizar de forma controlada nanopartículas de compostos de cobalto via uma rota hidrotérmica convencional.
- Caracterizar estruturalmente, eletronicamente, opticamente e sua aplicabilidade fotocatalítica.
- Viabilizar a aplicação no desenvolvimento de materiais funcionais para tratamento de efluentes.
- Propor mecanismos relevantes para aplicação em degradação de compostos orgânicos de interesse.

## 1.2 Justificativa

O crescimento da indústria química faz com que ocorra o aumento do volume de resíduos lançados deliberadamente na natureza. Muitas indústrias utilizam da emissão de gases e uso de diversos corantes em seus mais variados processos produtivos, portanto, desta forma é importante que se criem novas técnicas de controle e remoção destes contaminantes (KIMURA et al., 1999). Esses efluentes oriundos, por exemplo, dos diversos processos de tingimento e impressão têxtil, mesmo contendo uma pequena concentração de corantes em soluções aquosas, são responsáveis pelo lançamento de cerca de 1,20 toneladas desse corante ao meio ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Sendo capazes de apresentar uma forte coloração, os corantes acabam reduzindo e/ou impedindo que a luz consiga penetrar, podem prejudicar assim, a fotossíntese da flora aquática

além, de aspectos relacionados ao risco toxicológico à saúde humana (CARDOSO, 2010). Algumas técnicas como adsorção, fotocatalise heterogênea, floculação, degradação, redução e troca iônica, têm se mostrado bem eficiente para a remoção desses diversos corantes comumente encontrados em efluentes industriais (GUARATINI; ZANONI, 2000). Hitz, et al. utilizaram da técnica de adsorção em lodo ativado, para redução da concentração de cor (HITZ, et al., 1978). Gould, et al. utilizaram ozônio para degradar corantes orgânicos sintéticos (GOULD, et al., 2008). Nesse contexto, as pesquisas nessa área buscam o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados, que sejam quimicamente e biologicamente inertes, resistentes a fotocorrosão, que apresentem elevada fotoestabilidade, fácil processamento, baixo custo e escalável, assim como, tenham uma atividade fotocatalítica considerável.

Assim, este trabalho justifica-se pela importância da síntese destes promissores semicondutores a base de cobalto, devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. O foco principal deste projeto consiste em desenvolver a capacidade de sintetizar nanopartículas destes compostos, que serão sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional, buscando uma compreensão detalhada de suas propriedades estruturais, ópticas e catalíticas a fim de explorá-las e correlacionar com suas propriedades de interesse, determinando assim, algumas aplicações possíveis para o amplo uso deste material em tecnologias emergentes, atendendo às necessidades na área de segurança, saúde e ambiental. Além disso, neste estudo serão utilizadas diferentes condições experimentais para a síntese hidrotérmica dos compostos nanoestruturados, de forma que seja possível um estudo cinético detalhado do mecanismo de crescimento deste nanomaterial. Desse modo, espera-se melhorar de certa forma as suas propriedades, especialmente o comportamento como fotocatalisador do material proposto no presente estudo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Compostos a base de cobalto

Óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de metais de transição, em geral, são materiais promissores para o desenvolvimento de novos dispositivos. Nesse contexto, a investigação dos conceitos físicos fundamentais envolvidos acerca do seu exótico comportamento em nanoescala, é ainda um campo aberto para investigação, devido às suas interessantes propriedades na área da óptica, sensora, magnética, catalítica e elétrica (NEGI et al., 2013). Dentre estes materiais a base de cobalto, em particular, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é um importante semicondutor do tipo-p com um *band gap* direto que varia entre 1,48 a 2,19 eV (GARCIA, et al., 2013). Porém, valores de *bandgap* menores, na faixa de 1,00 à 0,70 eV, também tem sido reportados na literatura para estes materiais, devido a uma transição proibida direta envolvendo os subníveis d-d dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraédricos deste óxido (QIAO et al., 2013). Além do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , outros compostos derivados como,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e o  $\text{CoO}(\text{OH})$ , são especialmente interessantes devido as suas boas propriedades físicas e químicas, o que os torna materiais amplamente aplicados em baterias secundárias de íon de lítio, sensores de detecção de gás, catálise heterogênea, materiais magnéticos, dentre outras aplicações (SU, DOU, WANG, 2014).

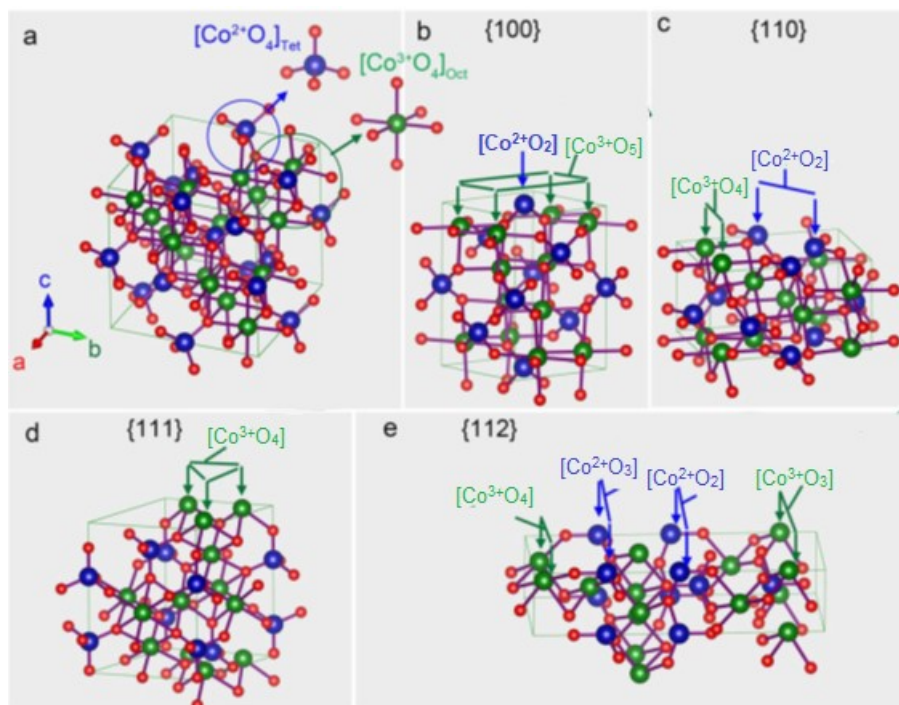
Nos últimos anos, particularmente o  $\text{CoO}(\text{OH})$ , vem sendo estudado com um grande destaque para suas potenciais aplicações como fotocatalisadores, sendo ainda, utilizado como material alternativo para uma degradação eficiente de uma grande variedade de compostos orgânicos, com o intuito de melhorar o desempenho de catalisadores baseados no  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (GENG, 2008; YANG, et al., 2010). Nanoestruturas não estequiométricas de  $\text{CoO}(\text{OH})$ , com elevada área superficial ativa, exibiram uma sensibilidade superior ao CO em temperatura ambiente, bem como, boa reprodutibilidade e curto tempo de resposta/recuperação (GENG, 2008; YANG, et al., 2010). O  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , também apresenta propriedades interessantes, sendo bem conhecido como um aditivo de pilhas secundárias alcalinas), bem como, representa um importante material precursor de catalisadores heterogêneos e para materiais como  $\text{CoO}(\text{OH})$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (YANG, et al., 2010). O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  pode cristalizar em dois polimorfos,  $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  na qual, a fase  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  possui o mesmo arranjo tridimensional regular de átomos, sendo portanto, um composto isoestrutural,

do tipo hidrotalcita (CREPALDI, VALIM, 1998; LIU, et al., 2005), isto é, que possui camadas com a estrutura do tipo brucita e um espaçamento entre essas camadas, de aproximadamente 7 Å, (dependendo dos ânions intercalados), em comparação com a forma  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> com espaçamento entre camadas de aproximadamente 4,6 Å (YANG, et al., 2010). Enquanto que, o  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> é uma fase estequiométrica do óxido de cobalto, com estrutura também do tipo brucita, com arranjo hexagonal dos íons Co<sup>2+</sup> em linhas alternativas dos sítios octaédricos (YANG, et al., 2010).

Entre os compostos derivados das diferentes estequiometrias do óxido de cobalto, há três tipos principais de estequiometrias descritas na literatura: CoO, contendo cobalto divalente, cristalizando em uma estrutura cúbica, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constituído por cobalto trivalente encontrado em uma estrutura do tipo hexagonal (SILVA, 2008) e o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que é um óxido misto (DIAS, MORELLI, MAESTRELLI, 2016; SANTOS, 2010a; VIKAS, et. al., 2012). Dentre estas diferentes estequiometrias, particularmente, o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é o principal composto estudado.

Neste contexto, do ponto de vista estrutural, é bem conhecido que o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possui uma estrutura cúbica espinélio normal, isto é, do tipo (Co<sub>x</sub><sup>2+</sup> Co<sub>y</sub><sup>3+</sup>) O<sub>4</sub>, sendo a proporção desses cátions no cristal estequiométrico de 1:2, respectivamente, onde os íons Co<sup>2+</sup> ocupam clusters tetraédricos [CoO<sub>4</sub>] e Co<sup>3+</sup> ocupam clusters octaédricos [CoO<sub>6</sub>], enquanto o oxigênio ocupa os vértices e faces da estrutura, como ilustrado na Figura 1. A presença de cátions de diferentes valências na mesma estrutura resulta em diversas propriedades, destacando-se as ópticas, catalíticas e eletrônicas. Essa fase é uma das formas mais estáveis para o óxido de cobalto nas condições ambientais e é amplamente utilizada na indústria, especialmente nas áreas de eletroquímica e catálise (DIAS, MORELLI, MAESTRELLI, 2016; SANTOS, 2010a; VIKAS, et. al., 2012).

**Figura 1** – (a) Estrutura cúbica do tipo espinélio do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e configurações dos átomos nos planos cristalinos (b)  $\{100\}$ , (c)  $\{110\}$ , (d)  $\{111\}$ , (e)  $\{112\}$



Fonte: (SU, DOU, WANG, 2014)

A Figura 1 representa a estrutura cúbica do tipo espinélio normal do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , na qual os íons de  $\text{Co}^{2+}$  ocupam um oitavo dos interstícios tetraédricos, enquanto os íons  $\text{Co}^{3+}$  ocupam metade dos interstícios octaédricos, assim como, demonstra alguns planos cristalinos e a influência que estes exercem sobre as propriedades das superfícies expostas nas direções  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  e  $\{112\}$  do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (SU, DOU, WANG, 2014).

Os planos cristalinos dos nanocristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  exercem forte influência em sua atividade catalítica, bem como, nas suas outras propriedades citadas anteriormente. Em particular, é amplamente reconhecido que muitas destas propriedades, assim como, a reatividade destes nanomateriais são fortemente dependentes da direção de crescimento e de suas superfícies expostas. Geralmente, durante o crescimento destes materiais a orientação dos planos, afeta não somente a forma final das partículas, isto é, sua morfologia, mas também desempenha um papel crucial em sua reatividade, bem como, pode acabar gerando um efeito diferente em suas diversas aplicações. Portanto, como o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é amplamente utilizado, por exemplo, como sensor de gás (SU; DOU; WANG, 2014; NATILE; GLISENTI, 2002) e em catálise (LIANG; et al., 2011; CHEN; et al., 2016),



particularmente, a compreensão da direção de crescimento e de suas superfícies expostas, bem como, seus efeitos sobre suas atrativas propriedades físico-químicas, é de extrema importância para a concepção de diversos dispositivos multifuncionais, e ainda é um campo aberto para a investigação.

Os cristais de óxido metálico com planos cristalinos bem definidos e alto índice de Miller podem, em teoria, apresentar uma elevada atividade catalítica, pois estes planos possuem uma alta energia de superfície que é associada a uma elevada reatividade química. Porém, a obtenção de nanoestruturas com superfícies expostas de alto índice de Miller representa um dos maiores desafios, do ponto de vista sintético, uma vez que tais faces expostas são altamente instáveis termodinamicamente. Vale ressaltar também que essas superfícies são rapidamente consumidas durante o processo de crescimento destes materiais, ou seja, devido a sua elevada reatividade. Além disso, o íon de  $\text{Co}^{3+}$  é particularmente considerado como sendo um melhor sítio ativo quando comparado com o íon  $\text{Co}^{2+}$ . Portanto, a densidade desses íons  $\text{Co}^{3+}$  é geralmente um fator crítico para melhorar seu desempenho em aplicações como dispositivos sensores, ou como catalisadores, justificando, portanto a boa performance da fase  $\text{CoO(OH)}$ , que embora seja considerado como um oxi-hidróxido não estequiométrico, esta fase possui particularmente uma maior proporção de sítios ativos de  $\text{Co}^{3+}$  expostos quando comparado ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (YANG et al., 2010).

Por outro lado para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , em particular, o plano cristalino  $\{111\}$  é o mais ativo, devido a uma maior energia superficial, de aproximadamente  $2,31 \text{ J.m}^{-2}$ , quando comparado com outros planos, como por exemplo,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  com valores de energias de superfície em  $0,92$ ,  $1,31$  e  $1,47 \text{ J.m}^{-2}$ , respectivamente (YANG, et al., 2010). Geralmente, as superfícies de alta energia possuem uma grande densidade de átomos de baixa coordenação, com alta reatividade, ou seja, influenciando drasticamente nas propriedades da superfície do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (SU; DOU,; WANG, 2014). Assim, tem sido amplamente reportado na literatura que o controle das condições de síntese possibilita modular a proporção destas faces expostas, levando a obtenção de uma grande variedade de morfologias. Portanto, a escolha da estratégia de síntese pode favorecer, por exemplo, a obtenção de uma forma final de cristal desejada e, portanto, representa um passo fundamental para obtenção de materiais com propriedades completamente novas como será melhor detalhado a seguir.

## 2.2 Síntese Hidrotérmica Convencional

Nas últimas décadas, diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas para preparação de nanopartículas e, apesar da maioria das pesquisas se concentrarem na preparação de nanopartículas constituídas de metais nobres, a preparação, caracterização e aplicação de nanopartículas a base de outros metais de transição como, por exemplo, os diversos óxidos, hidróxido e oxi-hidróxido de cobalto, também tem atraído um vasto interesse devido à sua importância em aplicações tecnológicas baseadas em suas excelentes propriedades físicas e químicas (BYRAPPA; YOSHIMURA, 1998).

Existem vários métodos descritos na literatura para a obtenção de compostos a base de cobalto, incluindo decomposição térmica (SANTOS, 2010a), deposição por laser pulsado (MUNIZ, 2012), combustão (TONIOLO, 2009), método sol-gel (SANTOS, 2010a), microemulsão inversa (JUNIOR, 2016). No entanto, muitos dos métodos elencados apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, falta de controle sobre a distribuição do tamanho de partículas, bem como, a necessidade de altas temperaturas e tempos de síntese. Além disso, é imprescindível que o método de síntese a ser realizado deve ser reprodutível, apresentar nanopartículas monodispersas, com um controle de seu tamanho e da sua morfologia.

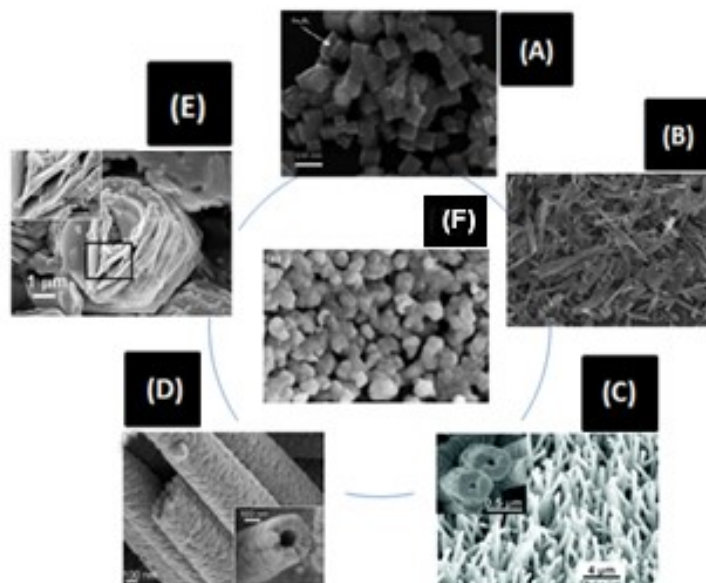
Nesse contexto, a síntese hidrotérmica tem um interesse potencial no campo de sínteses industriais, pela sua versatilidade e por ser uma alternativa eficiente para a redução dos custos de energia no processamento de estruturas complexas. Em particular, o termo hidrotérmico, surgiu a partir dos trabalhos do geologista britânico Roderick Murchison (BYRAPPA; YOSHIMURA, 1998). Neste caso, ele refere-se a uma reação heterogênea em presença de um mineralizador ou de um solvente aquoso, em condições de altas temperaturas e pressão, ou seja, de modo a dissolver e recristalizar materiais que são insolúveis em condições normais de síntese (BYRAPPA; YOSHIMURA, 1998). Assim, uma grande variedade de fases metaestáveis podem ser facilmente obtidas. Para outros solventes, diferentes da água, adotamos o termo solvotérmico.

Em geral, as reações hidrotérmicas são normalmente realizadas em condições moderadas, envolvendo o aquecimento dos reagentes (frequentemente sais de óxidos, hidróxidos ou pós de metais dispersos em soluções aquosas ou

suspensões de precursores em pH controlado). Além disso, este método não requer a necessidade de precursores de alta pureza, bem como, do uso de equipamentos caros. Sendo assim, esse método de síntese acaba favorecendo a obtenção de uma vasta variedade de materiais altamente cristalinos de alta pureza e bem homogêneos. Baseado no simples controle das condições experimentais de síntese utilizada, isto é, temperatura e tempo de tratamento, concentração de solventes, pH, agente mineralizador, reagentes, a introdução ou remoção de aditivos entre outros é possível a obtenção de materiais com características físicas únicas, incluindo diferentes tamanhos e morfologias (CARNEIRO, 2012), além de ser possível obter quase 100% de eficiência na conversão do material precursor, podendo-se obter cristais simétricos de alta pureza e homogeneidade (CARNEIRO, 2012; JUNIOR, 2008; LI, 2005; SUN, 2011). A temperatura de síntese pode variar de 80 °C a 400 °C e as pressões variam desde próprios fluidos em expansão até aproximadamente 100 MPa (JUNIOR, 2008).

Sendo assim, nanocristais a base de cobalto podem ser facilmente sintetizados em diferentes tipos de morfologias e tamanhos baseados nesta simples estratégia de processamento, incluindo na sua forma de (a) *cubos* (MULINARI; et al., 2013), (b) *bastões* (SUN; et al., 2015), (c) *firos* (LI; TAN; WU, 2008), (d) *tubos* (LOU; et al., 2008), (e) *folhas* (CHEN; et al., 2010) e (f) *esferas* (KHANSARI; SALAVATI-NIASARI; BABAHEYDARI, 2012), como ilustrado na Figura 2.

**Figura 2** - Representação das diferentes morfologias do  $\text{Co}_3\text{O}_4$



**Fonte:** Adaptado de (MULINARI; et al., 2013; SUN; et al., 2015; LI; TAN; WU, 2008; LOU; et al., 2008; CHEN; et al., 2010; KHANSARI; SALAVATI-NIASARI; BABAHEYDARI, 2012)

Assim dentre os métodos apresentados, a síntese hidrotérmica se torna vantajosa por utilizar temperaturas de reação relativamente baixa, e com um menor tempo de síntese frente a outras estratégias tradicionais de processamento, ou seja, proporcionando uma homogeneidade de seu tamanho e forma, bem como, possibilitando a obtenção de produtos altamente cristalinos com uma composição química bem definida. Desse modo, neste trabalho o método hidrotérmico será utilizado para o crescimento destes novos materiais nanoestruturados a base de cobalto.

## 2.3 Aplicações

### 2.3.1 Atividade Catalítica

Como é bem conhecido, o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é amplamente usado como um poderoso oxidante em muitos processos industriais. A decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução é uma reação direta e, portanto, tem sido amplamente aplicada como uma reação de teste em laboratório. Assim, essa reação permite analisar a atividade redox tanto em catálise homogênea como heterogênea e para aplicações, como a epoxidação de dupla ligação para a

produção de óxido de propeno (RUSSO; et al., 2013). Em geral,  $H_2O_2$  é um poderoso agente oxidante e um excesso na sua utilização é necessário, visando sua alta reatividade, para obter-se uma alta conversão na formação de radicais hidroxilas e superóxido. Assim, este componente deve ser primeiramente eliminado antes de qualquer contanto com efluentes, ou seja, evitando potenciais danos ao meio ambiente. Portanto, a principal vantagem associada ao seu enorme uso é na sua degradação em subprodutos não tóxicos (oxigênio e água), visando opções de tratamento de água por exemplo. Além disso, a decomposição de  $H_2O_2$  pode ser empregada como monopropelente para atuadores hidráulicos e pneumáticos, fonte de oxigênio e fornecedor de calor devido à sua natureza fortemente exotérmica (KIM; HWANG; KNOW, 2007)

Um dos métodos mais populares e eficazes para eliminar o  $H_2O_2$  é a sua decomposição catalítica heterogênea do  $H_2O_2$ . Segundo estudos da literatura, o  $Co_3O_4$  apresentou excelente atividade catalítica para a decomposição de  $H_2O_2$  (MAKHLOUF; ABU-ZIED; MANSOURE, 2013). Neste trabalho, a decomposição de  $H_2O_2$  foi selecionada como uma reação modelo para avaliar os desempenhos catalíticos das diferentes composições de  $Co_3O_4/CoO(OH)$  sintetizadas.

Outro método de avaliar suas propriedades catalíticas será através da realização de fotocatalise. Processos conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam principalmente na formação de radicais hidroxilas ( $OH^\bullet$ ). Em geral, os  $OH^\bullet$  atacam moléculas orgânicas pela captura de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações (SCHOONMAN; PERNIU, 2014; RAMOS, et al., 2015). Os POAs podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas – utilizando  $H_2O_2$ ,  $O_3$  e/ou luz ultravioleta – e aqueles que envolvem reações heterogêneas – utilizando geralmente óxidos ou metais fotoativos (HUANG; DONG; TANG, 1993). Dentre os sistemas típicos de POAs em que os compostos de cobalto podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos destacam-se: a fotocatalise.

Assim, os processos de fotocatalise heterogênea tiveram sua origem no início da década de setenta, marcada pelo início do desenvolvimento de células fotoeletroquímicas, com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Em 1972, a partir de um trabalho de Fujishima e Honda que descreveram a oxidação da água, gerando hidrogênio e oxigênio, muitas pesquisas

foram focadas para o estudo de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

O estudo da fotocatalise, visando sua aplicação na descontaminação ambiental, foi explorado pela primeira vez na literatura por Pruden e Ollis, onde em seus trabalhos com partículas de  $\text{TiO}_2$  demonstraram a completa mineralização de clorofórmio e tricloroetileno (PRUDEN; OLLIS, 1983a; PRUDEN; OLLIS, 1983b). Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa, devido à sua potencialidade de aplicação como um promissor método de destruição de poluentes com características complexas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Em suma, o processo de fotocatalise (isto é, luz + catalise), em particular, pode ser entendido como a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Desse modo, um material semicondutor pode ser particularmente caracterizado pela respectiva posição de suas bandas de valência (BV) e de condução (BC), sendo, portanto, a diferença de energia (ou barreira) entre elas conhecida como *bandgap*.

A partir de uma perspectiva fundamental, e respeitando os princípios da quântica, é amplamente aceito que a absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *bandgap* destes materiais resulta na promoção de elétrons ( $e^-$ ) da BV para a BC com geração concomitante de lacunas ( $h^\circ$ ) na BV. Assim, é bem conhecido que estes pares de éxcitons ( $e^-/h^\circ$ ) fotogerados desempenha um papel crucial em muitas reações. Particularmente, estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do tipo de semicondutor e do pH (FERREIRA; DANIEL, 2004). Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $\text{HO}^\circ$ , que é um agente altamente oxidante, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do material semicondutor. Devido a sua alta reatividade,  $\text{HO}^\circ$  podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico, formando moléculas menores e menos poluentes. Podem também mineralizá-los, transformando-os em  $\text{CO}_2$  e água (ERTL; KNOZINGER; WEITKAMP, 1999).

De um modo geral, a eficiência da fotocatalise irá depender prioritariamente da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação dos pares de  $e^-/h^\circ$ . Assim, para aumentar essa eficiência é necessário dificultar essa recombinação (FERREIRA; DANIEL, 2004), ou seja, possibilitando por sua vez um maior tempo para que as

reações que formam os radicais oxidantes possa ocorrer durante este processo. Essa alta eficiência pode ser realizada através de modificações superficiais e/ou estrutural do semicondutor e dopagem com íons metálicos, substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor, além do emprego de compósitos (FERREIRA; DANIEL, 2004). Um semicondutor que possa ser ativado na região da luz visível, que compreende uma porcentagem relativamente alta do espectro solar, é de grande interesse (CANDAL; et al. 2001).

Fatores secundários como, morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção também afetam o seu desempenho como catalisador (SURI; et al., 1993). Portanto, espera-se de um bom catalisador características como, elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula e ausência de porosidade interna (GÁLVEZ; et al., 2001). Os compostos a base de cobalto são candidatos para aplicações em degradação de compostos orgânicos prejudiciais em meio aquoso, devido a sua elevada estabilidade e poder de oxidação. Entretanto, para a eliminação de poluentes inorgânicos a escolha do catalisador é algo muito mais complexo devido a fatores como solvatação, interações eletrostáticas de superfícies, etc (DOMÉNECH, 1993).

Sendo assim, em relação aos diferentes tipos de catalisadores disponíveis, a melhor escolha irá depender, além das características citadas anteriormente, do composto orgânico alvo ao qual o catalisador deverá ser empregado para promover a sua completa degradação. Chiou et al. relatam que o uso de nanopartículas metálicas é de grande interesse devido a um potencial de Fermi maior (CHIOU; et al., 2008), sendo uma vantagem em reações que ocorra formação de radicais, portanto uma propriedade que acaba sendo útil na catálise de reações com transferência de elétrons. Esta propriedade é também característica para os materiais semicondutores, categoria na qual se enquadram os compostos a base de cobalto (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA; et al., 2013).

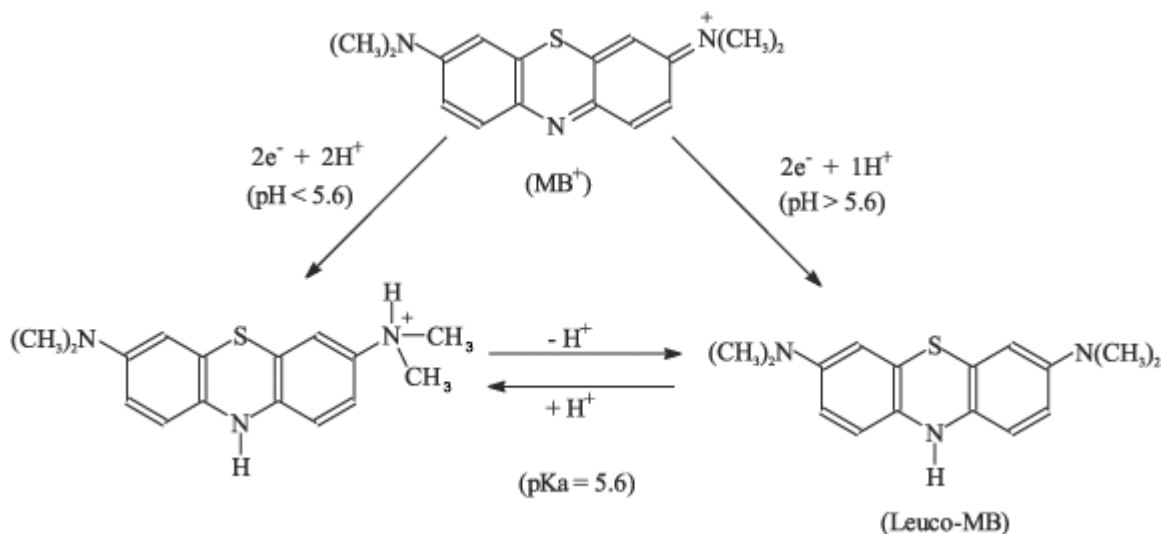
Tradicionalmente os corantes apresentam inúmeras aplicações em diversos setores industriais. Em geral, a molécula de um corante divide-se em duas partes principais, sendo a primeira um grupo cromóforo, e a segunda, uma estrutura que, por sua vez, é responsável pela fixação do corante à fibra (ou seja, podendo formar ligações do tipo covalente com a fibra).

Esses compostos químicos são difíceis de serem degradados e na maioria das vezes acabam sendo descartados nos efluentes, sem qualquer tipo de

tratamento, acarretando inúmeros problemas tais como, a degradação da biota aquática, devido à interferência na absorção de luz pelos vegetais e animais, alteração nos ciclos biológicos afetando, principalmente, os processos fotossintéticos e tornando a água imprópria para consumo humano (SALLEH; et al., 2011; LIBERATTI; et. al., 2014; SILVA; et al, 2012).

O corante azul de metileno (AM), cuja massa molar é 373,92 g/mol, e têm sua estrutura molecular (em diferentes valores de pH's) representada na Figura 3. Particularmente, este corante é um composto aromático heterocíclico altamente solúvel, que em solução, apresenta uma característica coloração azul (SALLEH; et al., 2011; SANTOS, 2010b). Devido estas características, em geral, a degradação desta molécula modelo pode ser facilmente acompanhada por espectroscopia de absorção no UV/vis.

**Figura 3** – Estrutura Molecular do corante Azul de Metileno em diferentes valores de pH.



**Fonte:** (Scotti; et al., 2006)

### 2.3.1.1 Uso de oxidantes para acelerar as reações de fotocatalise

O uso de peróxidos inorgânicos como, por exemplo,  $H_2O_2$ , tem demonstrado excelentes resultados no aumento das velocidades de degradação fotocatalítica de diferentes contaminantes orgânicos. Devido que o  $H_2O_2$  é considerado um melhor receptor de elétrons que o oxigênio molecular. Além disso, a adição de certa quantidade de  $H_2O_2$  torna-se uma via (a mais) na geração de radicais hidroxilas, utilizados no processo de degradação de uma grande variedade de poluentes



orgânicos. Isto resulta em tempos de residência bem menores, e, conseqüentemente, permite o tratamento de uma maior quantidade de efluente devido estes radicais não serem seletivos.

Uma estratégia para inibir a recombinação dos pares elétron/buraco ( $e^-/h^0$ ) é adicionar outros receptores de elétrons à reação, que os aceitem de forma irreversível (MALATO; et al., 1999). Os aditivos devem satisfazer os seguintes critérios: dissociar-se em subprodutos inofensivos à saúde humana e ao meio ambiente e levar à formação de radicais  $OH^\bullet$  ou outros agentes oxidantes (MALATO; et al., 1999). Esses oxidantes melhoram a eficiência do processo fotocatalítico em sistemas com elevada intensidade de luz, especialmente pela inibição da recombinação  $e^-/h^0$ . (CIEMAT- PSA, 2005).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Síntese de Nanopartículas de Compostos de Cobalto

Para realização deste estudo, foram utilizados materiais, como o precursor de nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mineralizador de hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), da marca Sigma Aldrich®. A Tabela 1 apresenta as condições específicas das sínteses realizadas para obtenção dos compostos de cobalto nanoestruturado.

**Tabela 1** - Materiais precursores e condições de síntese

	<b>Precursor</b>	<b>Controle de pH</b>	<b>Solvente</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>
	Nitrato de cobalto	NaOH 0,1 M	H <sub>2</sub> O deionizada		120	4
<b>Quantidade</b>	3,94 mmols	20 mL	50 mL	1 e 4 mL		

Fonte: Autoria própria (2017)

##### 3.1.2 Atividade Catalítica

###### 3.1.2.1 Decomposição catalítica de Peróxido de Hidrogênio

A atividade de degradação em  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi avaliada com 30 mg de cada amostra obtida em solução de 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  com posterior adição de 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

###### 3.1.2.2 Fotocatálise

A atividade fotocatalítica das amostras preparadas foi avaliada pela degradação do azul de metileno (AM) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mg/L, da marca Synth® sob irradiação de 3 lâmpadas UV, da marca OSRAM®, modelo PURITEC HNS 15W G13, em uma caixa negra de madeira vedada.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Síntese Hidrotérmica Convencional

Nitrato de cobalto e hidróxido de sódio, foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada na presença de 1 e 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sob agitação magnética durante 10 minutos. A mistura foi então transferida para um copo de Teflon® com capacidade máxima aproximada de 260 mL, o qual foi preenchido com a solução até cerca de 30 % de seu volume. O copo fechado, foi inserido em uma autoclave de aço e submetido a um tratamento em forno mufla, com controlador de temperatura Flyever FE50RPN, à 120 °C durante 4 horas. O sólido obtido foi então, centrifugado e lavado sucessivamente com água deionizada e etanol, foi secado à 80 °C durante 24 h na estufa. A Figura 4 apresenta o diagrama do sistema empregado.

**Figura 4** - Diagrama da síntese hidrotérmica convencional



Fonte: Autoria própria (2017)

### 3.2.2 Atividade Catalítica

#### 3.2.2.1 Decomposição catalítica de Peróxido de Hidrogênio

O teste de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi feito em temperatura ambiente, para ambas as amostras de 1 e 4%, através de um aparato experimental (Figura 5), utilizando-se um béquer com 1000 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , um erlenmeyer de 125 mL com a

solução de água contendo a amostra e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em temperatura ambiente, sob agitação constante por um agitador magnético, interligados por duas mangueiras de borracha, responsáveis por transportar o  $\text{O}_2$  liberado pela decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , promovendo o aumento do volume de água no bequer medido através de uma proveta.

**Figura 5** - Aparato experimental para realização da degradação de  $\text{H}_2\text{O}_2$



**Fonte:** Autoria própria (2018)

### 3.2.2.2 Fotocatálise

A atividade catalítica das partículas dos compostos a base de cobalto sintetizadas, foi avaliada através da reação de decomposição do corante azul de metileno. As duas soluções contendo o composto orgânico AM e as nanopartículas foram colocadas sob dois agitadores magnéticos, alocados em uma caixa negra de madeira selada, com dois ventiladores laterais, da qual o topo contém 3 lâmpadas UV. O fotocatalisador (10 mg) foi adicionado a 14 mL de solução AM ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Antes das luzes serem ligadas, a solução foi agitada continuamente durante 20 minutos no escuro para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção. Em determinados intervalos de tempo de irradiação (20 minutos), foi recolhido 2 mL da solução. As soluções AM durante a degradação foram então, analisadas por um espectrômetro UV-vis em modo de absorbância.

### 3.2.3 Caracterizações

#### 3.2.3.1 DRX

A difração de raios x foi realizada, com intuito de caracterizar estruturalmente o material obtido, pelo equipamento Rigaku-Max/2500 PC, com radiação Cu-K $\alpha$ , para determinar quais fases estão presentes no material e possibilitar a estimativa do tamanho médio de cristalitos, pela equação de Scherrer (Eq.(3)). Os difratogramas obtidos pela análise de difração de raios X foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standar). A caracterização estrutural foi realizada na faixa entre 10° e 120° com taxa de leitura de 0,02°min<sup>-1</sup>

#### 3.2.3.2 Foluminescência

As propriedades de emissão luminescente foram medidas pela técnica de fotoluminescência, realizada a temperatura ambiente com fonte de excitação de 350,7 nm (2,57 eV) de um laser de íons krypton (Coerent Innova) e saída de laser de 200 mW, pelo equipamento monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec e um fotomultiplicador Hamamatsu R446.

Ambas as análises, foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), disponível na Universidade Federal de São Carlos – Câmpus São Carlos.

#### 3.2.3.3 Fotocatálise

As medidas de absorbância das alíquotas de AM foram caracterizadas com um mini-espectrofotômetro Ocean Optics C4, modelo USB4000, e filtro Iridian Ipf405. Estas medidas foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no laboratório de Alimentos, sala A304, UTFPR – Câmpus Londrina.

O desempenho fotocatalítico dos fotocatalisadores foram avaliados por degradação de azul de metileno em solução aquosa sob irradiação ultravioleta e degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O processo de degradação fotocatalítica pode ser bem ajustado pela cinética de pseudo primeira ordem (Eq. (1)), assim a constante de taxa

de primeira ordem ( $k$ ) é usada para comparar a eficiência de fotodegradação de todos os experimentos de fotólise.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (1)$$

Onde  $C$  é a concentração inicial, no tempo zero da solução de AM e  $H_2O_2$ ,  $C_0$  é a concentração no tempo  $t$ ,  $K$  é a constante de velocidade de degradação ( $\text{tempo}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise estrutural de compósitos a base de cobalto

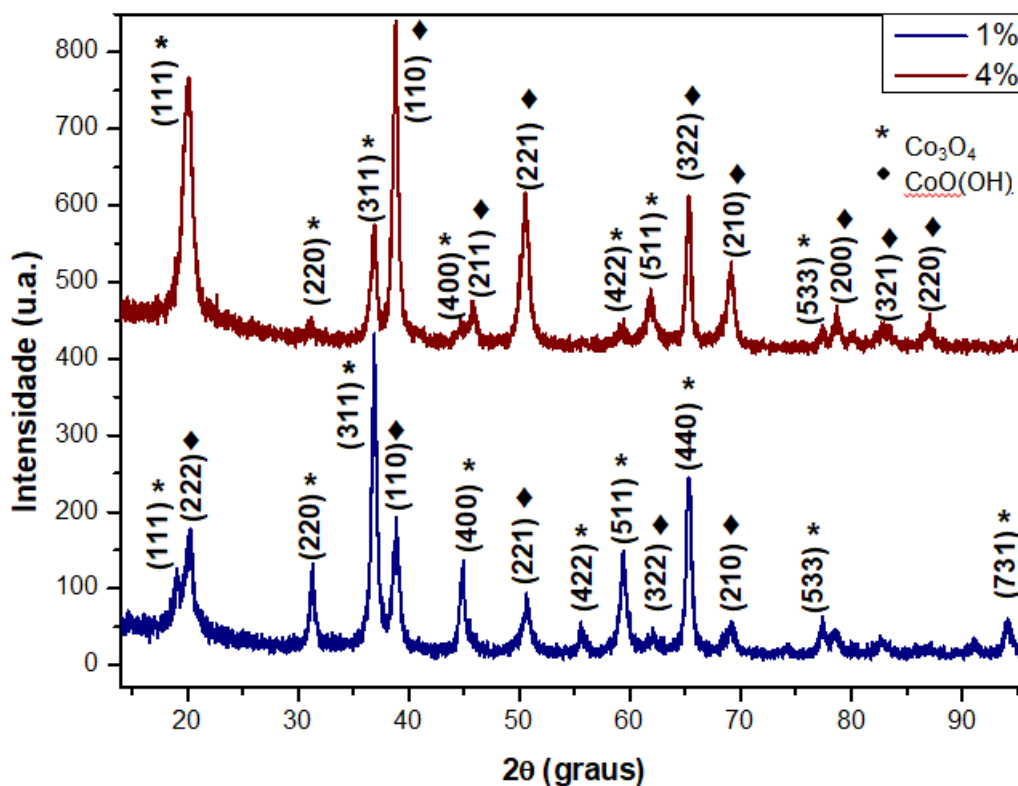
#### 4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A indexação dos picos do DRX das amostras, sintetizadas em diferentes temperaturas, foi realizada comparando às fichas do JCPDS 42-1467 e 72-2280, comprovando a formação de amostras com misturas de fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}(\text{OH})$ , respectivamente (Figura 6).

Os resultados indicam que as amostras sintetizadas apresentam picos definidos, indicando que o material formado, possui certa ordem de longo alcance e uma alta cristalinidade. Neste mesmo gráfico é possível observar, que com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  houve um aumento significativo na intensidade relativa do plano (111), pertencente a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A análise dos difratogramas também permitiu observar uma mudança na orientação preferencial do plano (311) em relação ao plano (110), correspondentes às fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}(\text{OH})$ , respectivamente, também com o aumento da concentração de peróxido.

A estrutura obtida foi preparada através de uma estratégia fácil envolvendo a oxidação de  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  sob condições básicas fortes, solução aquosa e temperatura amena. A estrutura dos compostos de cobalto obtida pela oxidação foi ajustada empregando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante que possui diferentes capacidades de oxidação em concentrações de 1% e 4%.

**Figura 6** - DRX das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  sintetizadas com 1 e 4%  $\text{H}_2\text{O}_2$



**Fonte:** Autoria própria (2018)

Os resultados obtidos pela análise de DRX permitem estimar através de um método alternativo, a fração de cada fase presente nas amostras, a partir dos picos de maior intensidade de cada fase pela (Eq. (2)) (SOUZA, 2015):

$$W_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{1}{1 + 1,265 \left( \frac{I_{\text{CoO}(\text{OH})}}{I_{\text{Co}_3\text{O}_4}} \right)} \times 100\% \quad (2)$$

Onde  $I_{\text{CoO}(\text{OH})}$  e  $I_{\text{Co}_3\text{O}_4}$  correspondem à intensidade do pico de difração no plano (110) e no plano (311) respectivamente, para a amostra de 1% e à intensidade do pico de difração no plano (110) e (111) respectivamente, para a amostra de 4%. Assim, obteve-se uma fração da fase de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e da fase de oxi-hidróxido de cobalto ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ) de 12,56% e 87,43% respectivamente, para a amostra de 1% e frações de 58,84% e 41,16% respectivamente, para a amostra de 4%. Com isso, é possível analisar que em concentrações maiores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizado como agente oxidante, na reação de síntese, consegue-se obter maiores taxas de conversão do  $\text{CoO}(\text{OH})$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Outra informação que se pode obter a partir destes dados de DRX é o diâmetro médio dos cristalitos. Utiliza-se a famosa equação de Scherrer (Eq. (3)) para calcular (LA PORTA, 2014):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

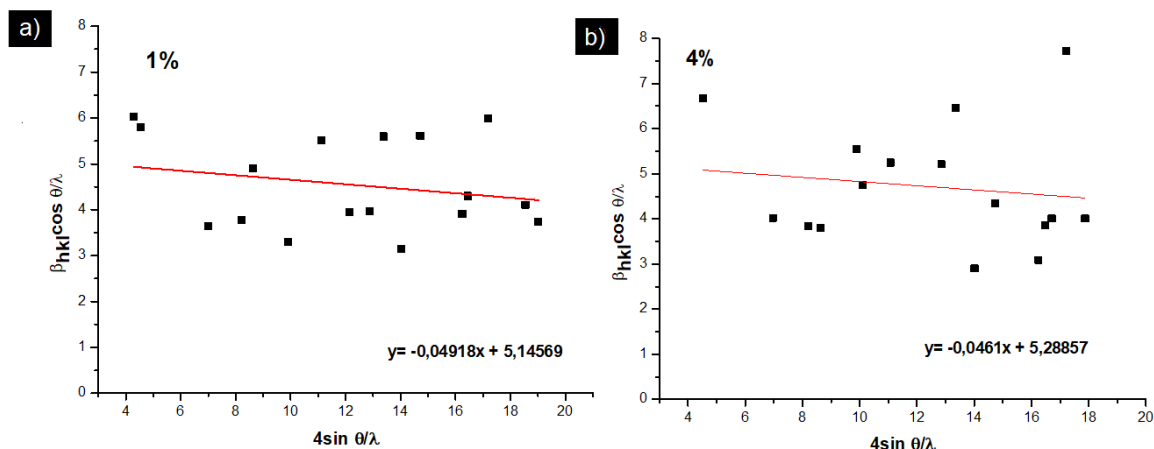
Onde  $K$  e  $\lambda$  são constantes, sendo que  $K$  é o fator de forma e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação Cu-K $\alpha$ . O fator de forma  $K$  equivale 0,94 para nanopartículas esféricas e o  $\lambda$  equivale 0,154 nm,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM), medido em radianos e  $\theta$  é o ângulo de difração (LA PORTA, 2014). Assim, com base nos estudos realizados por DRX para as duas amostras obtidas, foram determinados o tamanho médio de cristalito para os planos de maior intensidade (311) e (110) correspondentes às amostras sintetizadas com 1 e 4% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Obtendo-se 0,24 nm para amostra com 1% e 0,26 nm para amostra com 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Além disso, o tamanho médio de cristalito e a tensão das nanopartículas foram calculados por meio do gráfico de Williamson-Hall (W-H), onde é possível expressar o comportamento linear das amostras, utilizando a (Eq. (4)). Pela definição, a soma das contribuições de um pequeno tamanho de cristalito e da deformação da rede, em princípio, provoca um alargamento dos picos de difração, que pode ser facilmente usado como modelo para deduzir a equação WH (LA PORTA; et al., 2014)

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{T} + \frac{4 \varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=0,154$  nm,  $K$  é o fator de forma, para partículas esféricas de  $K=0,9$ ,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM),  $\theta$  é o ângulo de difração,  $T$  é o tamanho médio de cristalito e  $\varepsilon$  está relacionado com a deformação efetiva da rede isto é, assumindo que a deformação é uniforme em todas as direções cristalográficas, considerando assim a natureza isotrópica do cristal, onde todas as propriedades do material são independentes da direção ao longo da qual elas são medidas (LA PORTA; et al., 2014).

**Figura 7** – Análise de Williamson-Hall de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  sintetizadas com 1 e 4%  $\text{H}_2\text{O}_2$



**Fonte:** Autoria própria (2018)

Na análise de WH, como mostrado na Figura 7, em particular, da correlação ( $y = b + a.x$ ) obtida pela plotagem de  $(4\sin\theta/\lambda)$  versus  $(\beta\cos\theta/\lambda)$ , obteve-se flutuações dos dados, que ocorrem principalmente por muitos planos e diferentes fases. Foram determinados os valores de microdeformação  $\varepsilon$  e tamanho de cristalito  $T$  para as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  como preparadas. O coeficiente linear  $b$  é igual a  $0,9/T$  onde  $T$  é o diâmetro médio do tamanho de cristalito e o coeficiente angular  $a$  é igual a  $4\varepsilon/\lambda$  onde  $\varepsilon$  é a microdeformação e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X, que é igual a  $0,154 \text{ nm}$ . Os resultados demonstram tamanhos médio de cristalitos nos valores de  $0,175$  e  $0,170 \text{ nm}$  para as amostras sintetizadas com 1 e 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente, bem como, valores de deformação correspondentes à  $0,189 \times 10^{-2}$  e  $0,177 \times 10^{-2}$  para as amostras com 1 e 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este valor maior na deformação, para a amostra com 1% corrobora para uma maior tendência de imperfeições no cristal e conseqüentemente uma distorção de rede, dados estes, possíveis de serem correlacionados com as diferenças encontradas nas bandas de emissão de fotoluminescência (Figura 10).

A correlação dos dados obtidos por Scherrer e WH, é apresentada na Tabela 2:

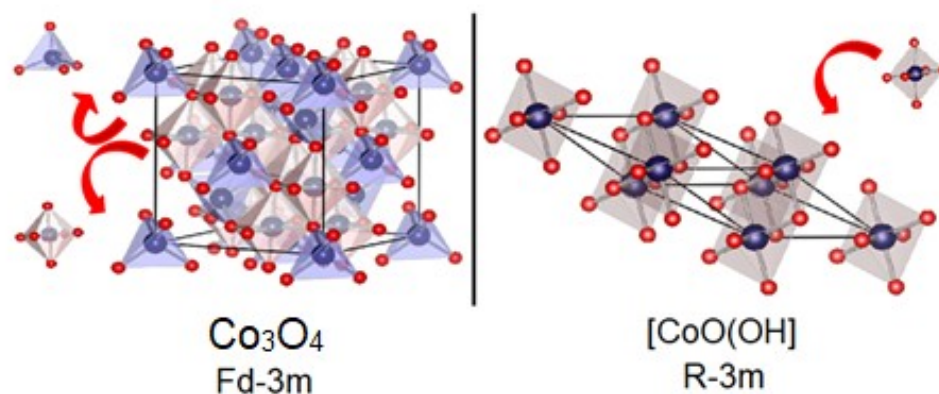
**Tabela 2** - Tamanho de cristalito e tensão para  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  sintetizado com 1 e 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{\text{Scherrer}}</math> (nm)</b>	<b><math>T_{\text{W-H}}</math> (nm)</b>	<b><math>\varepsilon</math> (<math>10^{-2}</math>)</b>
<b>1%</b>	0,24	0,175	0,189
<b>4%</b>	0,26	0,170	0,177

**Fonte:** Autoria própria (2018)

As células unitárias cúbicas das fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}(\text{OH})$  estão representadas na Figura 8. A estrutura cristalina do óxido de cobalto é cúbica do tipo espinélio composta por clusters tetraédricos de  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$  e octaédricos de  $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$  e a estrutura cristalina do óxi-hidróxido de cobalto é composta por clusters octaédricos  $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$ .

**Figura 8** - Posição dos clusters na célula unitária do (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e do (b)  $\text{CoO}(\text{OH})$



Fonte: Autoria própria (2018)

## 4.2 Propriedades ópticas

### 4.2.1 Espectroscopia de Reflectância (UV-vis)

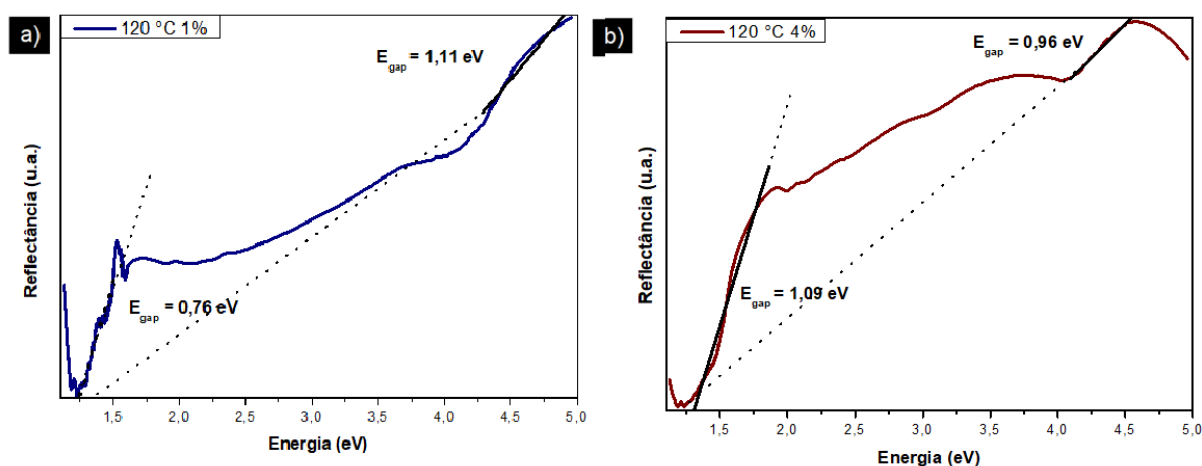
Espectros de reflectância UV-visível foram realizados para caracterizar as propriedades ópticas das nanopartículas de compostos de cobalto (Figura 9). Para um semicondutor, a reflectância devido à transição eletrônica é dada pela seguinte equação (NAKATA; et al., 2015):

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $K$  é uma constante,  $E_g$  é o *bandgap* e  $n$  é um valor que depende da natureza da transição (1/2 para uma transição permitida direta ou 2 para uma transição permitida indireta) (NAKATA; et al., 2015). Nesse caso,  $n$  é igual a 1/2 para essa transição direta permitida (QIAO; et al., 2013; CHEN; SELONI, 2012). O gap de banda pode ser estimado a partir de um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia de fótons. No caso dos compostos de cobalto, duas energias de

banda podem ser detectadas a partir da plotagem. O primeiro gap de banda pode ser atribuído a um processo de transferência de carga de  $O^{2-} - Co^{2+}$  (*bandgap* básico ou excitação da banda de valência para a banda de condução), enquanto o segundo é atribuído à transferência de carga  $O^{2-} - Co^{3+}$  (o nível de  $Co^{3+}$  está abaixo da banda de condução). É possível observar, a mudança nos valores de *bandgap* entre as duas amostras, o que pode ser explicado pelo efeito da presença da segunda fase de  $CoO(OH)$ . A redução observada nos valores de *bandgap* é devido a inserção de novos níveis intermediários entre as BC e BV, provocada pelos defeitos estruturais induzidos da segunda fase, como por exemplo, mudança no ângulo de ligação (defeito raso) ou defeitos induzidos por vacância (defeito profundo) (FERRER; et al., 2014).

**Figura 9** - Curvas de Uv-vis reflectância de (a) 1% e (b) 4%  $H_2O_2$  de  $Co_3O_4/CoO(OH)$



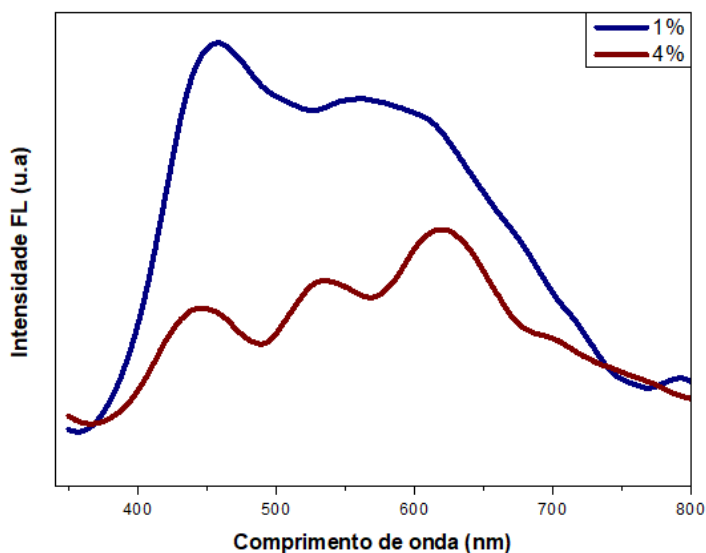
**Fonte:** Autoria própria (2018)

#### 4.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As medidas de FL (veja Figura 10) mostram uma banda larga de emissão, na região visível do espectro eletromagnético, para ambas as amostras. Em função do aumento na concentração de  $H_2O_2$ , houve uma redução no máximo de emissão nos picos e desdobramento em uma terceira banda de emissão. A FL mais intensa pode ser explicada devido a uma possível maior densidade de defeitos quando comparada à estrutura do material de emissão de mais baixa intensidade, como demonstrado na análise de Williamson Hall. Este resultado, é um forte indicativo que a amostra de 1% tenha maior teor da segunda fase de  $CoO(OH)$  presente em sua

composição, distorcendo a rede, provocando um maior efeito de polarização e conseqüentemente aumento dessa intensidade observada na emissão. Com estes resultados de fotoluminescência, é possível fazer uma correlação com o espectro de absorbância (Figura 13). Os dois processos de fotoluminescência e fotocatalise possuem o mesmo princípio de gerar um par de exciton (elétron/buraco), sendo que na fotoluminescência esse par deve recombinar-se para emitir luz, ao contrário do esperado na fotocatalise, onde esse par deve estar disponível para reagir com o  $O_2$  e  $H_2O$  do meio, gerando radicais possíveis de degradar o composto orgânico. Sendo assim, espera-se um comportamento inverso entre essas duas propriedades como pode ser observado nos espectros das duas análises. A amostra de 4% apresentou melhor propriedade catalítica, em detrimento de sua propriedade de emissão fotoluminescente.

**Figura 10** - FL de nanopartículas de  $Co_3O_4/CoO(OH)$  sintetizadas em diferentes concentrações de  $H_2O_2$



Fonte: Autoria própria (2018)

### 4.3 Compósitos de cobalto como catalisadores

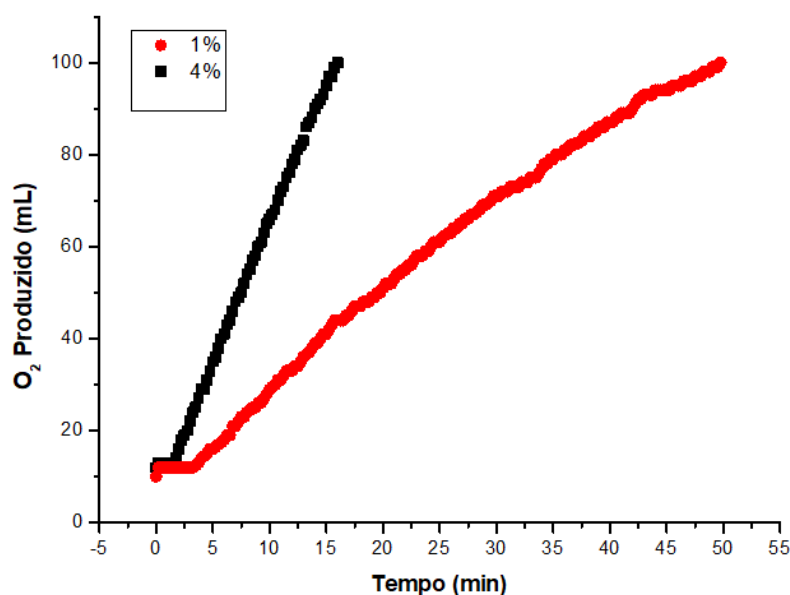
#### 4.3.1 Decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio

Para analisar as propriedades catalíticas dos compostos de cobalto e avaliar a sua possível aplicação nesta área, foram realizados estudos de decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio e fotodegradação.

De acordo com as Figuras 11 e 12, entre os métodos catalíticos apresentados e testados, o método de degradação de peróxido de hidrogênio apresentou as maiores eficiências e variações de desempenho fotocatalítico das partículas obtida. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comercial apresenta uma fraca atividade catalítica para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Chen; et al., conseguiu que apenas 9,1 mL de  $\text{O}_2$  fossem obtidos em um intervalo de 100 minutos (CHEN; et al., 2016), o que demonstra a atividade superior do composto obtido de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$ , onde obteve-se cerca de 90% a mais de conversão do gás, totalizando um volume de 100 mL, em tempos muito menores, 16 e 50 minutos. (Figura 11). Notavelmente, as duas amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (1%) e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (4%) exibem uma atividade catalítica muito melhor em comparação com o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro comercial reportado na literatura. Além disso, a atividade catalítica do  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (4%) é muito maior que a do  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (1%). O volume de evolução do  $\text{O}_2$  é igual ao valor teórico (100 mL) em um intervalo de 16 min em relação ao  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (4%), enquanto o  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (1%) mostra o valor teórico da evolução do  $\text{O}_2$  com 50 min. Geralmente, a equação cinética da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser descrita conforme a (Eq.(1))

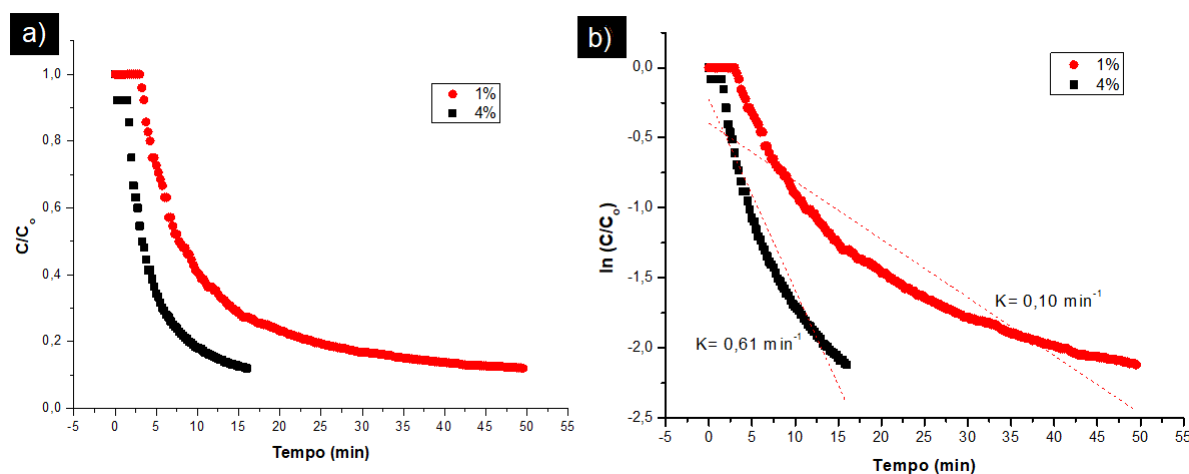
Portanto, a inclinação da curva linear (tempo de reação versus  $\ln((\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2})_0 / \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2})$ ) representa a constante da velocidade de reação. A constante de taxa para decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (1%) e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (4%) pode ser observada na Figura 12. As constantes de taxa das amostras com 1 e 4% são calculadas como sendo  $1,0 \times 10^{-1}$  e  $6,1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. A constante de taxa do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comercial é de  $9,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (CHEN; et al., 2016). Embora o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tenha pouca atividade catalítica (LIANG, 2011), o composto obtido exibiu uma inesperada e surpreendentemente alta atividade para degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A atividade catalítica incomum decorre de efeitos de acoplamento químico sinérgico entre o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{CoO}(\text{OH})$ , sendo assim, as atividades catalíticas de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (1%) e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  (4%) ainda são muito mais altas em comparação com o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comercial, indicando que ambas as amostras, são potenciais catalisadores para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, a degradação de poluentes orgânicos.

**Figura 11** – Análise de degradação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  em 1% e 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: Autoria própria (2018)

**Figura 12** – Análise de degradação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  em (a) 1% e 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e cinética da degradação em (b)



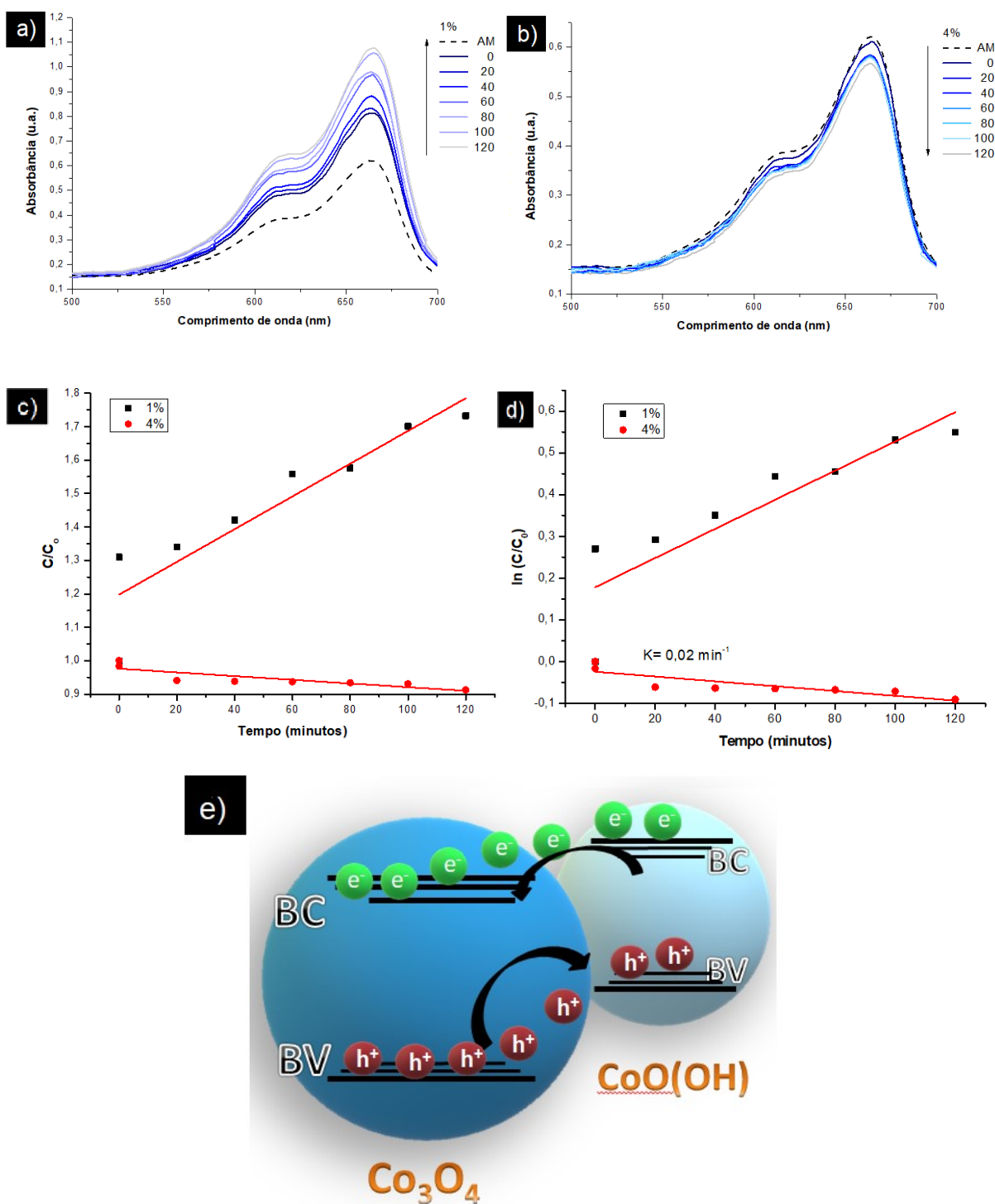
Fonte: Autoria própria (2018)

#### 4.3.2 Fotocatálise

O estudo da fotocatalise foi observado pelo aumento da concentração da solução de AM e, aumento da absorvância, para a amostra de 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 13a) e uma leve descoloração da solução do corante AM, da amostra de 4%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 13b), através da diminuição da absorvância no espectro visível, no comprimento de onda de 664 nm. Os espectros das soluções de descoloração do AM mostraram que

a absorbância em 664 nm diminui com o tempo, com a utilização da luz ultravioleta, identificando que a amostra sintetizada com maior concentração de peróxido possui maior eficiência catalítica.

**Figura 13** - Espectros de absorção da fotocatalise de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  em (a): 1% e (b) 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cinética da fotocatalise em (c) e (d) e modelo de alinhamento das bandas em (e)



Fonte: Autoria própria (2018)



A reação de descoloração do corante AM seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, dada pela equação (1). A constante de velocidade ( $K_{abs}$ ) calculada para a descoloração do AM pelos compósitos a base de cobalto com 4%  $H_2O_2$  resultou em  $0,02 \cdot \text{min}^{-1}$  (Figura 13d), com um coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) de 0,85. Os dados para a constante de velocidade foram calculados apenas para a reação de descoloração utilizando o composto de 4%  $H_2O_2$ , pois foi a única amostra a reagir ao teste de fotocatalise, degradando o corante AM. Como mostra a Figura 13 (a-b), as amostras apresentam uma fraca atividade catalítica para a decomposição de azul de metileno.

A percentagem de redução da cor da solução foi de 10 % com luz ultravioleta em 120 minutos de exposição (Figura 13c). Como os resultados apresentam uma linearidade de degradação em função do tempo, espera-se que em tempos maiores de exposição, consiga-se uma porcentagem maior de degradação da solução.

O nível de energia induzido pela descontinuidade no alinhamento das BV e BC ou descolamento das bandas (Figura 13e), entre semicondutores, são parâmetros críticos na determinação de suas propriedades físicas, como a separação mais efetiva dos pares de elétron/buraco, resultando em um melhor desempenho, nessa heterojunção de  $Co_3O_4/CoO(OH)$  como catalisador.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi discutida a síntese de óxido de cobalto, como descrito ao longo do trabalho, sem a necessidade de utilização de condições especiais de síntese e, para isso, foi escolhido o método hidrotérmico convencional além da realização de caracterização estrutural, óptica e atividade catalítica, envolvendo vários aspectos da Engenharia de Materiais, sendo, portanto um estudo multidisciplinar, que auxiliou a fornecer informações na análise de viabilização de materiais de óxidos semicondutores, para aplicações catalíticas, analisando suas propriedades para aplicação em degradação de corantes orgânicos em efluentes e degradação de peróxido de hidrogênio.

Desse modo, conclui-se que o material obtido pelos parâmetros e método de síntese descrito consistiu de um composto de cobalto com mistura de fases, correspondendo a 12,56% e 58,84% de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em 1% e 4% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente e 87,43% e 41,16 % de  $\text{CoO}(\text{OH})$ . O composto  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})$  preparado com 4 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou atividade catalítica superior para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  do que o óxido de cobalto puro comercial e da amostra sintetizada com 1% de peróxido. Assim, o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi fundamental para controlar a composição obtida. Sendo que a estrutura eletrônica desse composto, apresentando baixos valores de *bandgap*, o efeitos de acoplamento químico sinérgico entre o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{CoO}(\text{OH})$ , pelo alinhamento entre as bandas das duas fases presentes, o tamanho de partícula reduzida, demonstram a razão pela qual este material exibe boas propriedades catalíticas, podendo ser utilizado no projeto de nanodispositivos heteroestruturados baseados neste material. Pode-se esperar que novos estudos de  $\text{CoO}(\text{OH})$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tragam novas oportunidades para futuras pesquisas fundamentais, bem como para aplicações práticas em catálise heterogênea, supercapacitores, baterias de íons de lítio e assim por diante.

## REFERÊNCIAS

- ARAUJO, et al. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. V.11, n.2, p. 387-401, 2016.
- BADOCH, Maria Teresa Garcia. **Projeto de Reator, Síntese de (nano)catalisador óxido de ferro e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio.** 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Meio Ambiente, Universidade Federal do Paraná, 2015.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, Masahiro. **Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.** Park Ridge: Noyes Publications; Norwich: William Andrew Publishing, LLC, 1998. 79 p.
- CANDAL, R. J., et al. **Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis.** In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea. Cap.7, p. 143-63, 2001.
- CARDOSO, Natali F., **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.** 2010, 54 f. **Dissertação (Mestrado em Química).** Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- CARNEIRO, Nathalia Medeiros. **Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica.** 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- CHEN; et al. **Facile Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with Different Morphologies via Oxidation Kinetic Control and Its Application in Hydrogen Peroxide Decomposition.** Crystal Growth Design, v. 16, n.11, p. 6286-6293, 2016.
- CHEN, Jun Song et al. **Shape-controlled Synthesis of Cobalt-based Nanocubes, Nanodiscs, and Nanoflowers and Their Comparative Lithium-Storage Properties.** ACS Applied Materials & Interfaces, v. 2, n. 12, p.3628-3635, 2010.
- CHEN, Jia; SELLONI, Annabella. **Electronic states and magnetic structure at the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (110) surface: a first principles study.** Physical Review B, v.35, n.8, p. 85285-85306, 2012.
- CHIOU, C. H.; WU, C. Y.; JUANG, R. S. **Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process.** Chemical Engineering Journal, v.139, n.2, p. 322–329, 2008.
- CONTE, Carlos Henrique. **Utilização de catalisadores de cobre e cobalto suportados em  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e matrizes  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  para redução de NO com CO na ausência ou presença de  $\text{O}_2$ .** 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade de São Paulo, 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH GmbH & Co., 2003.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. Química Nova, v. 21, n. 3, 1998.

DIAS, J.A.; MORELLI, M. R.; MAESTRELLI, S. C. **Avaliação das Propriedades Elétricas, Estruturais, Térmicas e óticas do Semicondutor  $\text{Co}_3\text{O}_4$** . In: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2016, Natal – RN. Anais do 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. São Paulo: Metallum, 2016. P. 595-606.

DOMENÉCH, X. **Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: Photocatalysis for aqueous phase decontamination: is  $\text{TiO}_2$  the better choice?**. Elsevier Science Publishers, p. 337-51, 1993.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J.; **Environmental Catalysis**. WILEY-VCH. Deutsche Bibliothek, 1999.

FASHANDI, Hossein, et al. **Applicability of MOS structures in monitoring catalytic properties, as exemplified for monolayer-iron-oxide-coated porous platinum films**. Journal of Catalysis. V.344, p. 583-590, 2016.

FERRER, Mateus M; et al. **Europium doped zinc sulfide: a correlation between experimental and theoretical calculations**. Journal of Molecular Modeling, p. 2375-2380, 2014

FERREIRA, Ivete Vaconcelos Lopes Ferreira. **Fotocatálise Heterogênea com  $\text{TiO}_2$  aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 130 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2005.

FERREIRA, Ivete Vaconcelos Lopes Ferreira, DANIEL, Luiz Antonio. **Fotocatálise Heterogênea com  $\text{TiO}_2$  aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.9, n.4, p. 335-342, 2004.

FUJISHIMA, Akira; HONDA Kenichi. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode**. Nature, v.238, p. 37-38, 1972.

GÁLVEZ, J. B. et al., **Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogênea: Estado del Arte**. In: BLESA, M. A. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, capítulo 3, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001.

GARCIA, Hans A. et al. **Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800 nm**. Applied Physics B, v.111, p.313–321, 2013.

GENG, Baoyou. et al. **Production of Self-Assembly Hierarchical Dumbbell-Like  $\text{CoOOH}$  Nanostructures and Their Room-Temperature  $\text{CO}$ -Gas-Sensing Properties**. Crystal Growth & Design, v.8, n.10, p. 3497-3500, 2008.

GOULD, Joseph P.; GROOF, Kimberly A. **The kinetics of ozonolysis of synthetic dyes**. The journal of the international ozone association. v.9, n. 2, p. 153-164, 2008.

GUARATINI, Cláudia C.I; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis**. Química nova. v. 23, n. 1, p. 1678-7064, 2000.

HITZ, H. R.; HUBER. W.; REED R. H. **Publication Sponsored by ETAD The Adsorption of Dyes on Activated Sludge**. Coloration Technology, v. 94, n. 2, p. 71-76, 1978.

HUANG, C. P.; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment**. Waste Management, v.13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

JUNIOR, Luiz Ferreira de Lima. **Síntese, processamento em hidrotermal/microondas convencional e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO<sub>4</sub>**. 2008. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, 2008.

JUNIOR, Watson Beck. **Síntese e caracterização de nanomateriais superparamagnéticos do tipo core-shell para aplicação em catálise e biomedicina**. 2016. 134 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Estadual de São Paulo, 2016.

KHANSARI, Afsaneh; SALAVATI-NIASARI, Masoud; BABAHEYDARI, Ali Kazemi. **Synthesis and Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Thermal Treatment Process**. Journal of Cluster Science, v. 23, n 2, p.557–565, 2012.

KIMURA, Irene Y. et al.; **Efeito do pH e do tempo de contao na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. p. 51-75, 1999.

KIN, Taegy; HWANG, Jin Soo; KNOW, Sejin. **A MEMS methanol reformer heated by decomposition of hydrogen peroxide**. Lab on a chip, v.7, p. 835–841, 2007.

LA PORTA, Felipe de Almeida. **Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de ZnS: Propriedades físicas e químicas**. 2014. 120 f. Dissertação (Doutorado) – Intituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

F.A. La Porta,; et al. **Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide**. Physical. Chemistry Chemical. Physics, v. 16, p. 20127-20137, 2014

LEE, Kian Keat; CHIN, Wee Shong; SOW, Chornng Haur. **Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors**. Journal of Materials Chemistry A. v.2, p. 17212-17248, 2014.

LI, Yanguang; TAN, Bing; WU, Yiyang. **Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability**. Nano Letters, v. 8,

n. 1, p.265-270, 2008.

LIANG; et al. **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction**. Nature Materials, v. 10, p. 780-786, 2011.

LIBERATTI, Vanessa Rocha et al. **Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v.35, n.1, p. 55-62, 2014.

LIU, Zhaoping et al. **Selective and Controlled Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets**. Journal of The American Chemical Society, v.127, n.40, p.13869-13874, 2005.

LONGO, Edson; LA PORTA, Felipe de Almeida. **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**, Springer, 2017.

LOU, By Xiong Wen et al. **Self-supported formation of needlelike Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes**. Advanced Materials, v. 20, n. 2, p.258–262, 2008.

MAKHLOUF, M. Th.; ABU-ZIED, B. M.; MANSOURE, T. H. **Effect of calcination temperature on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition activity of nano-crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prepared by combustion method**. Applied Surface Science, v.1, p. 45-52, 2013.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Tiago L. R.; FREIRE, Renato S. Cério: **Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais**. Química Nova. V.30, n.8, p. 2001-2006, 2007.

MULINARI, Tatiana A. et al. **Microwave-hydrothermal synthesis of single-crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. Cryst. Eng. Comm., v.15, p.7443–7449, 2013.

MUNIZ, Pedro Schio de Noronha. **Propriedades magnéticas de nanofios de Cobalto auto-formados por deposição à laser pulsado**. 2012. 107 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de Física, Universidade Federal de São Carlos. 2012.

NAKAMURA, Liana Key Okada. **Atividade Fotocatalítica de filmes nanoestruturados de dióxido de titânio incorporados com nanopartículas de metais nobres**. 2012. 226 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de Tecnologia Nuclear, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2012.

NAKATA, Mayumi M. **A large red-shift in the photoluminescence emission of Mg<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>**. Chemical Physics Letters, v. 62, p. 9-14, 2015.

NATILE, Marta Maria; GLISENTI, Antonella. **Study of Surface Reactivity of Cobalt Oxides: Interaction with Methanol**. Chemistry Materials, v. 14, n. 7, 2002.

NEGI, D. S. et al. **Robust room temperature ferromagnetism in epitaxial CoO thin film**. Applied Physics Letters, v. 103, p.1–5, 2013.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua**

**aplicação ambiental.** Química Nova, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão.** Química Nova, v.36, p. 123-130, 2013.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D.F. **Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water.** Journal of Catalysis, v.82, p. 404-417, 1983a.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D.F. **Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide.** Environmental Science & Technology, v.17, n.10, p. 628-631, 1983b.

QIAO, L. et al. **Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .** Journal of Materials Chemistry C, v. 1, n. 31, p. 4607-4786, 2013.

RAMOS, Paulize Honorato. **Complexos metálicos (ferro, níquel e cobalto) em sistemas de oxidação do tipo fenton: reações e mecanismos.** 2011. 106 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, 2011.

RAMOS; et. al. **Fe-DPA as catalyst for Oxidation of Organic Contaminants: Evidence of Homogeneous Fenton Process.** Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 641, n. 5, p. 780–785, 2015

RODRIGUES, João; MURTEIRA, Manuel. **Energia de Fermi.** Instituto Superior Técnico, Física Quântica da Matéria, 2011.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de sementes de Araucaria Angustifolia com biossorventes.** 2008, 68 f. Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUSSO, V. et al. **Hydrogen peroxide decomposition on Manganese oxide supported catalyst: From batch reactor to continuous microreactor.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.52, p. 7668-7676, 2013.

SALLEH, M. A. M. et. al. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.** Desalination, v.280, p. 1-13, 2011.

SANTOS, Gustavo Amorim. **Síntese e caracterização de compósitos mesoporosos de sílica-óxido de cobalto e avaliação catalítica na reação de redução de NO com CO.** 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Goiás, 2010a.

SANTOS, Andressa. **Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e pnitrofenol em solução aquosa.** 2010, 114 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual do Centro-Oeste,

Guarapuava, 2010b.

SCHOONMAN, Joop; PERNIU, Dana. **Defect Chemistry of Photocatalysts**. Journal of Inorganic and General Chemistry, v. 640, n. 14, p. 2903-2907, 2014

SCOTTI, Rodrigo; et al. **Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial**. Química Nova, v. 29, n. 2, 2006

SILVA, Graziela Cristiane Telles. **Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e na condutividade elétrica da zircônia estabilizada com ítria**. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.

SILVA, W. T. L. et al., **Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio para fins de avaliação de eficiência e aplicação como fertilizante agrícola**. Química Nova, v.35, n.1, p.35-40, 2012.

SOUZA, Claudio Roberto. **Degradação do corante Tartrazina utilizando o Tio<sub>2</sub>:Ce em um sistema conjugado dos processos eletroquímico/fotocatalítico**. 2015. 59 f. Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SU, Dawei; DOU Shixue; WANG, Guoxiu. **Single Crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals Exposed with Different Crystal Planes for Li-O<sub>2</sub> Batteries**. Scientific Reports, v. 4, n. 5767, 2014.

SUN, Chunwen et al. **Facile synthesis of monodisperse porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres with superior ethanol sensing properties**. Chemical Communications, v. 47, p.12852-12854, 2011.

SUN, Shijiao et al. **Facile and Eco-Friendly Synthesis of Finger-Like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods for Electrochemical Energy Storage**. Nanomaterials, v. 5, n. 4, p. 2335–2347, 2015.

SURI, R. P. S. et al. **Heterofeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water**. Water Environment Research, v.65, p. 665-673, 1993.

TONIOLO, Juliano Cantarelli. **Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. 2009. 132 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VIKAS, P. et. al. **Synthesis and Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Film**. Soft Nanoscience Letters, v. 2, p. 1-7, 2012.

WEBER, I. T. et al. **Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO<sub>2</sub> nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor**.



Cerâmica, v. 46, n. 299, p.156–159, 2000.

WU, Jian; LAU, Woon-Ming; GENG, Dong-Sheng. **Recent progress in cobalt-based compounds as high-performance anode materials for lithium ion batteries.** Rare Metals, v.36, n.5, p. 307-320, 2017.

YANG, Jing et. al. **Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs.** The Journal of Physical Chemistry, v.114, n.1, p. 111-119, 2010.