

**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Instituto de Química**  
**Graduação em Bacharelado em Química**

**BRUNA FRANÇA MENDES**

**Síntese de cobalto metálico: um estudo comparativo**

**Rio de Janeiro**  
2017

**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Instituto de Química**  
**Graduação em Bacharelado em Química**

**BRUNA FRANÇA MENDES**

**Síntese de cobalto metálico: um estudo comparativo**

Projeto Final de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

**Orientador: Prof. Dra. Rosa Cristina Dias Peres**

**Rio de Janeiro**  
2017

**Universidade Federal do Rio de Janeiro. Sistema de Bibliotecas e Informação**

Mendes, Bruna.

Síntese de cobalto metálico: um estudo comparativo / Bruna França Mendes. – [2017].

[76] f.

Orientador: Rosa Cristina Dias Peres

Projeto de Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Instituto de Química**  
**Graduação em Bacharelado em Química**

**BRUNA FRANÇA MENDES**

**Síntese de cobalto metálico: um estudo comparativo**

**BANCA EXAMINADORA**

.....  
Profa. Dra. Rosa Cristina Dias Peres  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

.....  
Profa. Dra. Marta Eloísa Medeiros  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

.....  
Profa. Dra. Iracema Takase  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

## Agradecimentos

A Deus por me proporcionar a oportunidade de ingressar na faculdade que eu desejava e por estar presente em todos os momentos da minha vida, mostrando-me que tudo tem um propósito e para tudo existe um tempo determinado ; nada foge ao Seu controle.

Aos professores do Instituto de Química que contribuíram para a expansão do meu conhecimento, ensinando-me que sempre é importante questionar e que, desta forma, passamos a buscar o aprendizado com mais ímpeto e necessidade. Suas colaborações certamente se repercutirão em minha vida profissional.

Aos meus orientadores Rosa Cristina e Roberto Salgado por todo acompanhamento e formação profissional além da amizade.

Aos meus pais, Ricardo e Cássia, pelo apoio em todos os momentos que passei; Suas orações e suas palavras me mantiveram no caminho mesmo quando era impossível prosseguir. A minha formação profissional foi pautada em seus sacrifícios e, agora, a minha gratidão é pautada nessas palavras.

Aos meus avós, Jacira e Odilon, que não mediram esforços para ajudar-me; Vocês sempre estarão em meu coração.

Aos meus tios, tias e amigos que Deus me deu. Nos momentos mais difíceis vocês estiveram por perto independente de qualquer distância física.

Às pessoas que amo e perdi antes e durante essa jornada: o tempo não pode apagar o quanto vocês significam para mim.

Aos meus amigos da UFRJ: Leandro e Taynara. Vocês percorreram uma longa estrada junto a mim. O “acaso” não faz parte da minha vida, pois para tudo há um propósito e, verdadeiramente, há amigos mais chegados do que irmãos.

*“ Não to mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo;*

*não temas, nem te espantes;*

*porque o Senhor teu Deus é contigo,*

*por onde quer que andares.”- Josué 1:9*

## Resumo

Com os avanços da tecnologia nas diversas áreas, a demanda por materiais que tenham a sua dimensionalidade reduzida para serem facilmente manipulados e adaptáveis tem recebido destaque nos ramos acadêmicos e tecnológicos. Esses materiais podem ser compostos por partículas com tamanhos em escala nanométrica denominados nanopartículas. Sua aplicabilidade pode contribuir desde atividades simples do cotidiano como a remoção de manchas em roupas até encapsulamento de nanopartículas para condução de medicamentos no corpo humano com uma finalidade específica. Vislumbrando a obtenção de nanopartículas de cobalto, esse projeto sugeriu como rota sintética a redução de cátions de metais de transição, especificamente o  $\text{Co}^{2+}$ , utilizando como agente redutor o borohidreto de sódio. As sínteses partiram de dois precursores:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionado em meio alcoólico e  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  adicionado em meio aquoso. Para cada síntese, foram avaliadas variações tais como: quantidade de agente redutor, adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado e síntese sob atmosfera inerte. Verificou-se a que o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentou coloração azul em meio etanólico e o  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  apresentou coloração rosa em meio aquoso. Em meio alcoólico, após a adição de borohidreto seguido da adição de água, imediatamente formava-se um sólido preto e intensa liberação de gás.

As amostras foram analisadas pelas técnicas Difração de Raios-X, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X, Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e as propriedades eletroquímicas por Voltametria Cíclica. A partir dos resultados obtidos foi verificada a presença de cobalto metálico que, possivelmente, estava recoberto pelo óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , devido a exposição ao ar, os hidróxidos de cobalto, polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$ , além de boratos devido a hidrólise do agente redutor.

Foi possível concluir que as variações da quantidade de agente redutor, a presença do cloreto de tetraetilamônio monohidratado e a atmosfera inerte podem interferir de forma distinta para os produtos formados pela redução de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  por borohidreto. Estabeleceram-se comparativos para que, em uma abrangência final, identificassem quais condições foram mais desfavoráveis para adaptá-las propondo mudanças na síntese do cobalto metálico.

## SUMÁRIO

1	Introdução	16
2	Objetivos.....	21
3	Revisão Bibliográfica .....	22
3.1	A Química do Cobalto.....	22
3.1.1	Química em meio aquoso: Redução do Cobalto.....	24
3.2	Nanopartículas de Cobalto e Aplicações.....	27
4	Materiais e Técnicas de caracterização.....	30
4.1	Materiais.....	30
4.2	Medidas Físicas.....	30
4.2.1	Difração de Raios-X.....	30
4.2.2	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.....	31
4.2.3	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	31
4.2.4	Voltametria Cíclica.....	31
5	Procedimento Experimental	32
5.1	Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor.....	32
5.1.1	Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	32
5.1.2	Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	33
5.2	Síntese com adição de Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado.....	33
5.3	Síntese em atmosfera inerte.....	34
6	Resultados e Discussões	36
6.1	Difração de Raios-X.....	37
6.1.1	Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor.....	37
6.1.1.1	Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	37
6.1.1.2	Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	41
6.1.2	Efeito da adição de cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado.....	43
6.1.2.1	Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	43
6.1.2.2	Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	48
6.1.3	Síntese em atmosfera inerte.....	49
6.1.3.1	Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	49
6.1.3.2	Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	53
6.2	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.....	54



6.2.1 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor.....	54
6.2.1.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	54
6.2.1.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	56
6.2.2 Efeito da adição de Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado.....	57
6.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	59
6.3.1 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor e Adição do Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado.....	59
6.3.1.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	59
6.3.1.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	62
6.4 Medidas Eletroquímicas .....	65
6.4.1 Cloreto de Cobalto Hexahidratado.....	65
6.4.2 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor, Adição do Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado e Síntese em atmosfera.....	66
6.4.2.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	66
6.4.2.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	67
7. Conclusão	69
8. Perspectivas Futuras	70
9. Referências Bibliográficas	71

## ÍNDICE

### QUADROS

Quadro 1: Reagentes e solventes utilizados no método experimental.....	30
Quadro 2: Amostra 1 (sem excesso de agente redutor), 2 (três vezes de excesso de agente redutor) e 3 (cinco vezes de excesso de agente redutor) com o precursor de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.....	33
Quadro 3: Amostra 4 (sem excesso de agente redutor), 5 (três vezes de excesso de agente redutor) e 6 (cinco vezes de excesso de agente redutor) com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.....	33
Quadro 4: Amostras 7 e 8, ambas com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, com os precursores de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.....	34
Quadro 5: Amostras 9 e 10, sintetizadas sob atmosfera inerte, com os precursores de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, Razões Molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e mmol de Borohidreto de Sódio.....	34
Quadro 6: Quadro dos ângulos, em $2\theta$ , dos picos das amostras 1,2 e 3 em comparação aos ângulos dos picos dos compostos da literatura .....	38
Quadro 7: Quadro dos ângulos, em $2\theta$ , dos picos da amostra 7 em comparação aos ângulos dos picos dos compostos da literatura.....	44
Quadro 8: Quadro dos ângulos, em $2\theta$ , dos picos da amostra 9 em comparação aos ângulos dos picos dos compostos da literatura.....	50
Quadro 9: Energia de Ligação obtida pela Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X para a amostra 1.....	55
Quadro 10: Energia de Ligação obtida pela Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X para a amostra 4.....	56

Quadro 11: Energia de Ligação obtida pela Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X para a amostra 7.....58

Quadro 12: Números de Ondas e atribuição tentativa das bandas apresentadas pelos Espectros de Infravermelho das amostras 1, 3 e 7.....60

Quadro 13: Números de Ondas e atribuição tentativa das bandas apresentadas pelos Espectros de Infravermelho das amostras 4, 6 e 8.....64

## ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Relação entre a energia e o tamanho das nanopartículas.....18
- Figura 2: Diagrama Eh vs pH para as  $[Co^{2+}] = 500, 50, 5, 0,5$  e  $0,05$  mmol em solução aquosa a  $25^\circ$ .....22
- Figura 3: Estrutura da Brucita e Estrutura da Hidrotalcita.....24
- Figura 4: Representação de um carregamento e descarregamento de uma bateria de íon-lítio.....29
- Figura 5: Foto do complexo tetraclocobaltatoll e o produto de coloração preta.....31
- Figura 6: Cella eletroquímica de três eletrodos. Azul: eletrodo de referência..... Vermelho: Eletrodo de trabalho; Preto: eletrodo auxiliar.....33
- Figura 7: O “sistema” bexiga-seriga-agulha em um septo com saída de ar.....35
- Figura 8: Difratoograma das amostras 1, 2 e 3 com variação na quantidade de agente redutor: 1- sem excesso de agente redutor (PRETO), 2- três vezes de excesso de agente redutor (ROSA), 3- cinco vezes de excesso de agente redutor (AZUL).....37
- Figura 9: Difratoograma das amostras 1 (PRETO), sem excesso de agente redutor, 2 (ROSA), com três vezes de excesso de agente redutor, e 3 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, indicando os picos relativo ao  $Co^0$ .....38
- Figura 10: Difratoograma da amostra 1 indicando o ombro e o pico relativo ao  $Co_3O_4$  à esquerda e ao  $\beta-Co(OH)_2$  à direita..... 40
- Figura 11: Difratoograma para as amostras 1 (PRETO), sem excesso de agente redutor, 2 (ROSA), com três vezes de excesso de agente redutor, e 3 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, indicando os ombros e os picos relativo ao  $Co_3O_4$  e ao  $NaBO_2$  respectivamente.....41
- Figura 12: Difratoograma das amostras com variação na quantidade de agente redutor: 4- sem excesso de agente redutor (PRETO), 5-três vezes de excesso de agente redutor (ROSA), 6-cinco vezes de excesso de agente redutor (AZUL).....42
- Figura 13: Difratoograma da amostra 7, com cinco vezes de excesso de agente redutor, com adição de cloreto de tetraetilamônio monohidratado.....44
- Figura 14: Difratoograma das amostras 3 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor, e amostra 7 (PRETO), com cinco vezes de excesso de agente redutor e adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, de indicando o pico relativo ao  $Co^0$ .....45

Figura 15: Difratoograma para a amostra 7(ROSA), cinco vezes de excesso de agente redutor e com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, e amostra 3 (PRETO), cinco vezes de excesso de agente redutor, indicando o deslocamento do pico relativo do $\alpha$ -Co(OH) <sub>2</sub> .....	46
Figura16: Difratoograma para a amostra 7 indicando o ombro e o pico relativos ao Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> à esquerda e ao $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> à direita.....	47
Figura 17: Difratoograma para a amostra 7 indicando um ombro e um pico relativos ao Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e NaBO <sub>2</sub> respectivamente.....	47
Figura 18: Difratoograma da amostra 8, com cinco vezes de excesso de agente redutor, com adição de cloreto de tetraetilamônio monohidratado.....	48
Figura 19: Difratoograma da amostra 9, com cinco vezes de excesso de agente redutor, sintetizada sob ambiente de atmosfera inerte.....	50
Figura 20: Difratoograma para a amostra 3 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor, e amostra 9 (PRETO), com cinco vezes de excesso de agente redutor sintetizado sob ambiente de atmosfera inerte, indicando pico relativo ao Co <sup>0</sup> .....	51
Figura 21: Difratoograma para a amostra 9 indicando o ombro e o pico relativos ao Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> à esquerda e ao $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> à direita.....	52
Figura 22: Difratoograma para a amostra 9 indicando o pico e o ombro relativos ao Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e NaBO <sub>2</sub> respectivamente.....	53
Figura 23: Difratoograma da amostra 10, com cinco vezes de excesso de agente redutor, sintetizada sob ambiente de atmosfera inerte.....	54
Figura 24: Espectro de Intensidade <i>versus</i> energia de ligação da amostra 1.....	55
Figura 25: Espectro de Intensidade <i>versus</i> energia de ligação da amostra 4.....	56
Figura 26: Espectro de Intensidade <i>versus</i> energia de ligação da amostra 7.....	58
Figura 27: Espectros de Infravermelho na região de 4000-400 cm <sup>-1</sup> para a amostra 1 (PRETO), sem excesso de agente redutor, amostra 3 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 7 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor e com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado.....	60
Figura 28: Espectros de Infravermelho na região de 4000-400 cm <sup>-1</sup> para a amostra 4 (PRETO), sem excesso de agente redutor, amostra 6 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 8 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor e com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado.....	63
Figura 29: Voltamograma do cloreto de cobalto hexahidratado em velocidade de varredura de 10mv/s utilizando 30% amostra, 10% de Nujol e 60% de grafite em KOH 0,1 mol. L <sup>-1</sup> .....	66

Figura 30: Voltamograma da amostra 1( PRETO) , sem excesso de agente redutor, 3 ( VERMELHO), cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 7 (AZUL), cinco vezes de excesso de agente redutor com adiçao do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, e amostra 9 (ROSA), cinco vezes de excesso de agente redutor com a síntese realizada sob atmosfera inerte. A velocidade de varredura de 10mv/s utilizando 30% amostra, 10% de Nujol e 60% de grafite.....67

Figura 31: Voltamograma da amostra 4( PRETO) , sem excesso de agente redutor, 6 ( VERMELHO), cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 8 (AZUL), cinco vezes de excesso de agente redutor com adiçao do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, e amostra 10 (ROSA), cinco vezes de excesso de agente redutor com a síntese realizada sob atmosfera inerte. A velocidade de varredura de 10mv/s utilizando 30% amostra, 10% de Nujol e 60% de grafite.....68

## SIGLAS

DRX	Difração de Raios-X.....	21
EtOH	Etanol.....	26
IV	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	21
Keq	Constante de Equilíbrio.....	23
MeOH	Metanol.....	26
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons na Região do Raio-X.....	21
PrOH	Propanol.....	26

## 1 Introdução

A nanociência engloba o estudo envolvendo materiais que têm a sua dimensionalidade reduzida a uma dada escala. Os fenômenos sofridos por eles são explicados através da química quântica e a força de maior predominância é a eletrostática ao invés da força de atrito ou gravitacional (DURÁN, 2006).

O primeiro a ter uma visão da Nanociência foi Richard Feynman em 1959 através do discurso: "*There's plenty of room at the bottom*", onde trouxe sua perspectiva sobre a otimização de objetos a uma escala nano. Além disso, sua expectativa era de que um "mundo pequeno" poderia fornecer um leque de novas descobertas. O título traduz uma parcela da essência de seu discurso onde afirmava que materiais em escalas consideradas pequenas na concepção humana poderiam armazenar muitas informações. Segundo Feynman, as leis da física não seriam um fator limitante para a manipulação átomo a átomo (DURÁN, 2006).

A nanociência ganhou destaque dada a sua importância como fundamento teórico para a produção de materiais em diversos setores e aplicabilidades. Entretanto, a natureza apresenta exemplos claros dessa ciência antes das pesquisas sobre o assunto. A flor de Lótus é um exemplo intrigante de repelência contra sujidades, mantendo a parte superior da planta limpa. Essa "capacidade", que chamou a atenção de cientistas, deve-se a sua superfície hidrofóbica com partículas em escala nanométrica que permitem a gota d' água entrar em contato com as impurezas e removê-las. No ramo têxtil, essa "ideia" já está sendo aplicada para impedir que tecidos manchem facilmente (WONG, 2006). Outros exemplos interessantes são as nanoventosas das lagartixas que possibilitam sua aderência às superfícies com muita facilidade ou a coloração das asas das borboletas com nanoestruturas que promovem as mudanças de cor dependendo da angulação (MESQUITA, 2014).

Apesar da palestra de Richard Feynman, o termo Nanotecnologia foi empregado, primeiramente, pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi em 1974 (KNOWLEDGE CENTER, 2005). A Nanotecnologia é a aplicação tecnológica da Nanociência.



As pesquisas na área da nanotecnologia, no Brasil, tiveram seu início em 1987 (PUC-RIO, 2010). A partir desse marco, disseminou-se, com o tempo, uma “nova” forma de tecnologia. Segundo informações do Desenvolvimento de Nanociência e Nanotecnologia (GALEMBECK, 2003), há uma abrangência e diversidade de temas tais como: nanoeletrônica, nanoquímica, nanomagnetismo, nanofármacos, nanocatálise e, também, estruturas nanopoliméricas.

O prefixo “nano” é de origem grega e significa “anão” (KNOWLEDGE CENTER, 2005). Um nanômetro equivale a um bilionésimo do metro. A compreensão de seu tamanho só é possível se for comparada a objetos conhecidos como, por exemplo, um fio de cabelo que possui, aproximadamente, 100.000 nanômetros de espessura (COLLINS, 2012).

As partículas em escala nanométrica destacaram-se devido às suas aplicabilidades sendo, algumas, citadas a seguir:

1. **Indústria têxtil:** confecção de tecidos que possuem resistência ao vento e à água, permitindo vestuários que não amarrotam com facilidade e nem tenham sua textura comprometida por sujidades (KNOWLEDGE CENTER, 2005).
2. **Medicina:** sua aplicação é voltada para a detecção de doenças (EDELSTEIN, 2000), proteínas (NAM, 2003) e destruição de tumores em tratamentos contra câncer (YOSHIDA, 1999).
3. **Áreas diversas:** produção de nanoeletrodos (PEREIRA, 2006), catalisadores baseados em nanopartículas metálicas (NUNES, 2013) e cosméticos (ZANIN, 2012).

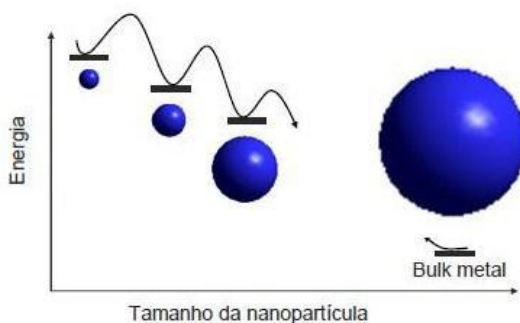
As empresas, no ramo tecnológico, buscam dispositivos eletrônicos que correspondam às expectativas do público alvo e os materiais nanoestruturados acabam se tornando uma opção atrativa e viável; os investimentos tanto financeiros quanto científicos compõem o alicerce para novas propostas de sínteses ou aprimoramento das já existentes.

Dessa forma, o conhecimento e o desenvolvimento tecnológico caminham lado a lado trazendo como benefícios: uma compreensão ampliada acerca do

assunto e a criação de produtos inovadores no mercado que só é possível graças aos fundamentos teóricos e estudos das sínteses que permeiam essas produções.

Quando o material é constituído por partículas, na escala nanométrica, é denominado de nanopartículas. De acordo com uma das possíveis definições: “Nanopartículas tem pelo menos uma de suas dimensões menor do que 100nm” (DURÁN, 2006, p. 26). Entretanto, para aplicar esse conceito é necessário que suas propriedades sejam alteradas em comparação com a sua forma macro (ZARBIN, 2007). Segundo Klabunde (2001), as nanopartículas podem ser um agregado de cristalitos, um monocristalito ou ter uma estrutura não cristalina. A miniaturização das dimensões traz, como consequência, o aumento da superfície de contato, tornando o material mais reativo.

Quanto a sua estabilidade, as nanopartículas são termodinamicamente estáveis quando se aglomeram, por interações de Van der Waals, em busca da “forma” associada à menor energia. A diminuição da energia é acompanhada pelo aumento do tamanho, assumindo então a forma *bulk* que, segundo a definição, “são considerados como espécies intermediárias entre moléculas individuais e o sólido massivo” (ZARBIN, 2007, p. 1473). É possível observar a relação entre energia e o tamanho como mostra a Figura 1:



**Figura 1:**Relação entre a energia e o tamanho das nanopartículas (Fonte: CONDOMITTI, 2013)

A tendência por formar aglomerados denominados de *Clusters* pode ser reduzida via estabilização estérica ou eletrostática. A primeira visa a adição, no meio reacional, de surfactantes ou polímeros de cadeia longa impedindo, por efeito estérico, a agregação das nanopartículas. A estabilização eletrostática consiste na adsorção de íons sobre as nanopartículas. As duplas camadas elétricas que as compõe passam a ter a mesma carga, promovendo a repulsão eletrostática durante a aproximação, evitando, dessa forma, a agregação e, conseqüentemente, a

formação de aglomerados (ANDRADE, 2013). Uma estabilização estérica-eletrostática envolve um surfactante ou polímero que possua tanto a característica de promover a estabilização estérica quanto a eletrostática garantindo, de ambas as formas, a não agregação das nanopartículas.

A diversidade na rota reacional das sínteses para a produção de nanopartículas permite uma abrangência no estudo desses materiais particulados. Destacam-se quatro desses procedimentos de síntese:

1. **Sol-Gel:** a hidrólise de um alcóxido de metal seguido da condensação que resulta na formação de um gel. Suas etapas se resumem na hidrólise e condensação, policondensação, formação de um gel mais poroso devido a expulsão do solvente, a secagem, a desidratação e a decomposição do gel (O' CONNOR, 2004). Após o tratamento térmico, tem-se um produto nanoestruturado. A homogeneidade na produção de pós ultrafinos é uma das vantagens desse método (GARCÍA, 2004). O método Sol-Gel também pode ser empregado para a produção de nanocristais de óxidos de metais pela via não hidrolítica, processada em meio orgânico (HYEON,2008);
2. **Coprecipitação:** os cátions de metais de transição como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  são precipitados na forma de óxidos ou hidróxidos e, para que a precipitação ocorra, é necessário que a concentração dos cátions ou ânions exceda o  $K_{ps}$ , produto de solubilidade (COSTA, 2013). Por esse método formam-se óxidos de metais de transição como, por exemplo, a Hematita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que precipita em pH básico (entre 8 e 14) partindo de precursores de ferro  $2+$  e  $3+$  (MULLER, 2008). Através desse processo, uma grande quantidade de partículas pode ser sintetizada, no entanto, a desvantagem encontra-se no controle limitado do tamanho das partículas, cujo crescimento envolve a nucleação e uma lenta deposição nas superfícies dos cristais (MULLER, 2008).
3. **Pechini:** o processo de Sol-Gel foi modificado por Pechini, 1967, desenvolvido para a formação de filmes finos (O' CONNOR, 2004), entretanto esse método pode ser adaptado para a preparação de pós nanoparticulados

como, por exemplo, de  $\text{TiO}_2$  (COSTA, 2006). Por esse método pode-se formar complexos de metais alcalinos ou metais de transição com agentes quelantes orgânicos (bi ou tridentados) a exemplificar o ácido cítrico. Para a estabilização via poliesterificação, adiciona-se um poliálcool como o etilenoglicol (O' CONNOR, 2004).

- 4. Microemulsão:** são dispersões que envolvem líquidos imiscíveis como, por exemplo, água e óleo (MARTINEZ, 2013). Podem ser descritas como microemulsões água/óleo (W/O) ou óleo/água (O/W) (SILVA, 2015), tendo em sua composição a presença de água, óleo, surfactante e co-surfactante (O' CONNOR, 2004). Nas microemulsões água/óleo (W/O), as moléculas dos surfactantes aglomeram-se e tendem a formar micelas reversas que interagem com o co-surfactante por íon-dipolo. As micelas reversas recobrem as nanogotas que atuam como “nanoreatores” controlando o crescimento das nanopartículas (O' CONNOR, 2004). Em um ambiente limitado, espera-se um maior controle do tamanho das nanopartículas.

Além dos métodos citados, a redução de cátions de metais de transição por um agente redutor é outra forma de obtenção de nanopartículas (ZHAO, 2003). Os solventes empregados podem ser orgânicos e inorgânicos e os produtos variam de nanopartículas metálicas a boretos de metais de transição (KLABUNDE, 1992).

Portanto, dentre os objetivos do trabalho está a obtenção de partículas metálicas devido a sua importância e aplicabilidade em diversos ramos tecnológicos e, com as pesquisas em andamento, medicinais. Como consequência da tentativa de obter as partículas, desenvolveu-se um estudo sobre o comportamento dos íons de cobalto em solvente orgânico e inorgânico sugerindo variações na reação que trazem uma nova perspectiva sobre a redução do íon  $\text{Co}^{2+}$  em meio aquoso e não-aquoso.

## 2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo da redução de íons cobalto II a partir de borohidreto de sódio para a obtenção de cobalto metálico. Para isto, esse trabalho teve como objetivos específicos:

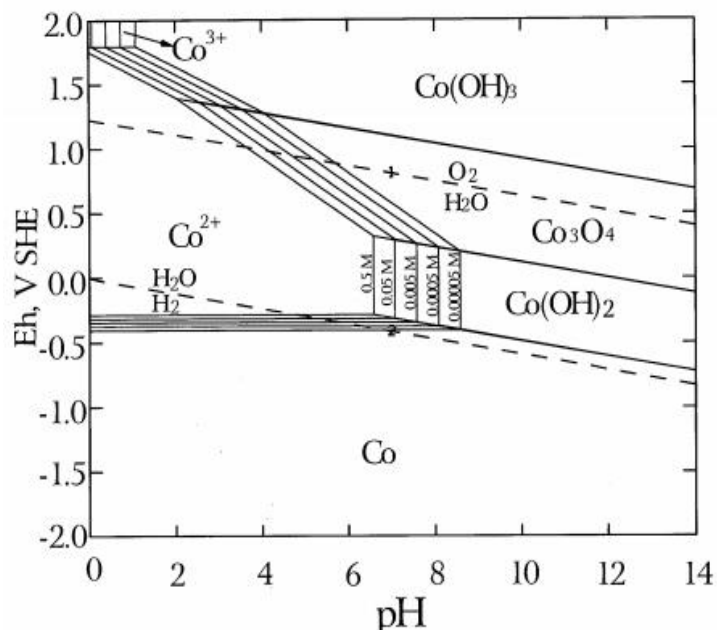
- i. O estudo do precursor de  $\text{Co}^{2+}$  a partir do: cloreto de cobalto hexahidratado,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e sulfato de cobalto heptahidratado,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- ii. A variação da quantidade de agente redutor (borohidreto de sódio);
- iii. Adição de cloreto de tetraetilamônio monohidratado para favorecer a formação do  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ;
- iv. Síntese em atmosfera inerte;
- v. Caracterização dos produtos obtidos; as amostras foram analisadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV) e Voltametria cíclica;
- vi. Estabelecer a condição de síntese mais adequada para a obtenção de cobalto metálico.

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 A Química do Cobalto

O Cobalto possui dois estados principais de oxidação: 2+ e 3+. O cobalto II pode ser encontrado, por exemplo, na forma de hidróxidos e sais ( $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{CoCl}_2$ ) enquanto que o cobalto III pode ser obtido na forma de óxi-hidróxido ( $\text{CoOOH}$ ). Alguns óxidos de cobalto que possuem os dois tipos de íons são denominados espinélios, apresentando-se na forma de  $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$  (BAI, 2012), onde A representa cátions divalentes,  $\text{Co}^{2+}$ , e o parêntese faz menção aos sítios tetraédricos aos quais esses cátions compõem. A designação B faz referência aos cátions trivalentes,  $\text{Co}^{3+}$ , que compõem os sítios octaédricos representados, nesse caso, por colchetes. Esses óxidos são também denominados óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A Figura 2 mostra a vasta química do cobalto através da relação entre o pH e os Potenciais Padrões (com relação ao eletrodo Padrão de Hidrogênio) para os íons, hidróxidos e óxidos de cobalto, em solução aquosa com concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  iguais a 500, 50, 5, 0,5 e 0,05 mmol/L (assumindo que concentração é igual a atividade) a 25 °C (LU,1995):



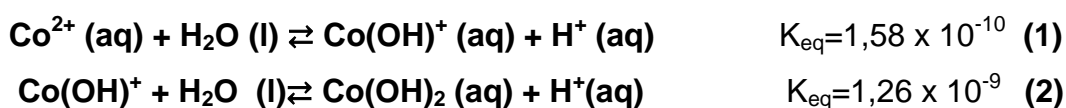
**Figura 2:** Diagrama Eh vs pH para as  $[\text{Co}^{2+}] = 500, 50, 5, 0,5$  e  $0,05$  mmol em solução aquosa a 25 °C (Fonte: LU, 1995)

A partir desse diagrama, verifica-se a importância da química dos íons de cobalto em meio aquoso sendo, portanto, interessante para muitos pesquisadores estudarem o mecanismo das reações e como as condições do meio podem afetá-las.

Segundo Jiaming Lu (1995), em meios aquosos, os íons de cobalto II podem hidrolisar e formar hidróxido-complexos.

Para exemplificar a química do cobalto, a reação 1 mostra a primeira etapa da hidrólise dos íons formando um intermediário  $\text{Co(OH)}^+$  que, em sequência, é hidrolisado para formar o hidróxido de cobalto, com constante de equilíbrio,  $K_{\text{eq}}$ , quase dez vezes maior em comparação ao intermediário da etapa anterior.

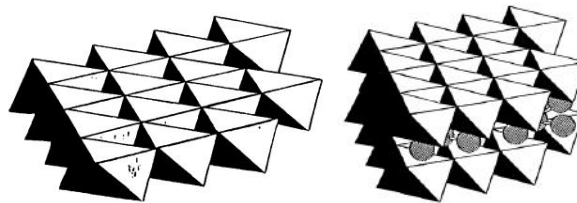
As reações de hidrólise e suas respectivas constantes de equilíbrio encontram-se a seguir (LU, 1995):



Quando o produto das concentrações dos íons dissolvidos, produto iônico, exceder o produto de solubilidade para o  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $K_{\text{ps}}= 1,3 \times 10^{-5}$  (SKOOG, 2006), ocorrerá a precipitação do hidróxido de cobalto.

O hidróxido de cobalto se apresenta como dois polimorfos: alfa e beta. O  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  é isoestrutural à Hidrotalcita, hidróxido duplo lamelar que possui cátions di e trivalentes ocupando os centros octaédricos e os ânions hidroxila ocupando os vértices (CREPALDI, 1998). Esses hidróxidos possuem ânions (exemplo: carbonatos, cloretos) intercalados em suas lamelas, com espaçamento lamelar maior do que 7 Å (AGAZHADEH, 2015), para restaurar a neutralidade da carga (CREPALDI, 1998). O  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  é isoestrutural à Brucita com lamelas neutras e cátions divalentes no centro dos octaedros e ânions hidroxilas nos vértices (CREPALDI, 1998). As lamelas do polimorfo beta possuem um espaçamento menor do que o alfa, 4,6 Å (AGAZHADEH, 2015).

A Figura 3 mostra a estrutura da Brucita e da Hidrotalcita as quais os polioformos beta e alfa, respectivamente, são isoestruturais:



**Figura 3:** À esquerda: Estrutura da Brucita; À direita: Estrutura da Hidrotalcita; (Fonte: CREPALDI, 1998)

### 3.1.1 Química em meio aquoso: Redução do Cobalto

Como descrito no item 3.1, a química do cobalto, em meio aquoso, apresenta um caminho amplo para o estudo de suas reações. Os pesquisadores consideraram isso uma oportunidade para aprimorar seus conhecimentos em relação ao comportamento dos íons de cobalto na área de nanomateriais. Dentre esses estudos destacam-se aqueles relacionados à formação de nanopartículas de cobalto que, com os anos, permitiram o surgimento de novas rotas sintéticas mais aprimoradas e aplicabilidades interessantes para os materiais de cobalto.

Klabunde *et. al* (1992) inicia seus estudos a partir do precursor  $\text{CoCl}_2$  em meio aquoso. A proposta era utilizar o cloreto de cobalto em água para a formação de nanopartículas de cobalto através da redução com o borohidreto de sódio,  $\text{NaBH}_4$ . A reação de hidrólise do borohidreto de sódio, já conhecida por esses autores, gerava como produtos hidrogênio e boratos como mostra a reação a seguir:



Klabunde e colaboradores (1992) observaram que a redução dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  formavam, como um dos produtos, os boretos de cobalto. Com os resultados de suas sínteses, chegaram a conclusão que, em meio aquoso, há formação prioritariamente de boretos de cobalto,  $\text{CoB}$ , e que os íons de cobalto II restantes no meio podem reagir com os boratos, gerados pela reação 3, e formar boratos de cobalto como esquematizado pelos autores na reação 4:





A formação do cobalto metálico seria possível através da oxidação do boreto de cobalto sob aquecimento, 500 °C, ou da reação entre os boretos e boratos de cobalto. Ainda sim, a obtenção do cobalto metálico como produto da redução do borohidreto seria dificultada uma vez que eles constataram que sua formação não é o produto primário da reação.

A formação dos boretos de cobalto também foi relatada por Ganem e colaboradores (1982) quando utilizaram o cloreto de cobalto em meio metanólico para ser reduzido com borohidreto de sódio, mas o seu “comportamento químico” não foi compreendido em sua totalidade.

Em 1993, Klabunde *et al.* aprofundaram suas pesquisas sobre as reações de redução do cloreto de cobalto, em meio aquoso, por borohidreto. Seus estudos basearam-se nos efeitos: razão  $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ , dissolução do agente redutor na reação e variação das concentrações das soluções de  $\text{Co}^{2+}$ . Os autores propuseram mecanismos de reação com o objetivo de explicar a formação dos boretos de cobalto em meio aquoso. Para Klabunde *et al.* (1993a), as reações com borohidreto geravam boretos de cobalto ultrafinos e as variações das condições no meio reacional geravam produtos diferentes.

Uma nova proposta foi feita com a redução do brometo de cobalto pelo  $\text{NaBH}_4$  utilizando-se o dietileno glicol dimetil éter (diglime) como solvente. Os produtos obtidos foram cobalto metálico e diborano,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , que se decompõe em boro e hidrogênio. Dessa forma, os resultados foram diferentes dos verificados em meios aquosos (KLABUNDE, 1993b).

Os estudos de Gómez-Lahoz *et al.* (1993) revelaram que é necessário o uso de maior quantidade de agente redutor para remover os íons de cobalto II de soluções aquosas, entretanto o excesso pode ter a desvantagem da formação de mais boratos como produtos da reação. O agente redutor escolhido por ele foi o borohidreto de sódio que necessita de um meio alcalino para atuar mais eficazmente, por exemplo, em pH 14 seu potencial apresenta-se com o valor de  $E^\circ = -1,24 \text{ V}$  (PARIA, 2012). Entretanto, o uso de um meio básico permite a formação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Seus estudos também confirmaram a formação de boretos de cobalto,  $\text{CoB}$ , porém sua proposta foi oxidá-los, em meio ácido, para que mais íons  $\text{Co}^{2+}$  estivessem presentes no meio de acordo com a reação 5:



O aumento da concentração dos íons de cobalto II no meio reacional somado com a alcalinidade permitiu a formação de  $\text{Co(OH)}_2$ .

Mediante aos estudos anteriores, em 1994 Klabunde e colaboradores concluíram que a formação do cobalto metálico era mais favorável em meios não-aquosos. Outra descoberta foi em relação a reação de hidrólise do borohidreto. De acordo com suas pesquisas, o cobalto metálico e o boreto de cobalto poderiam atuar como catalisadores acelerando o processo de hidrólise (reação 3).

Estudos mais recentes comprovaram essa proposta. Como os boretos podem atuar na geração de hidrogênio a partir das reações de hidrólise do borohidreto, reação 3, sua atividade catalítica foi estudada por Zhao e colaboradores (2013). Segundo os autores, a ordem de melhor desempenho da atividade catalítica é dada por:  $\text{CoB(MeOH)} > \text{CoB(H}_2\text{O)} > \text{CoB(EtOH)} > \text{CoB(PrOH)}$ . Os fatores de impedimento estérico e viscosidade dos solventes foram considerados para propor a melhor *performance* catalítica. O aumento da cadeia carbônica dos solventes diminui a razão Co/B e o aumento da viscosidade promove a agregação das nanopartículas. Como o metanol possui menor impedimento estérico e viscosidade, seu desempenho catalítico para a geração de hidrogênio foi considerado melhor do que os demais solventes (ZHAO, 2013).

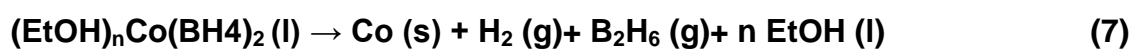
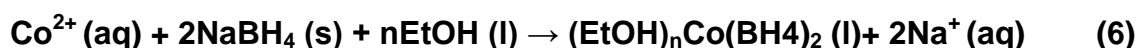
Klabunde e colaboradores (1995) fizeram novos estudos mudando o metal de transição em questão para o ferro em dois estados de oxidação: 2+ e 3+. As novas propostas foram realizadas em meio não-aquoso, meio aquoso e meio não-aquoso seguido da adição de água com o precursor de brometo ferroso e férrico. Quanto a utilização dos solventes, os resultados, foram diferentes em relação ao cobalto: os boretos são mais facilmente obtidos em meios não-aquosos e as nanopartículas metálicas são mais propícias de serem formadas em meios aquosos.

Os estudos de Jiaming Lu (1995) foram pautados nas pesquisas de vários autores, dentre eles Klabunde (1993) e Gómez-Lahoz (1993). Destaca-se como seus objetivos: compreender a estequiometria da redução dos íons de cobalto por borohidreto, além de aumentar a sua eficácia. Os fatores de investigação utilizados por ele foram: os efeitos da adição de hidróxido de sódio, pH, temperatura e velocidade de adição do agente redutor. Jiaming Lu (1995) concluiu que as condições de síntese podem afetar favorecendo ou não a redução dos íons de cobalto II.

A redução do cobalto por borohidreto também possui estudos mais recentes em que os de boretos e boratos se fazem presentes nos resultados. Segundo Dermici (2010), a formação dos boretos de cobalto dependerá da natureza do precursor utilizado. A razão molar  $\text{Co}^0/\text{B}$  é inversamente proporcional a razão  $\text{NaBH}_4/\text{Co}^0$ . Os autores propuseram uma representação esquemática *core-shell* onde os diversos tipos de boratos representados por  $\text{B}_m\text{O}_n$  encobririam a superfície das nanopartículas e o núcleo seria formado pelo cobalto metálico e os boretos de cobalto em sua forma mais generalizada denotada por  $\text{Co}_x\text{B}$  (exemplo:  $\text{CoB}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{Co}_3\text{B}$ ).

Os estudos dos íons de cobalto não se detiveram somente ao meio aquoso. Zhao (2003) e colaboradores propuseram a síntese via redução do cloreto de cobalto em meio etanólico utilizando um óleo mineral para atuar como estabilizante. De acordo com seus resultados, as nanopartículas de cobalto foram obtidas, porém não se observou a presença de boretos de cobalto através da análise de Difração de Raios-X.

Šimkiene *et al* (2010) sintetizaram nanopartículas de cobalto pela via de redução com borohidreto. A reação em meio aquoso favoreceu a formação de boretos, porém em meio etanólico formou as nanopartículas segundo as reações 6 e 7:



De acordo com os autores, o etanol agiria como um “ligante” e em meio não-aquoso haveria um favorecimento de nanopartículas metálicas.

### 3.2 Nanopartículas de Cobalto e Aplicações

A formação de nanopartículas de cobalto, considerando os desafios de agregação e oxidação em sua obtenção, apresenta diversas aplicações. Eles atuam como catalisadores (MICHALEK, 2008) ou, ainda, o seu superparamagnetismo pode

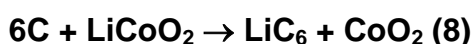
ser utilizado para proteger camadas de ouro (HRUBUCKAV, 2014). Na área medicinal, é utilizada para tratamento de doenças ou drogas *delivery*, onde as nanopartículas atuam como sistemas transportadores de drogas, aumentando a eficiência terapêutica de diagnósticos e tratamento (DENGLER, 2010). Novos estudos estão em andamento na busca pela utilização do cobalto *in vivo*; uma vez que ele se oxida o seu uso torna-se completamente tóxico para o organismo humano e, portanto, é necessário o recobrimento com outro material nanoparticulado (SAGERNELLI, 2010).

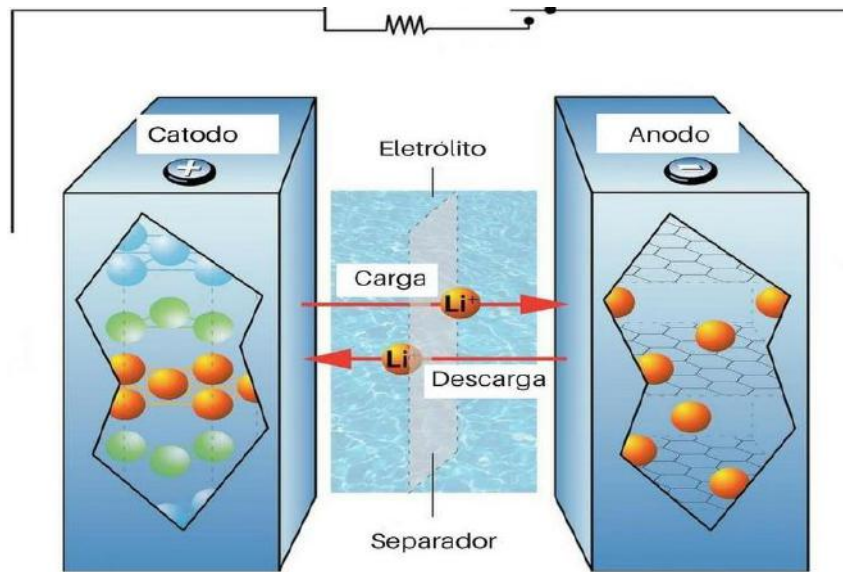
O cobalto também pode vir associado a outro elemento em forma de nanopartícula para uma dada aplicação como, por exemplo, a ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , na remoção de óleo na superfície de água (CORTOPASSI, 2011) e também em aplicações biológicas (FONTANIVE, 2014).

Uma das aplicações mais relevantes em relação ao cobalto é o seu óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nas baterias de íon-lítio.

Nas baterias de C/ $\text{LiCoO}_2$ , o cátodo, pólo positivo, é formado pelo  $\text{LiCoO}_2$  (cobaltato de lítio) e o ânodo, pólo negativo, é formado pelo grafite. Os íons de  $\text{Li}^+$  não sofrem oxirredução, mas podem ser extraídos ou inseridos do catodo para anodo e vice-versa dependendo se a bateria encontra-se em fase de carregamento ou descarregamento (ROSOLLEM, 2012).

O processo de carga é não-espontâneo e, portanto, precisa do fornecimento de energia. Na fase de carregamento, ocorre a oxidação no cátodo e os íons lítio e os elétrons são conduzidos até o ânodo. Os íons lítio são inseridos formando uma fase litiada. Para a descarga, o procedimento inverso ocorre. A reação encontra-se a seguir assim como o esquema da bateria na Figura 4 (ROSOLLEM, 2012):





**Figura 4:** Representação de uma bateria de íon-lítio. Da esquerda para direita: processo de carga com oxidação no catodo e inserção do  $\text{Li}^+$  e condução dos elétrons do catodo para o ânodo. Da direita para esquerda: processo de Descarga deserção do  $\text{Li}^+$  do ânodo composto de grafite. (Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY; Modificado)

## 4 Materiais e Técnicas de Caracterização

### 4.1 Materiais

Os reagentes e solventes utilizados, assim como as suas procedências, estão descritos no Quadro 1:

**Quadro 1:** Reagentes e solventes utilizados no método experimental

<b>Reagente</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>	<b>Procedência</b>
<b>Cloreto de Cobalto Hexahidratado</b>	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,93	Vetec
<b>Sulfato de cobalto Heptahidratado</b>	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281,10	Vetec
<b>Borohidreto de sódio</b>	$\text{NaBH}_4$	37,83	Vetec
<b>Cloreto de tetraetilamônio monohidratado</b>	$(\text{Et}_4\text{N})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	183,71	Aldrich
<b>Etanol absoluto</b>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,06	Vetec
<b>Acetona</b>	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	58,08	Vetec
<b>Hidróxido de Potássio</b>	$\text{KOH}$	56,10	Vetec

Além dos reagentes descritos no Quadro 1, utilizou-se água ultra pura em todas as sínteses em diferentes quantidades de acordo com os precursores utilizados.

### 4.2 Medidas Físicas

#### 4.2.1 Difração de Raios-X

A análise por Difração de Raios-X foi realizada no Laboratório de Difração de Raio-X do Instituto de Química, IQ/UFRJ, com um difratômetro modelo Ultima IV do fabricante Rigadu com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) em um goniômetro universal Theta-Theta com raio de 185 nm utilizando-se um suporte de vidro neutro, variando-

se o ângulo incidente de  $-5$  a  $90^\circ$ . Os difratogramas foram comparados com a Base de Dados ICSD ( *Inorganic Crystal Structure Database*).

#### 4.2.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A caracterização por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X foi realizada no LabXPS (Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região do Raio-X) do Departamento de Físico-Química da UFRJ, analisado pela técnica do laboratório Amanda Gárcez. O equipamento utilizado para análise foi o Thermo ESCALAB 250Xi com fonte de Al K- $\alpha$  (1486,6 eV).

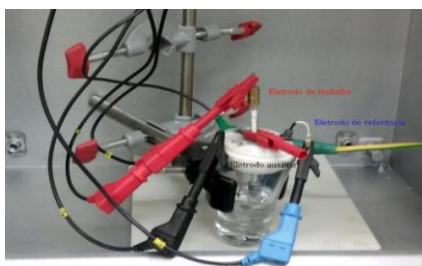
#### 4.2.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram efetuadas em um equipamento Nicolet 6700-FTIR ou Shimadzu IR Affnity-1, na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de KBr, realizado no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica – IQ/UFRJ.

#### 4.2.4 Voltametria Cíclica

A cela eletroquímica para a análise com voltametria cíclica foi composta de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (eletrodo de pasta de grafite), o eletrodo auxiliar (eletrodo de platina) e o eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl).

A pasta de grafite teve a composição de: 30 % em massa de cada amostra macerada em um grau com pistilo, juntamente com 60 % em massa de Grafite. Para aderência da pasta, necessitou-se de 10 % em massa de Nujol. Uma solução de  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de KOH foi utilizada como eletrólito. Na Figura 5, apresenta-se a montagem da cela eletroquímica:



**Figura 5:** Cela eletroquímica de três eletrodos. Azul: eletrodo de referência; Vermelho: eletrodo de trabalho; Preto: eletrodo auxiliar.

O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N Autolab através do programa Nova 9.1 para a obtenção do voltamograma.

A velocidade de varredura para todas as amostras foi de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Os limites de potenciais foram de  $-0,4\text{V}$  a  $0,8 \text{ V}$  ou  $-0,4\text{V}$  a  $0,5\text{V}$  de acordo com as respostas eletroquímicas de cada amostra.

## 5 Procedimento Experimental

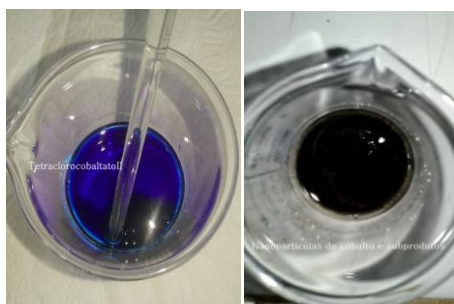
### 5.1 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor

#### 5.1.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Foram realizadas as reações de redução do íon  $\text{Co}^{2+}$  em meio alcoólico variando as quantidades estequiométricas (Quadro 2) do agente redutor. Em um bécher contendo  $10,0 \text{ mL}$  de álcool etílico absoluto foi adicionado o precursor,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , à temperatura ambiente. A coloração azul intenso foi observada, Figura 6, logo após a adição do sal em meio alcoólico.

O bécher foi colocado sob aquecimento em temperatura branda. À essa solução foi adicionado borohidreto de sódio, sólido macerado, em quantidades diferentes (Quadro 2), sob agitação. Logo após a adição do agente redutor adicionou-se  $1,0 \text{ ml}$  de água ultrapura à solução etanólica.

Imediatamente após a adição da água, a formação de um sólido preto, Figura 6, foi observada em todas as sínteses além de uma intensa dispersão de gás. A reação foi acompanhada até findar a liberação do gás, o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta Pasteur, e o sólido obtido lavado com  $20,0 \text{ ml}$  acetona três vezes. O material final foi seco à temperatura ambiente e armazenado em um dessecador à vácuo.



**Figura 6:** À esquerda: complexo tetraclorocobaltato II ; À direita: Produto da reação.



**Quadro 2:** Amostra 1 (sem excesso de agente redutor), 2 (três vezes de excesso de agente redutor) e 3 (cinco vezes de excesso de agente redutor) com o precursor de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.

<b>Amostras</b>	<b>Precursor (mmol)</b>	<b><math>\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{NaBH}_4</math> (mmol)</b>
<b>01</b>	9,70	1:4	2,50
<b>02</b>	9,80	3:4	7,40
<b>03</b>	9,92	5:4	12,5

### 5.1.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Para o precursor sulfato de cobalto heptahidratado, o procedimento experimental foi o mesmo descrito no item **5.1.1**, entretanto devido a sua pouca solubilidade em meio etanólico optou-se por utilizar 10,0 ml de água ultrapura como solvente. A coloração rósea foi observada no início da síntese e, assim como para o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , formou-se um sólido preto além de uma intensa liberação de gás após a adição de borohidreto de sódio.

O Quadro 3 apresenta as informações sobre as quantidades, em mmol, dos reagentes e as razões molares entre borohidreto e os íons  $\text{Co}^{2+}$ :

**Quadro 3:** Amostra 4 (sem excesso de agente redutor), 5 (três vezes de excesso de agente redutor) e 6 (cinco vezes de excesso de agente redutor) com o precursor  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.

<b>Amostras</b>	<b>Precursor (mmol)</b>	<b><math>\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{NaBH}_4</math> (mmol)</b>
<b>04</b>	9,99	1:4	2,50
<b>05</b>	10,0	3:4	7,40
<b>06</b>	10,0	5:4	12,6

### 5.2 Síntese com adição do Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado

O procedimento experimental foi realizado como descrito no item **5.1.1**, para a amostra 7, e **5.1.2**, para a amostra 8, entretanto a única etapa acrescentada foi a adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado logo após a solubilização do sal precursor.

A razão molar  $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$  escolhida para essas sínteses foi 5:4 (amostras 7 e 8) como mostra o Quadro 4.:

**Quadro 4:** Amostras 7 e 8, ambas com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, com os precursores de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.

Amostras	Precursor	Precursor (mmol)	$\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$	$\text{NaBH}_4$ (mmol)	Cloreto de Tetraetilamônio (mmol)
07	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,70	5:4	12,5	19,4
08	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,0	5:4	12,6	20,0

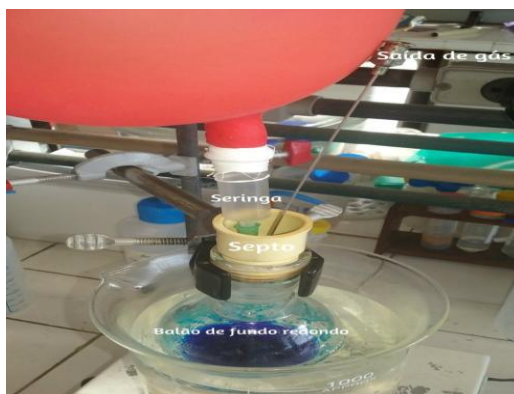
### 5.3 Síntese em atmosfera inerte

A síntese realizada em sistema aberto pode beneficiar a formação do óxido de cobalto. Desta forma, propôs-se uma síntese em atmosfera inerte (nitrogênio), Figura 7, para observar se havia sua influência. O procedimento foi o mesmo que descrito no item 5.1.1 para a amostra 9 e 5.1.2 para a amostra 10 .

A razão molar  $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$  escolhida para essas sínteses foi 5:4 (amostras 9 e 10) como mostra o Quadro 5:

**Quadro 5:** Amostras 9 e 10, sintetizadas sob atmosfera inerte, com os precursores de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, razões molares ( $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$ ) e Borohidreto de Sódio.

Amostras	Precursor	Precursor (mmol)	$\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$	$\text{NaBH}_4$ (mmol)
09	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,88	5:4	12,6
10	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,0	5:4	12,9



**Figura 7:** O “sistema” bexiga-seringa-agulha em um septo com saída de ar

## 6. Resultados e Discussões

O objetivo de promover a redução a partir do complexo tetraédrico  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (PETKOVA, 2012), tetraclorocobaltato II, deve-se ao seu desdobramento do campo cristalino, menor em comparação ao complexo octaédrico  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Dessa forma, esperava-se a facilitação da redução dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  a cobalto metálico partindo-se do sal precursor, em meio etanólico, visto que nestas condições o sal é solúvel neste solvente e forma o complexo  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , como mostra a reação 9:



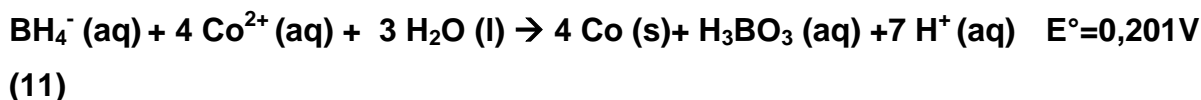
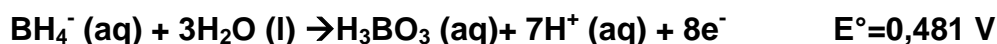
Já o sal  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  forma o complexo hexaaquocobalto II,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , de coloração rósea em meio aquoso. O desdobramento do campo cristalino,  $\Delta_0$ , desse complexo octaédrico é maior se comparado a um complexo tetraédrico. Dessa forma, a redução é dificultada podendo não formar cobalto metálico.

Pela reação 10, nota-se que a oxidação do borohidreto é capaz de fornecer oito elétrons. O potencial padrão de redução do agente redutor está relacionado ao pH, podendo variar entre 0,480V em pH ácido a -1,24V em pH extremamente básico (PARIA, 2012). A reação e a equação matemática que demonstram essa dependência são expressas a seguir:



$$E^\circ = -0,481 \text{ V} - 0,0517 \text{ pH} \quad (\text{equação matemática 1})$$

Portanto, as sínteses foram baseadas no processo de oxirredução, descrita na reação 11, onde verifica-se a oxidação do agente redutor e a redução dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$  com razão estequiométrica molar  $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$  de 1:4:



De acordo com a equação matemática 1, quanto maior o pH do meio mais eficazmente o borohidreto de sódio atua como agente redutor, pois o seu potencial padrão de redução torna-se mais negativo e o potencial da cela,  $E^\circ$ , mais positivo.

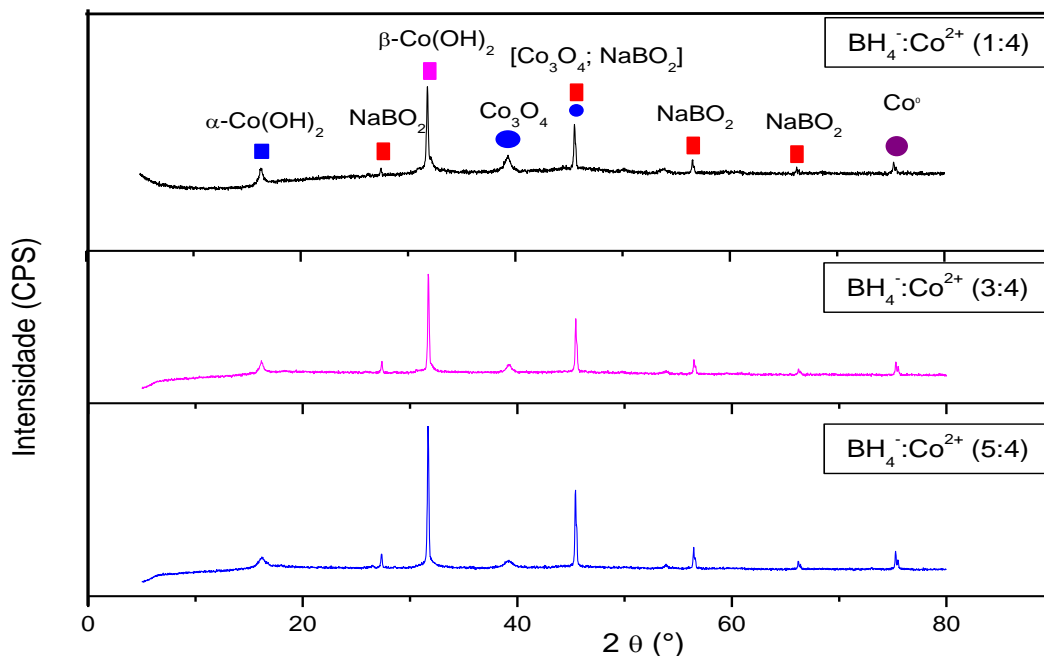
## 6. 1 Difração de Raios-X

### 6.1. 1 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor

#### 6.1.1.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A adição de borohidreto de sódio em excesso, nas sínteses com  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tinha como objetivo o aumento do rendimento de  $\text{Co}^0$  na reação e a garantia de que todo  $\text{Co}^{2+}$ , no meio, seria reduzido. Porém, para que a reação se processe é necessária a adição de água, pois a formação do produto de coloração preta (item 5.1.1) é verificada após sua adição.

A Figura 8 apresenta os difratogramas das amostras 1, 2 e 3 (item 5.1.1):



**Figura 8:** Difratograma das amostras 1, 2 e 3 com variação na quantidade de agente redutor: 1- sem excesso de agente redutor (PRETO), 2- três vezes de excesso de agente redutor (ROSA), 3- cinco vezes de excesso de agente redutor (AZUL)

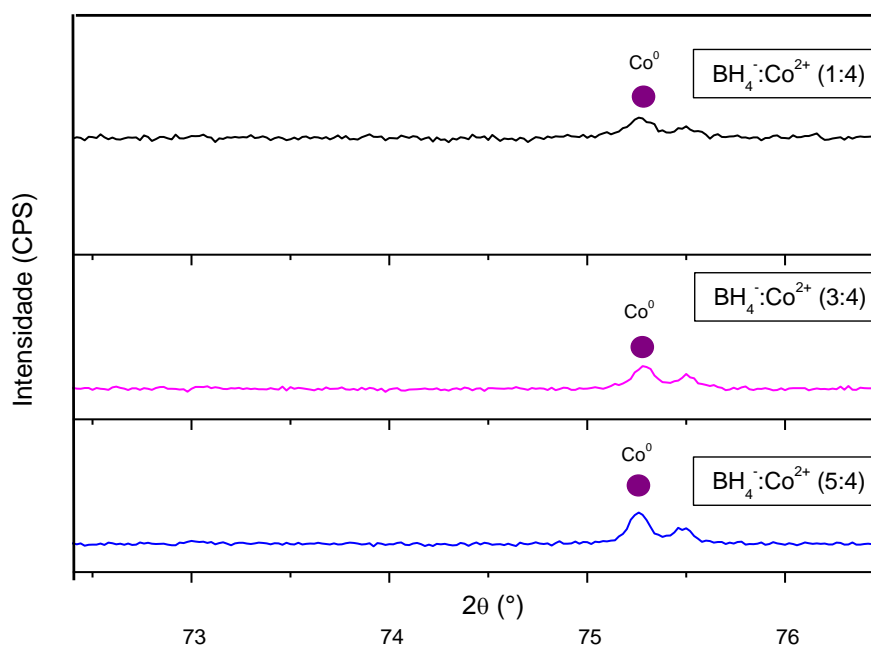
No Quadro 6 encontra-se a listagem dos ângulos dos picos, em  $2\theta$ , das amostras 1, 2 e 3.

**Quadro 6:** Quadro dos ângulos, em  $2\theta$ , dos picos das amostras 1,2 e 3 em comparação aos ângulos dos picos dos compostos da literatura.

<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Co<sup>0</sup></b> ICSD 184251	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> ICSD 150805	<b>βCo(OH)<sub>2</sub><sup>1</sup></b>	<b>αCo(OH)<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	<b>NaBO<sub>2</sub></b> ICSD 34645
<b>16,14 °</b>	<b>16,14</b>	<b>16,16°</b>				Região entre 10 e 15°	
<b>27, 42°</b>	<b>27,38°</b>	<b>27,54°</b>					28,0°
<b>31,05°/31,83°</b>	<b>31,69°</b>	<b>31,67°</b>		31,31°	32,57°		
<b>39,30°</b>	<b>39,23°</b>	<b>39,22°</b>		38,60°			
<b>45,51°; 45,62°</b>	<b>45,44°;45, 47°</b>	<b>45,41°;45, 53°</b>		44,87°			46,97°
<b>50,20°</b>	<b>49,88°</b>	<b>-</b>			51,43°		
<b>53,83°</b>	<b>53,89°</b>	<b>53,89°</b>					54,40°
<b>56,21°; 56,52°</b>	<b>56,44°;56, 54°</b>	<b>56,44; 56,50</b>					56,72°
<b>66,19; 66,38</b>	<b>66,23°</b>	<b>66,18°;66, 41°</b>					66,63°
<b>75,26°; 75,49°</b>	<b>75,29°;75, 50°</b>	<b>75,26°;75, 48°</b>	75,6 9°				

<sup>1</sup> GOSH, 2014; DEMICI, 2010; SUN, 2010 e <sup>2</sup> CUI, 2013; GUPTA, 2007

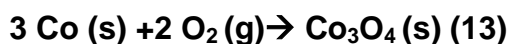
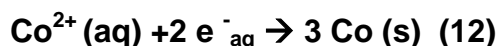
Esperava-se, portanto, a formação do cobalto metálico devido a redução dos íons de Co<sup>2+</sup> pelo NaBH<sub>4</sub>. Os difratogramas das amostras 1, 2 e 3, Figura 8, foram ampliados ( 72,4 a 76,1°) para a verificação do pico próximo a  $2\theta=75,30^\circ$  (Quadro 6). A Figura 9 apresenta o pico do cobalto metálico.



**Figura 9:** Difratograma das amostras 1 (PRETO), sem excesso de agente redutor, 2 (ROSA), com três vezes de excesso de agente redutor, e 3 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, indicando os picos relativo ao  $\text{Co}^0$  (●)

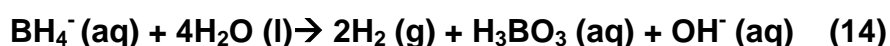
Entretanto, cobalto metálico pode sofrer uma oxidação indesejada em contato com o oxigênio do ar, formando o óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Ge (2001) sintetizou o cobalto metálico via irradiação e o deixou em contato com o ar que veio a oxidar segundo a reação 13:



Foi verificado o óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nas amostras 1, 2 e 3, Figura 8 e Quadro 6. Uma das possibilidades da verificação do óxido é que o cobalto metálico oxidou parcialmente a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  quando permaneceu em contato com o ar. O ângulo do pico relativo ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  encontra-se próximo a  $2\theta=39^\circ$ (Figura 8; Quadro 6).

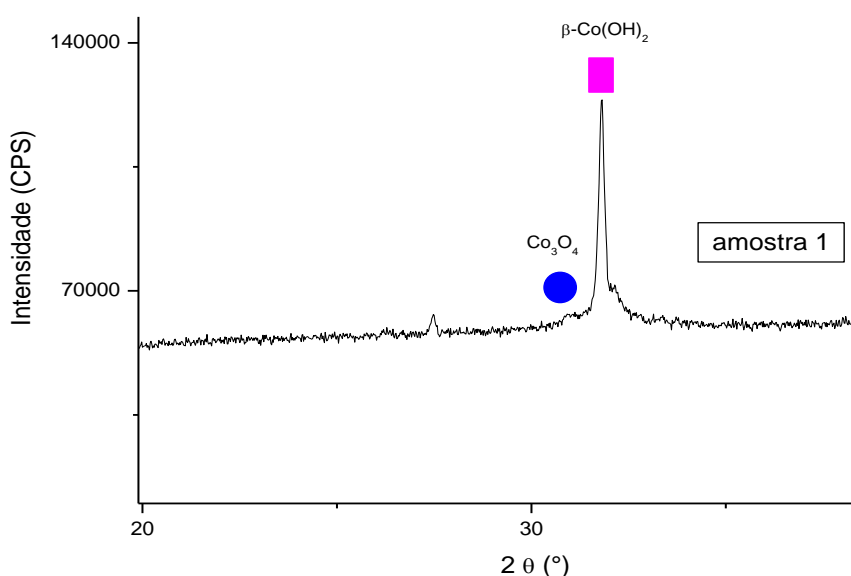
Em experimentos anteriores, verificou-se que o borohidreto de sódio, quando na presença de água, sofre reação de desproporcionamento, reação 14, produzindo íons  $\text{OH}^-$ , levando-o a competir com o processo de redução:





O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  apresenta-se nas formas alfa e beta como descrito no item 3.1. Com base nos difratogramas da literatura, a distinção entre os dois polimorfos é que o  $\alpha$  possui a estrutura menos cristalina e com o ângulo do pico característico, em  $2\theta$ , entre  $10$  e  $15^\circ$  (CUI, 2013; GUPTA, 2007). Os ângulos em relação ao  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , nos difratogramas das amostras 1, 2 e 3, estão levemente deslocados comparando-se com a literatura (GOSH, 2014; DEMICI, 2010; SUN, 2010). Verifica-se na Figura 8, difratograma de Raios-X das amostras, um aumento da cristalinidade da maioria dos picos a exemplificar o ângulo próximo a  $32^\circ$ , porém observa-se um alargamento do espaçamento do pico de angulação em  $16^\circ$ . Como a hidrólise do agente redutor facilita a formação de hidróxidos (reações 14 e 15), esses picos, em  $2\theta = 32^\circ$  e  $2\theta = 16^\circ$ , seriam referentes ao  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  e  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , respectivamente. Portanto, tem-se uma mistura composta pelos referidos polimorfos.

Na região entre os ângulos  $31$  e  $32^\circ$  verifica-se um ombro e um pico, amostra 1, referentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , respectivamente, como mostra a Figura 10. As amostras 2 e 3 apresentam um pico do  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , portanto somente a amostra 1 foi destacada:

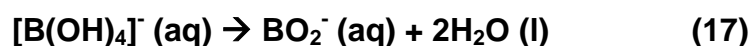


**Figura 10:** Difratograma da amostra 1 indicando o ombro e o pico relativos ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) à esquerda e ao  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  (■) à direita

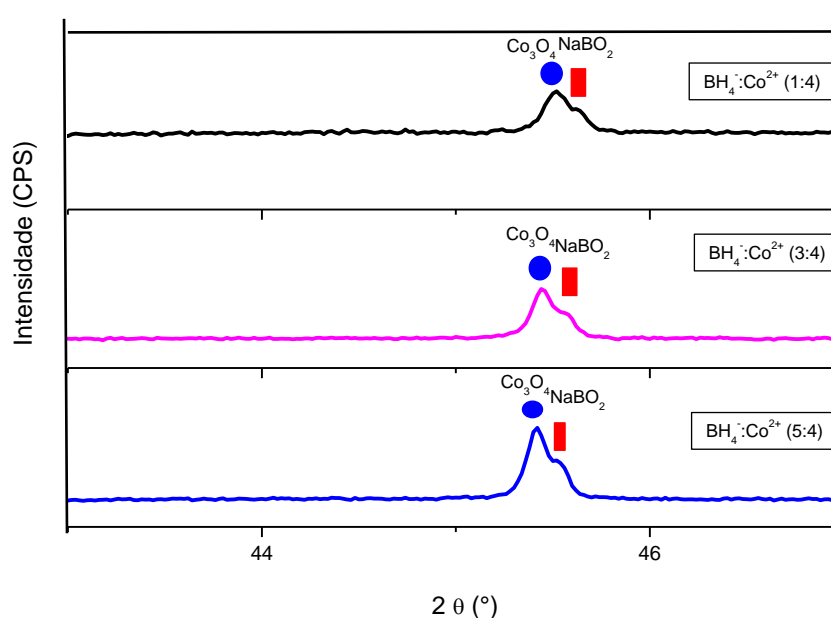


Os óxidos,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , e hidróxidos,  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , apresentam picos nas mesmas regiões (BENICI, 2009) tornando difícil a sua distinção.

A presença do  $\text{NaBO}_2$  (Quadro 6) pode ser compreendida como consequência da continuidade da reação 14:



A região entre  $45$  e  $46^\circ$  apresenta um pico e um ombro denotando a presença do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e do borato de sódio respectivamente:

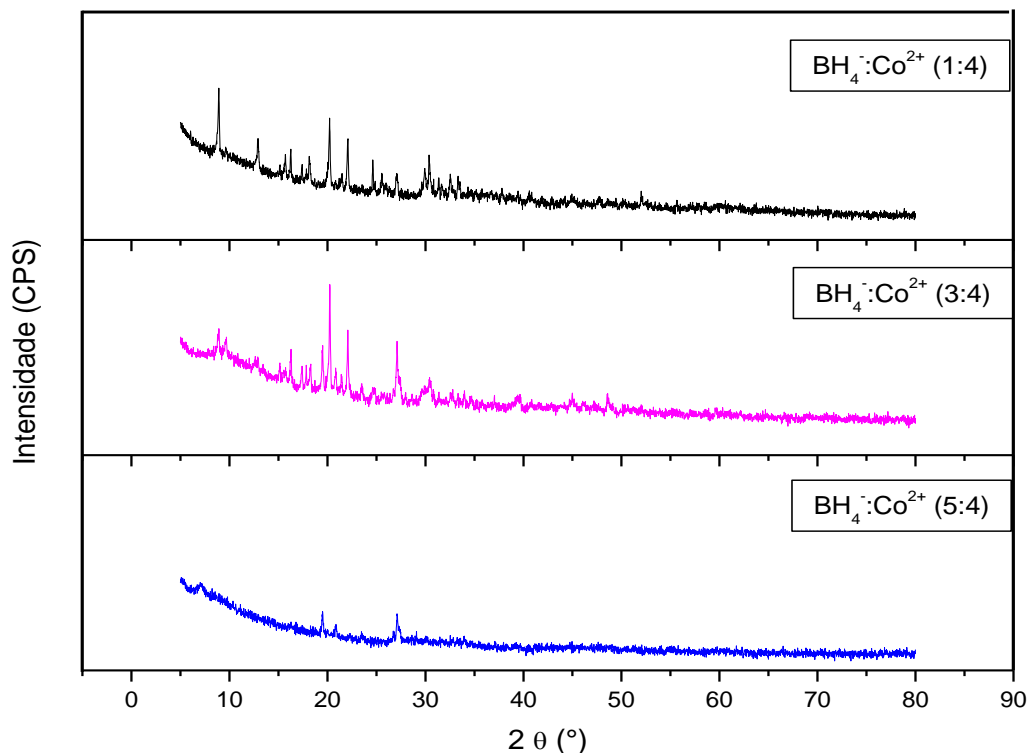


**Figura 11:** Difrátograma para as amostras 1 ( PRETO), sem excesso de agente redutor, 2 (ROSA), com três vezes de excesso de agente redutor, e 3 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, indicando os ombros e os picos relativos ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) e ao  $\text{NaBO}_2$  (■) respectivamente

#### 6.1.1.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Com o mesmo objetivo do item anterior, **6.1.1.1**, adicionou-se excesso de borohidreto para aumentar o rendimento da redução, porém não foi verificada, nos difratogramas, a presença do cobalto metálico ou do óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Os difratogramas para as amostras 4, 5, e 6 (item 5.1.2) encontram-se na Figura 12:



**Figura 12:** Difratograma das amostras com variação na quantidade de agente redutor: 4- sem excesso de agente redutor (PRETO), 5-três vezes de excesso de agente redutor (ROSA), 6-cinco vezes de excesso de agente redutor (AZUL)

Segundo Klabunde (1992) o cobalto metálico não é o produto principal quando a síntese se processa em meio aquoso. Dessa forma, ao invés de reduzir o Co<sup>2+</sup>, o borohidreto é hidrolisado (reação 14). A presença de mais Co<sup>2+</sup> no meio, que não reduziu, permite a formação de hidróxido de cobalto (reações 14 e 15).

Para o precursor CoSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O, as amostras 4 e 5 apresentam picos entre 2θ=10 e 15°, devido a presença de α-Co(OH)<sub>2</sub> e os picos próximos a 2θ=19° e 32° indicando, em comparação aos picos mostrados nos difratogramas da literatura, a presença do β-Co(OH)<sub>2</sub> (DEMICI, 2010; GOSH, 2014; GUPTA, 2007; SUN, 2011). A amostra 6 possui picos menos intensos relativos ao α-Co(OH)<sub>2</sub> e β-Co(OH)<sub>2</sub>, Figura 12.

Devido as condições as quais a síntese foi realizada, acredita-se que vários picos de menor intensidade a exemplificar a região entre  $2\theta=10$  e  $25^\circ$ , Figura 12, possa ser atribuídos aos boratos, porém especificamente o  $\text{NaBO}_2$  não pôde ser confirmado.

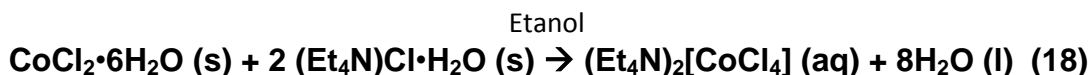
Devido aos vários picos que compõe os difratogramas das amostras 4, 5 e 6, os ângulos dos picos não foram atribuídos um a um, optando-se por fazer uma abrangência geral dos componentes das amostras.

## 6.1.2 Efeito da adição de Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado

### 6.1.2.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

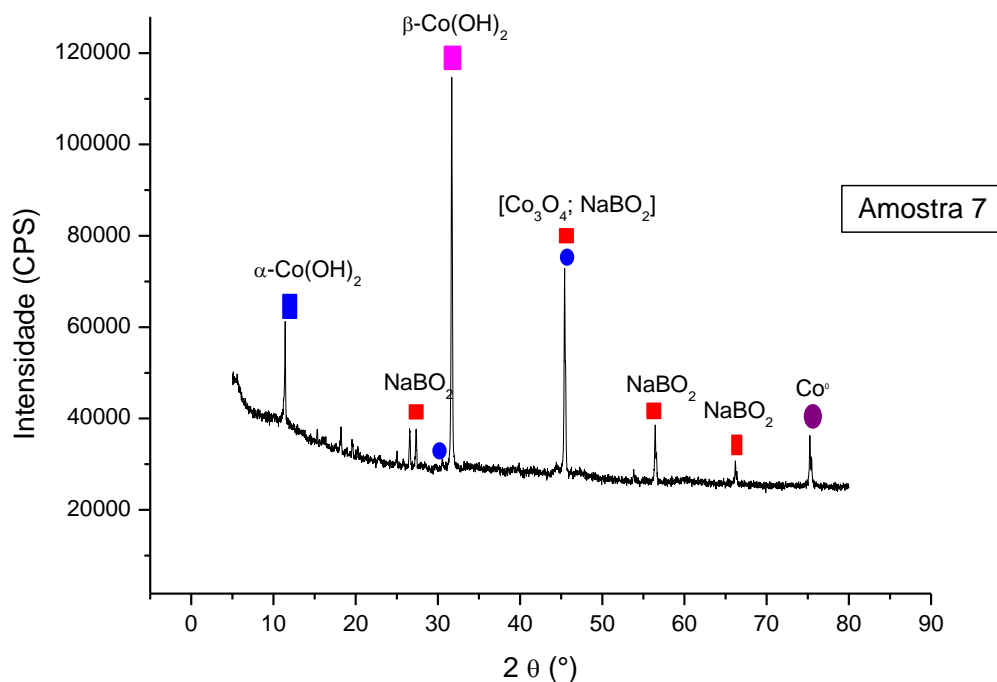
A adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, no meio reacional com o sal precursor  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , permitiu a formação do complexo tetraclorocobaltato de bistetraetilamônio II,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_4$  (SRINIVASAN, 2002), que apresentou a mesma coloração azulada do tetraclorocobaltato de cobalto II.

A reação 18 descreve a formação do complexo  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_4$  de acordo com o proposto por García (2014):



O sal quaternário, quando adicionado à solução, torna-se o contra-íon do complexo  $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$  permitindo que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  estejam disponíveis para a formação de mais complexos de cobalto,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , em solvente etanólico (reação 9, item 6), facilitando a redução.

O difratograma da amostra 7 (item 5.2) encontra-se na Figura 13:



**Figura 13:** Difratoograma da amostra 7, com cinco vezes de excesso de agente redutor, com adição de cloreto de tetraetilamônio monohidratado

No Quadro 7 encontra-se a listagem dos ângulos dos picos, em  $2\theta$ , para a amostra 7.

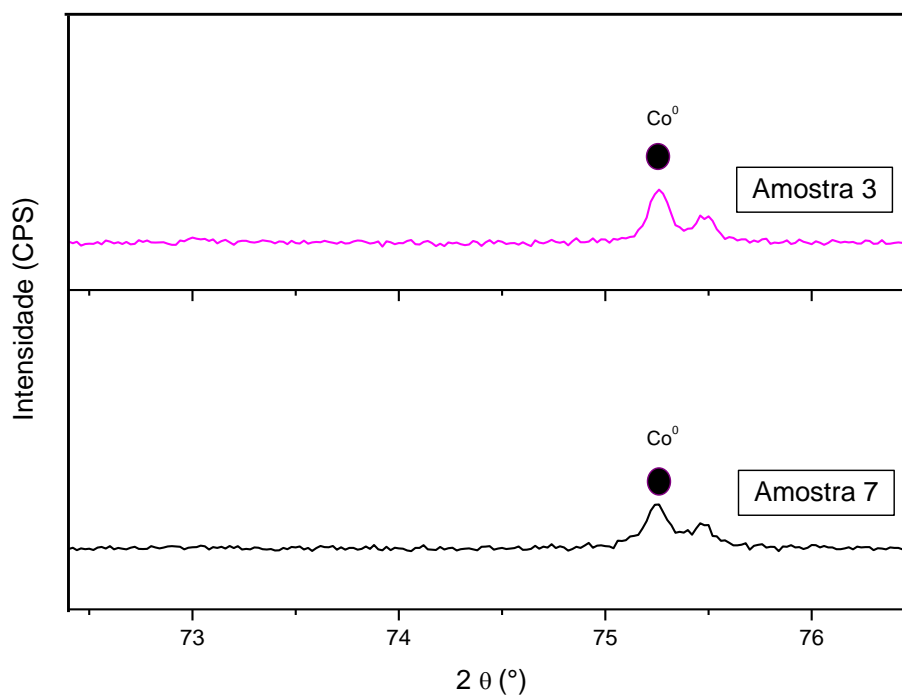
**Quadro 7 :** Quadro dos ângulos, em  $2\theta$ , dos picos da amostra 7 em comparação aos ângulos dos picos dos compostos da literatura

<b>Amostra 07</b>	<b>Co<sup>0</sup></b> ICSD 184251	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> ICSD 150805	<b>β-Co(OH)<sub>2</sub><sup>3</sup></b>	<b>α-Co(OH)<sub>2</sub><sup>4</sup></b>	<b>NaBO<sub>2</sub></b> ICSD 34645
<b>11,40°</b>				Região entre 10 e 15°	
<b>15,34°</b>					
<b>18,22°</b>					18,22°
<b>19,53°</b>		19,02°	19,12°		
<b>20,26°</b>					
<b>22,27°</b>					21,07°
<b>27,37°</b>					28,0°
<b>30,51°</b>		31,31°			
<b>31,62°</b>			32,57°		

45,42°/45,52°		44,87°			46,97°
56,40°					56,72°
66,28°					66,53°
75,26°/75,47°	75,69°				

<sup>3</sup> GOSH, 2014; DEMICI, 2010; SUN, 2010 e <sup>4</sup> CUI, 2013; GUPTA, 2007

Esperava-se, portanto, a formação de cobalto metálico (item 6.1.1.1). Foi verificado, na Figura 14, um pico próximo a  $2\theta=75^\circ$ , como foi descrito para as amostras 1, 2 e 3 no item 6.1.1.1. A Figura 14 apresenta os difratogramas das amostras 3 e 7 destacando o pico do cobalto metálico:

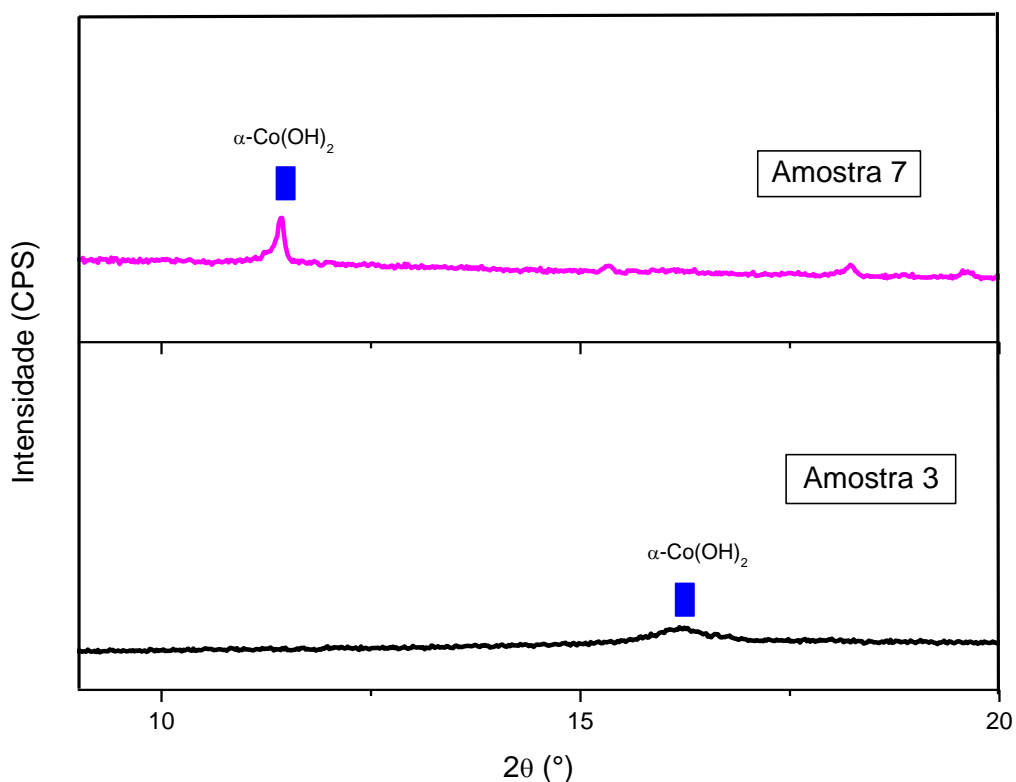


**Figura 14:** Difratograma das amostras 3 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor, e amostra 7 (PRETO), com cinco vezes de excesso de agente redutor e adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, de indicando o pico relativo ao  $\text{Co}^0$  (●)

Como apresentado no item 6.1.1.1, o cobalto metálico poderia ser parcialmente oxidado e, portanto, haveria formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Não foi verificado o pico de angulação em  $2\theta=39^\circ$  em relação ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , porém foi verificado um pico em

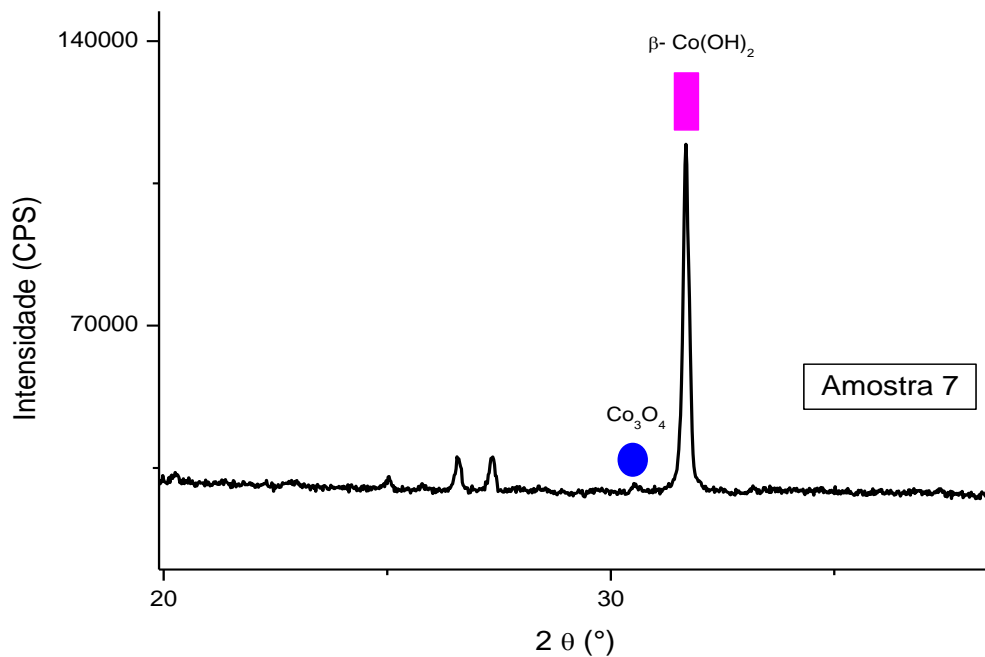
$2\theta = 45,42^\circ$ , Quadro 8; Figura 13. O ângulo de  $2\theta = 19^\circ$  pode ser relativo ao hidróxido, polimorfo beta, ou óxido de valência mista.

No difratograma da amostra 7, Figura 13, é possível verificar a presença do  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  e  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  pelas justificativas expostas nas discussões das sínteses das amostras 1, 2 e 3 (item 6.1.1.1), pois os ângulos, em  $2\theta$ , da amostra encontram-se na faixa entre  $10$  e  $15^\circ$ ,  $20$  e  $25^\circ$  e próximo a  $32^\circ$ . Observou-se um deslocamento do pico para a região de angulação menor que, possivelmente, seria do  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ , Quadro 7, na Figura 15:



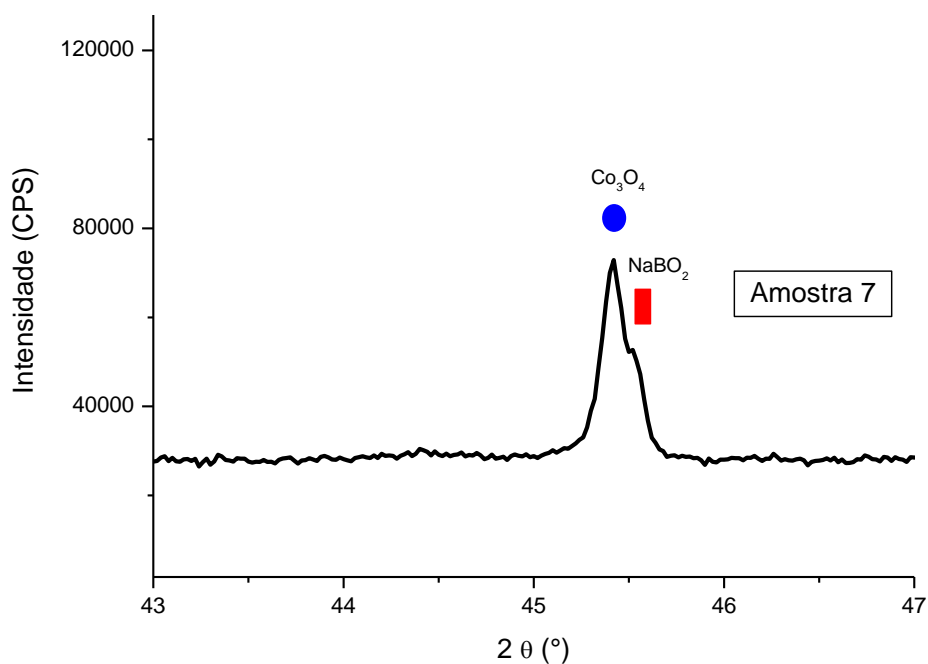
**Figura 15:** Difratograma para a amostra 7 (ROSA), cinco vezes de excesso de agente redutor e com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, e amostra 3 (PRETO), cinco vezes de excesso de agente redutor, indicando o possível deslocamento do pico relativo do  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  (■)

Na Figura 16 verificam-se um ombro e um pico referentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (item 6.1.1.1), respectivamente:



**Figura 16:** Difratoograma para a amostra 7 indicando o ombro e o pico relativos ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) à esquerda e ao  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  à direita (■)

Na Figura 17, apresentam-se um pico e um ombro referentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NaBO}_2$  como justificado no item 6.1.1.1:

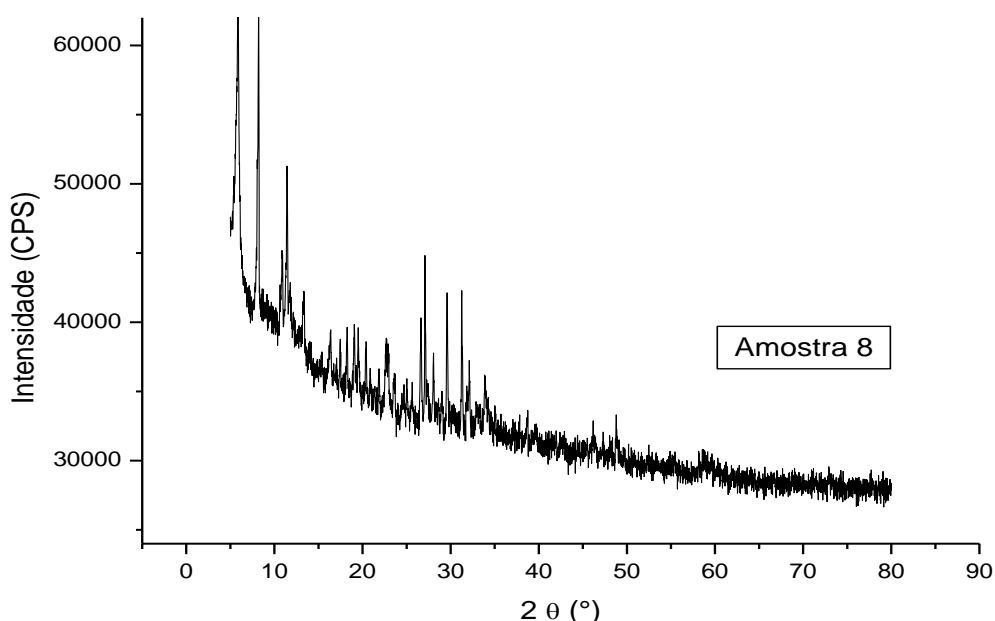


**Figura 17:** Difratoograma para a amostra 7 indicando um ombro e um pico relativos ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) e  $\text{NaBO}_2$  (■) respectivamente

### 6.1.2.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Na presença de água, o sal precursor  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  forma o complexo hexaaquocobalto II,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Porém, o tetraetilamônio não será o contra-íon desse complexo. Ainda sim, como era estudo foi fundamental a verificação da influência do sal de amônio quaternário em meio aquoso assim como para o precursor  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Os íons  $\text{Co}^{2+}$  estariam disponíveis no meio para serem reduzidos, no entanto o borohidreto sofre hidrólise formando boratos devido a quantidade de água usada na síntese (itens **5.1.2**; **5.2**).

O difratograma da amostra 8 ( item **5.2**) encontra-se na Figura 18:



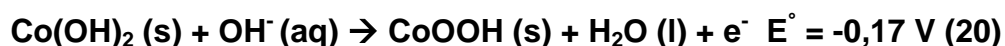
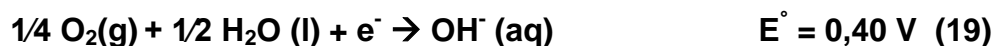
**Figura 18:** Difratograma da amostra 8, com cinco vezes de excesso de agente redutor, com adição de cloreto de tetraetilamônio monohidratado

O difratograma apresentou muitos picos de menor intensidade na região entre  $2\theta=10$  e  $25^\circ$ , característicos de boratos, porém não especificamente o  $\text{NaBO}_2$ .

A formação de cobalto metálico não foi verificada, pois o agente redutor foi quase completamente consumido pela hidrólise (justificado no item **6.1.1.2**). De acordo com as análises do item **6.1.1.1**, o óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , viria da oxidação total ou parcial do cobalto metálico. A obtenção de  $\text{Co}^0$  não é viável nessas condições de síntese, como comprovado para as amostras 4, 5 e 6 (item **6.1.1.2**), entretanto verificou-se presença do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Segundo Zheng (2000), à temperaturas brandas o hidróxido pode oxidar a óxi-hidróxido desde que em contato com o ar de acordo com as meias reações de oxirredução:



Ainda segundo os estudos de Zheng (2000), o óxi-hidróxido em solução básica e sob aquecimento pode se decompor termicamente a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o que justificaria a presença do óxido na amostra entre  $2\theta=19$  e  $20^\circ$ ,  $30$  e  $31^\circ$ ,  $38$  e  $39^\circ$ ,  $58$  e  $59^\circ$ .

Assim como foi justificado no item **6.1.1.2**, os ângulos dos picos que compõe o difratograma da amostra 8 foram atribuídos de forma geral.

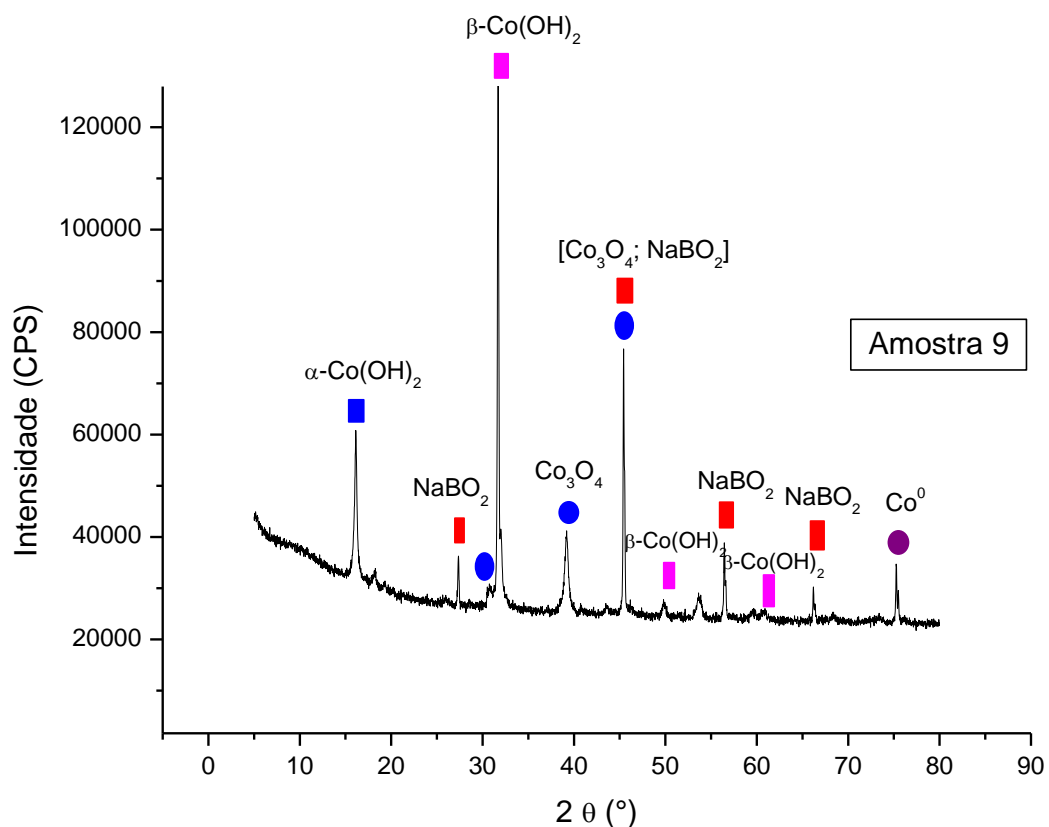
Não se pode afirmar, a princípio, a presença dos poliformos  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  e  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  ainda que os picos estejam de acordo com a literatura (CUI, 2013; DEMICI, 2010; GOSH, 2014; GUPTA, 2007; SUN, 2011). O hidróxido pode ter oxidado completamente e como há vários picos de boratos pode-se tornar mais difícil a afirmação de hidróxidos na amostra 8, Figura 18, somente com esta análise.

### 6.1.3 Síntese em atmosfera inerte

#### 6.1.3.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O objetivo de propor um ambiente de atmosfera inerte era observar se a ausência do oxigênio viabilizaria a formação de uma maior quantidade de cobalto metálico. Notou-se, portanto, que a amostra preparada sob atmosfera inerte tem picos similares aos dos processos anteriormente descritos (amostras 1, 2, 3 e 7), entretanto a cristalinidade de seus picos, a destacar  $2\theta=16,14^\circ$ , é maior em relação às amostras 1, 2, 3 (item **6.1.1.1**).

O difratograma da amostra 9 (item **5.3**), encontra-se na Figura 19:



**Figura 19:** Difratoograma da amostra 9, com cinco vezes de excesso de agente redutor, sintetizada sob ambiente de atmosfera inerte

No Quadro 8 encontra-se a listagem dos ângulos dos picos, em  $2\theta$ , para a amostra 9:

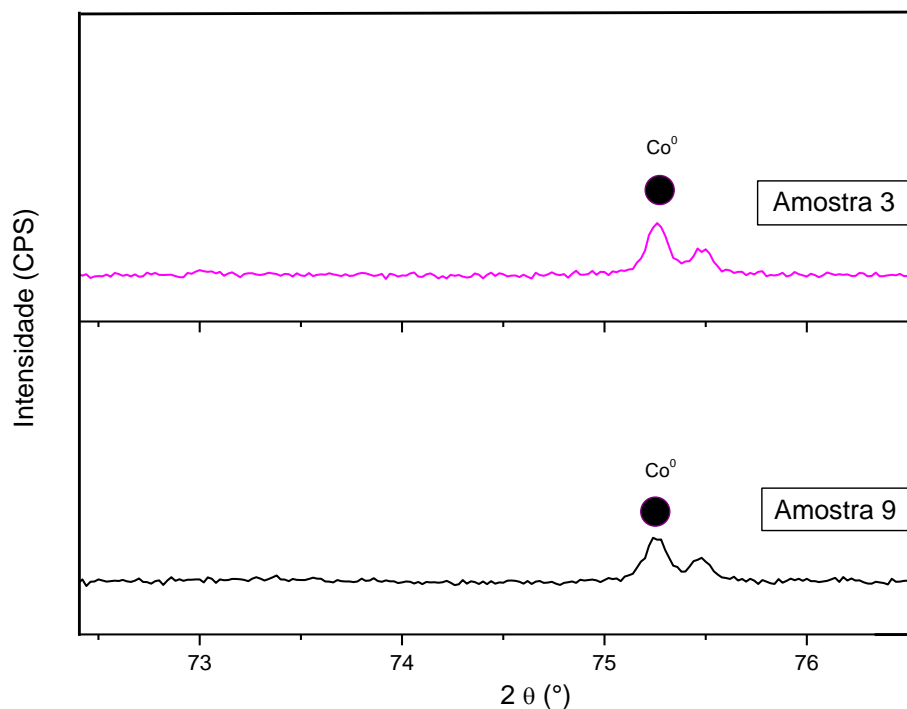
**Quadro 8 :** Quadro dos ângulos, em  $2\theta$ , dos picos da amostra 9 em comparação aos ângulos dos picos dos compostos da literatura

<b>Amostra 9</b>	<b>Co<sup>0</sup></b> ICSD 184251	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> ICSD 150805	<b>β-Co(OH)<sub>2</sub><sup>5</sup></b>	<b>α-Co(OH)<sub>2</sub><sup>6</sup></b>	<b>NaBO<sub>2</sub></b> ICSD 34645
<b>16,14°</b>				Região entre 10 e 15°	
<b>27,04°</b>					28,0°
<b>30,86°</b>		31,31°			
<b>31,70°</b>			32,57°		
<b>39,25°</b>		38,60°			
<b>45,42°</b>		44,87°			

<b>45,53°</b>					<b>46,97°</b>
<b>49,83°</b>			<b>51,43°</b>		
<b>56,42°/56,74°</b>					<b>56,72°</b>
<b>60,75°</b>		<b>59,44°</b>			
<b>61,13°</b>			<b>61,67°</b>		
<b>68,42°</b>			<b>68,10°</b>		
<b>66,21°</b>					<b>66,53°</b>
<b>75,25°/75,47°</b>	<b>75,69°</b>				

<sup>5</sup> GOSH, 2014; DEMICI, 2010; SUN, 2010 e <sup>6</sup> CUI, 2013; GUPTA, 2007

Assim como justificado no item **6.1.1.1**, há presença de um pico do cobalto metálico. A Figura 20 apresenta o difratograma da amostra 3 em comparação ao da amostra 9 indicando o ângulo do pico referente ao cobalto metálico:

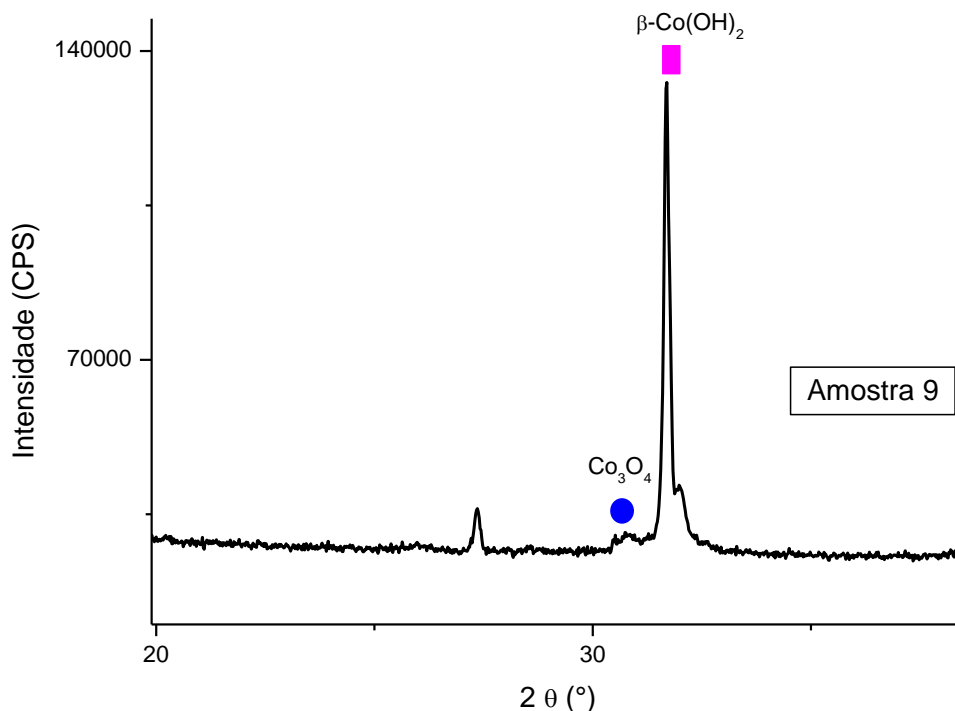


**Figura 20:** Difratograma para a amostra 3 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor, e amostra 9 (PRETO), com cinco vezes de excesso de agente redutor sintetizado sob ambiente de atmosfera inerte, indicando pico relativo ao  $\text{Co}^0$  (●)

Como a amostra 9 teve contato com o ar após a síntese, o cobalto metálico também foi parcialmente oxidado (item 6.1.1.1). O óxido de valência mista,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , é verificado próximo a  $2\theta=39^\circ$ , Figura 19; Quadro 8.

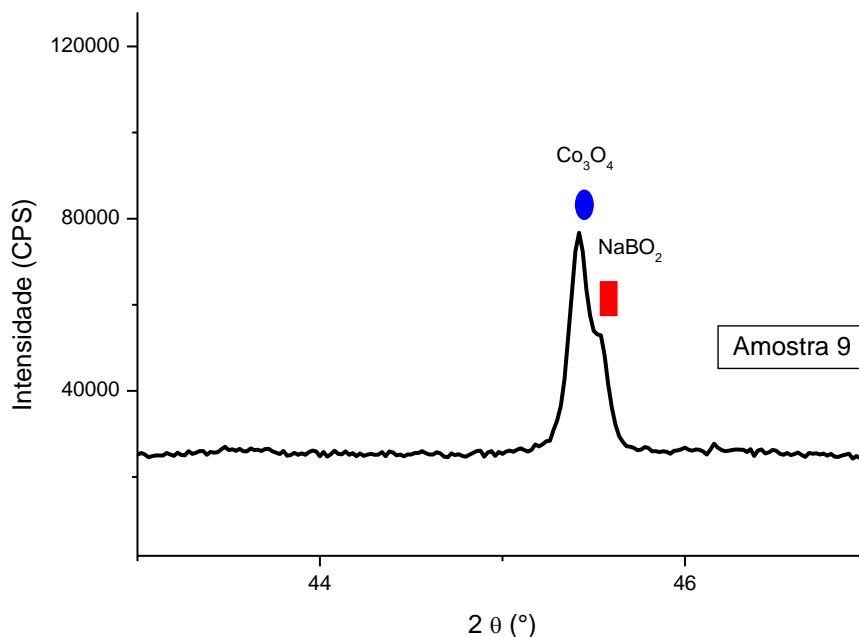
Assim como para as sínteses anteriores (amostras 1, 2, 3 e 7), a presença dos polimorfos  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  e  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  foram verificadas, a exemplificar os ângulos dos picos entre  $2\theta=10$  e  $15^\circ$ , além do pico próximo a  $2\theta=32^\circ$  chamando a atenção pela intensidade (Figura 19).

Para a amostra 9, na região entre  $2\theta=31$  e  $32^\circ$  há presença de um ombro e um pico, Figura 21, podendo ser referente ao óxido e ao hidróxido, respectivamente (item 6.1.1.1).



**Figura 21:** Difratograma para a amostra 9 indicando o ombro e o pico relativos ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) à esquerda e ao  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (■) à direita

Assim como para os itens 6.1.1.1 e 6.1.2.1 foram verificados um pico e um ombro do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e do  $\text{NaBO}_2$ , respectivamente, como mostra a Figura 22:



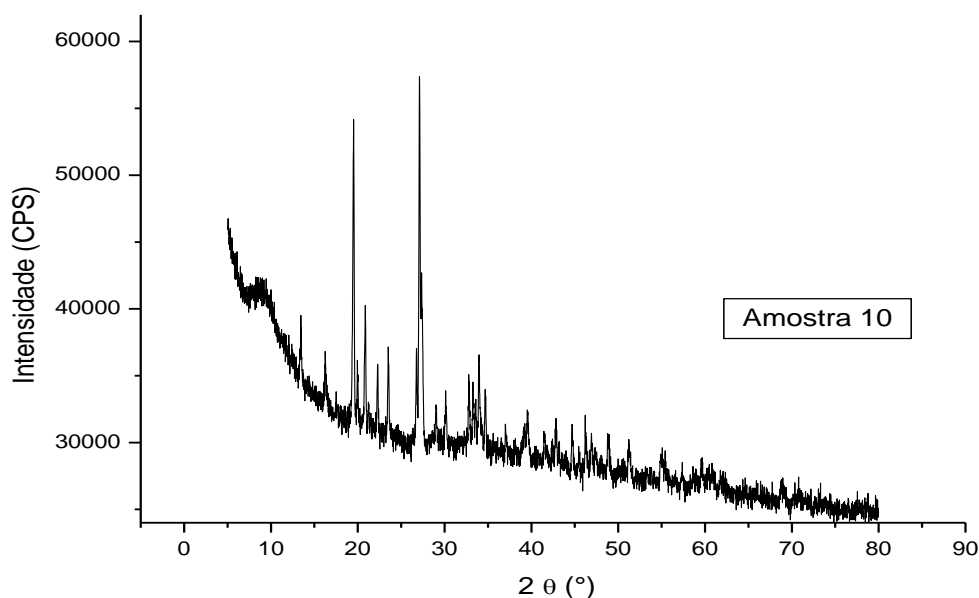
**Figura 22:** Difratoograma para a amostra 9 indicando o pico e o ombro relativos ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) e  $\text{NaBO}_2$  (■) respectivamente

### 6.1.3.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Assim como para a amostra 9, não se obteve o resultado esperado em atmosfera inerte. Os picos do difratograma da amostra 10 se assemelham as amostras anteriores (4, 5, 6). Foi possível a verificação de um pico entre  $2\theta=10$  e  $15^\circ$ , no entanto o  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  também apresenta picos entre  $2\theta=20$  e  $25^\circ$  (CUI, 2013; GUPTA, 2007). Como a amostra 10 possui picos entre  $2\theta=20$  e  $33^\circ$ ,  $49$  e  $51^\circ$  e próximo a  $61^\circ$  há a presença de  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ . Verificam-se os polimorfos  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  e  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  como justificado para as amostras anteriores (itens 6.1.1.2 e 6.1.2.2). Os ângulos dos picos que compõe o difratograma foram atribuídos de forma geral (item 6.1.1.2).

Supõe-se que não há formação do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , pois todo o procedimento experimental, em solução, foi realizado sob atmosfera inerte. Na ausência de oxigênio, o hidróxido de cobalto não poderia ser oxidado (item 6.1.2.2). Portanto, é aceitável que a presença de óxido de valência mista não seja verificada.

O difratograma para a amostra 10 (item 5.3) encontra-se na Figura 23:



**Figura 23:** Difratoograma da amostra 10, com cinco vezes de excesso de agente redutor, sintetizada sob ambiente de atmosfera inerte

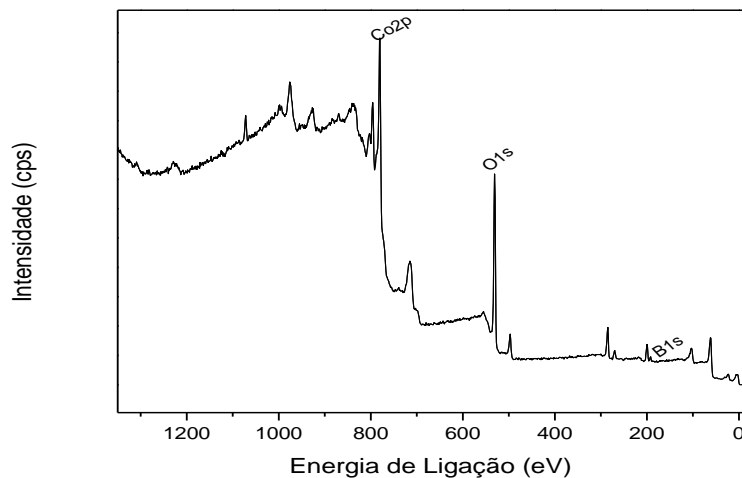
## 6. 2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

As amostras analisadas por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X foram: 1, 3, 4, 6, 7 e 8 com o objetivo de analisar as ligações químicas e as superfícies. As amostras 1 e 3 foram escolhidas devido às diferenças de cristalinidade dos picos e, principalmente, às proporções molares,  $\text{BH}_4^-:\text{Co}^{2+}$  (item **6.1.1.1**). As amostras 4 e 6 também foram escolhidas por esse critério (item **6.1.1.2**). As amostras 7 e 8 foram selecionadas devido a adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado (item **5.2**)

### 6.2. 1 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor

#### 6.2.1.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

As amostras 1 e 3 foram analisadas por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X. A Figura 24 mostra o espectro para a amostra 1 e o Quadro 9 apresenta as energias de ligação dos produtos detectados na amostra.



**Figura 24:** Espectro de Intensidade *versus* Energia de ligação da amostra 1

**Quadro 9:** Energia de Ligação obtida pela Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X para a amostra 1

<b>Amostra 1</b>	<b>Energia de Ligação (eV)</b>
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	779,98
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	782,09
<b>BO<sub>x</sub></b>	191,89
<b>BO<sub>x</sub></b>	530,92

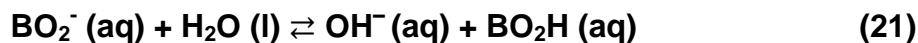
Para a amostra 1, identificou-se a presença CoCl<sub>2</sub> em 782,09 eV (Co 2p) que deve-se ao precursor que não reagiu completamente. O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta uma energia de ligação de 779,98 eV (Co 2p). A presença de boratos se confirma no espectro em 191,89 eV, relativo ao B 1s, e em 530,92 eV para o O 1s.

Como as amostras 1 e 3 tiveram os mesmos resultados, selecionou-se apenas o espectro referente a amostra 1 para compor as discussões.

Não foi possível a verificação do cobalto metálico através do XPS. Supõe-se que a não verificação deva-se a presença do óxido, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, recobrando superficialmente o cobalto metálico e, conseqüentemente, dificultando sua detecção.

Análise não detectou o Co(OH)<sub>2</sub> superficial na amostra 1, porém a amostra 3 que apresenta mais borohidreto (item 5.1.1) foi detectável (781,41 eV; Co 2p).

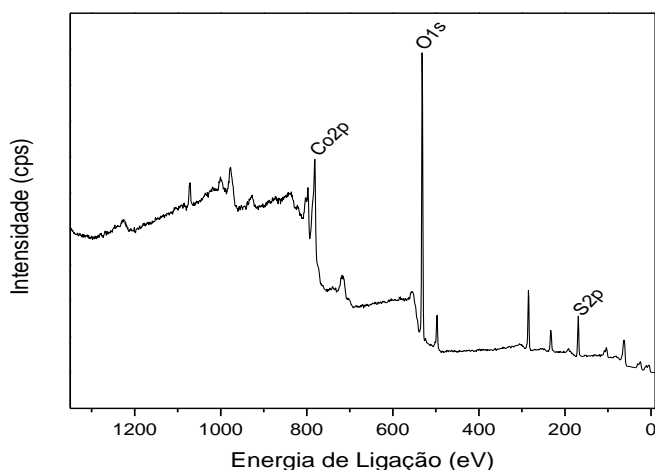
O excesso de NaBH<sub>4</sub> no meio reacional pode gerar mais boratos ,devido a hidrólise do agente redutor (reações: 14, 16 e 17), e deixar o meio mais básico proporcionando a formação de Co(OH)<sub>2</sub>, kps= 1,3 X 10<sup>-15</sup> (SKOOG, 2006), como mostra a equação química:



Dessa forma, o excesso de borohidreto aparenta favorecer a formação de boratos, deslocando o equilíbrio, basicando o meio e proporcionando a formação de hidróxidos que foram detectados na superfície do material e no difratograma.

#### 6.2.1.2 Síntese com o precursor CoSO<sub>4</sub>•7 H<sub>2</sub>O

As amostras 4 e 6 foram analisadas por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X. A Figura 25 mostra o espectro para a amostra 4 e o Quadro 10 apresenta as energias de ligação dos produtos detectados na amostra.



**Figura 25:** Espectro de Intensidade *versus* Energia de ligação da amostra 4

**Quadro 10:** Energia de Ligação obtida pela Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X para a amostra 4

Amostra 4	Energia de Ligação (eV)
Co(OH) <sub>2</sub>	780,85



<b>SO<sub>x</sub></b>	168,61
<b>BO<sub>x</sub></b>	191,84
<b>BO<sub>x</sub></b>	531,75

Para a amostra 4, a presença de SO<sub>x</sub> em 168,61 eV deve-se, provavelmente, ao precursor CoSO<sub>4</sub>•7 H<sub>2</sub>O. A presença de boratos se confirma no espectro em 191,84 eV, em B 1s, e em 531,75 eV no O 1s. A energia de ligação referente ao Co(OH)<sub>2</sub> é de 780,85 eV (Co 2p)

Como as amostras 4 e 6 tiveram os mesmos resultados, selecionou-se apenas o espectro referente a amostra 4 para compor as discussões.

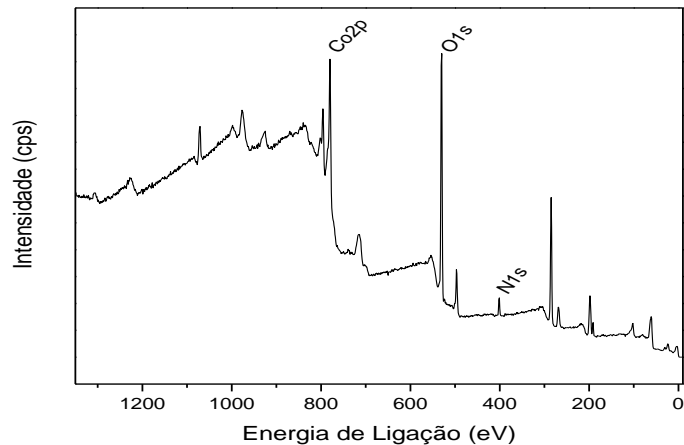
As duas amostras apresentaram hidróxido de cobalto superficial e a diferenças entre elas se dá pelo excesso de borohidreto na amostra 6 em relação a amostra 4 (item **5.1.2**) . O excesso de NaBH<sub>4</sub> proporciona a formação de mais boratos ,devido a hidrólise do agente redutor, e deixar o meio mais básico formando o Co(OH)<sub>2</sub> (reações 20 e 21).

Dessa forma, mais borohidretos podem favorecer a formação de boratos, deslocando o equilíbrio e basificando o meio reacional. A princípio a amostra 6 deveria conter mais hidróxidos de cobalto apesar de o XPS detectá-lo em ambas as amostras.

Não foi verificado Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Co<sup>0</sup>, em meio aquoso, partindo do precursor CoSO<sub>4</sub>•7 H<sub>2</sub>O.

### 6.2.2 Efeito da adição do Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado

As amostras 7 e 8 foram analisadas por XPS . Na Figura 26 verifica-se o espectro para a amostra 7 e as energias de ligação dos produtos detectados encontra-se no Quadro 11:



**Figura 26:** Espectro de Intensidade *versus* energia de ligação da amostra

**Quadro 11:** Energia de Ligação obtida pela Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X para a amostra 7

<b>Amostra 7</b>	<b>Energia de Ligação (eV)</b>
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	779,94
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	781,84
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	401,52
<b>BO<sub>x</sub></b>	191,36
<b>BO<sub>x</sub></b>	530,45

A presença CoCl<sub>2</sub> em 781,84 eV (Co 2p) deve-se ao precursor que não reagiu completamente, também foi verificada a energia de ligação do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 779,80 eV (Co 2p). A presença de boratos se confirma no espectro em 191,36 eV, no B 1s, e em 530,45 eV no O 1s. O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> está presente, N 1s, com energia de ligação de 401,52 eV relativo ao cloreto de tetraetilamônio monohidratado.

As amostras 7 e 8 foram sintetizadas com precursores e solventes diferentes (item 5.2), entretanto o XPS detectou os mesmos compostos para ambas as amostras: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, BO<sub>x</sub> representando os boratos. A única distinção é o CoCl<sub>2</sub> (781,84 eV; Co 2p) detectado para a amostra 7 e a presença do SO<sub>x</sub> (168,08 eV; S 2p) para a amostra 8. Portanto, selecionou-se o espectro da amostra 7 para compor os resultados.

Para a amostra 7, como já foi descrito no item **6.1.2.1**, o cloreto de tetraetilamônio monohidratado formou o complexo,  $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_4$ , para favorecer a redução dos íons de cobalto II. Acredita-se que a presença do óxido deva-se aos íons de  $Co^{2+}$  que foram reduzidos e, posteriormente, sofreram oxidação como descrito no item **6.1.2.1**. Dessa forma, pode-se supor que o óxido está recobrando o cobalto metálico (item **6.2.1.1**)

O XPS indica que uma parte do cobalto não reagiu ficando na forma de  $CoCl_2$  de acordo com o Quadro 11.

Para a amostra 8, não houve formação de um complexo com o cloreto de tetraetilamônio monohidratado, pois o precursor era o  $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$  e, em meio aquoso, a coloração permaneceu rósea (item **5.1.2**). Dessa forma, o  $Co^{2+}$  pode ter formado hidróxido e, como foi explicado no item **6.1.2.2**, oxidou a  $Co_3O_4$ .

Não foi possível verificar o  $Co(OH)_2$  na superfície das amostras.

### 6.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

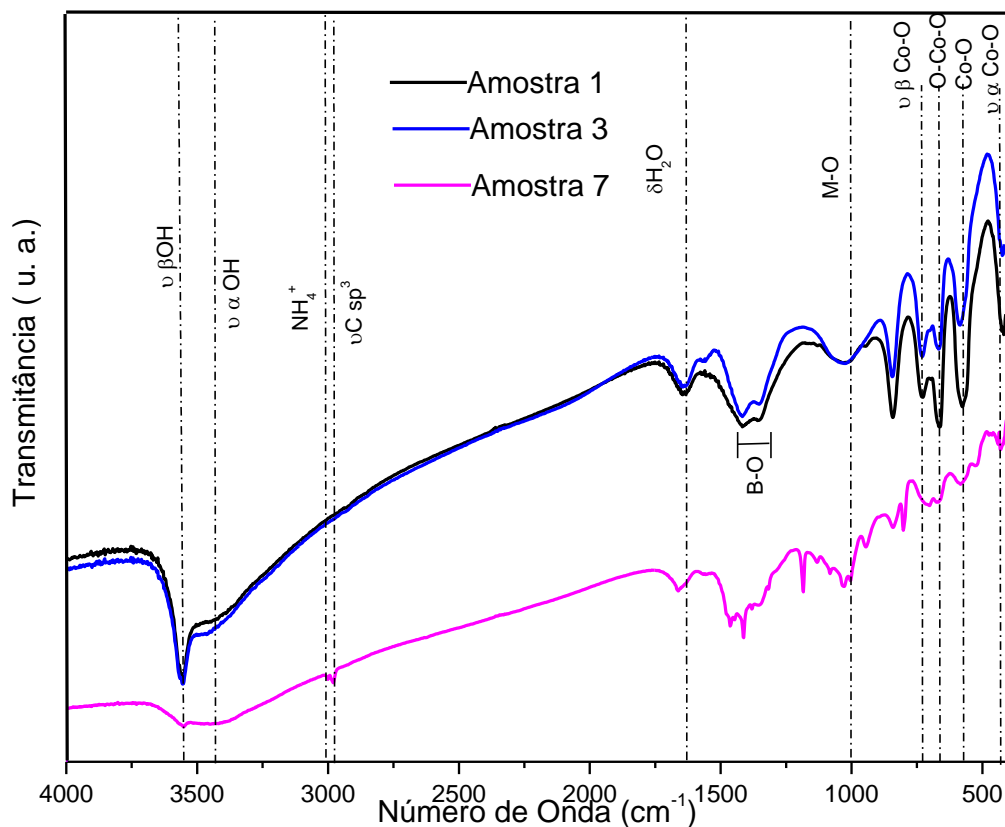
As amostras analisadas por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho foram: 1, 3, 4, 6, 7 e 8 com o objetivo de confirmar a presença dos óxidos e hidróxidos apresentados na análise por XPS.

#### 6.3.1 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor e Adição do Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado

##### 6.3.1.1 Síntese com o precursor $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

A presença do  $Co_3O_4$ ,  $\alpha-Co(OH)_2$  e  $\beta-Co(OH)_2$  foram verificadas para as amostras 1, 3 e 7.

Na Figura 27 encontram-se os Espectros de Infravermelho para as amostras 1, 3 e 7:



**Figura 27:** Espectros de Infravermelho na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra 1 (PRETO), sem excesso de agente redutor, amostra 3 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 7 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor e com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado

O Quadro 12 descreve as bandas apresentadas pelos Espectros na região do Infravermelho:

**Quadro 12:** Números de Ondas e atribuição tentativa das bandas apresentadas pelos Espectros de Infravermelho das amostras 1, 3 e 7:

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )								
Amostra	O-H	$\text{NH}_4^+$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	M-O	$\nu\beta\text{-(Co-O)}$	$\nu\alpha\text{-(Co-O)}$	O-Co-O	Co-O
1	3554	-	1644	1033	728	428	664	576
3	3556	-	1644	1025	730	424	666	586
7	3552	3000	1662	1028	-	431	668	584

Para o polimorfo alfa hidróxido de cobalto, há a possibilidade de que a água esteja em suas lamelas fazendo ligação de hidrogênio com o grupo Co-OH em 3.417 e 3.445  $\text{cm}^{-1}$  (AGHAZADEH, 2015), pouco intensas as amostra 1 e 3. A vibração da água também costuma ser verificada próximo a 3.400  $\text{cm}^{-1}$  (BRUBACH, 2005). De acordo com Frost (2002), as bandas de vibração das moléculas de água podem se sobrepor às bandas das hidrotalcitas com os hidróxidos ligados aos centros metálicos, o que pode dificultar a visualização. Considerando que o  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  é isoestrutural a hidrotalcita (item 3.1), as bandas da água podem sobrepor as bandas do hidróxido. Para a amostra 7, a banda não de estiramento O-H não foi verificada.

O estiramento do grupo O-H do  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  e da água adsorvida através de ligações de hidrogênio encontra-se em 3.554, 3.556 e 3.552  $\text{cm}^{-1}$  (AGHAZADEH, 2013; ZHANG, 2016) para as amostras 1, 3 e 7. Para as duas amostras, 1 e 3, as bandas devido a deformação axial do  $\beta\text{-Co-O}$ , do hidróxido, encontra-se em 728, 730  $\text{cm}^{-1}$  (ZHANG, 2016). Não foi identificado a deformação axial para a amostra 7. A deformação axial do  $\alpha\text{-Co-O}$  foi verificada em 428, 424 e 431  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras 1, 3 e 7 (AGHAZADEH, 2015).

As bandas de deformação angular das moléculas de água aparecem em 1.644  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras 1 e 3, e 1.662  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra 7 (MOHAMED, 2014).

As bandas de óxido metálico (M-O, onde o M representando o cobalto), para as amostra 1, 3 e 7 encontram-se em 1.033, 1.025 e 1.028  $\text{cm}^{-1}$  (MOHAMEND, 2015), devido as vibrações interatômicas. O óxido metálico faz menção ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que foi confirmado pelas vibrações das bandas do O-Co-O e Co-O, em 664 e 576  $\text{cm}^{-1}$ , para a amostra 1, e 666 e 586  $\text{cm}^{-1}$ , para a amostra 3 e 668 e 584  $\text{cm}^{-1}$ , para a amostra 7 (XU, 2015).

As bandas de 1.352 e 1.417  $\text{cm}^{-1}$ , amostras 1 e 3, e 1.412  $\text{cm}^{-1}$ , amostra 7, podem ser devido a presença de boratos (LARKIN, 2001).

Para a amostra 7, a banda do íon  $\text{NH}_4^+$  encontram-se em 3.000  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERINSTAEIN, 2000) devido ao cloreto de tetraetilamônio monohidratado que foi adicionado na síntese (item 5.2).

No espectro das amostras 7, foram verificadas as bandas de deformação angular simétrica e assimétrica para o  $\text{CH}_3$  em 1.380  $\text{cm}^{-1}$  e 1.446  $\text{cm}^{-1}$ , a

deformação angular do CH<sub>2</sub> em 1.463 cm<sup>-1</sup> e a deformação axial do carbono sp<sup>3</sup>, νC sp<sup>3</sup>, em 2.980 cm<sup>-1</sup>; As bandas de deformação axial entre 1.230 e 1.030 cm<sup>-1</sup> indicam a ligação aquil amina- C-N (LOPES, 2004). A amostra 7 apresenta bandas de composto orgânico que, neste caso, deve-se ao cloreto de tetraetilamônio monohidratado adicionado (item 5.2)

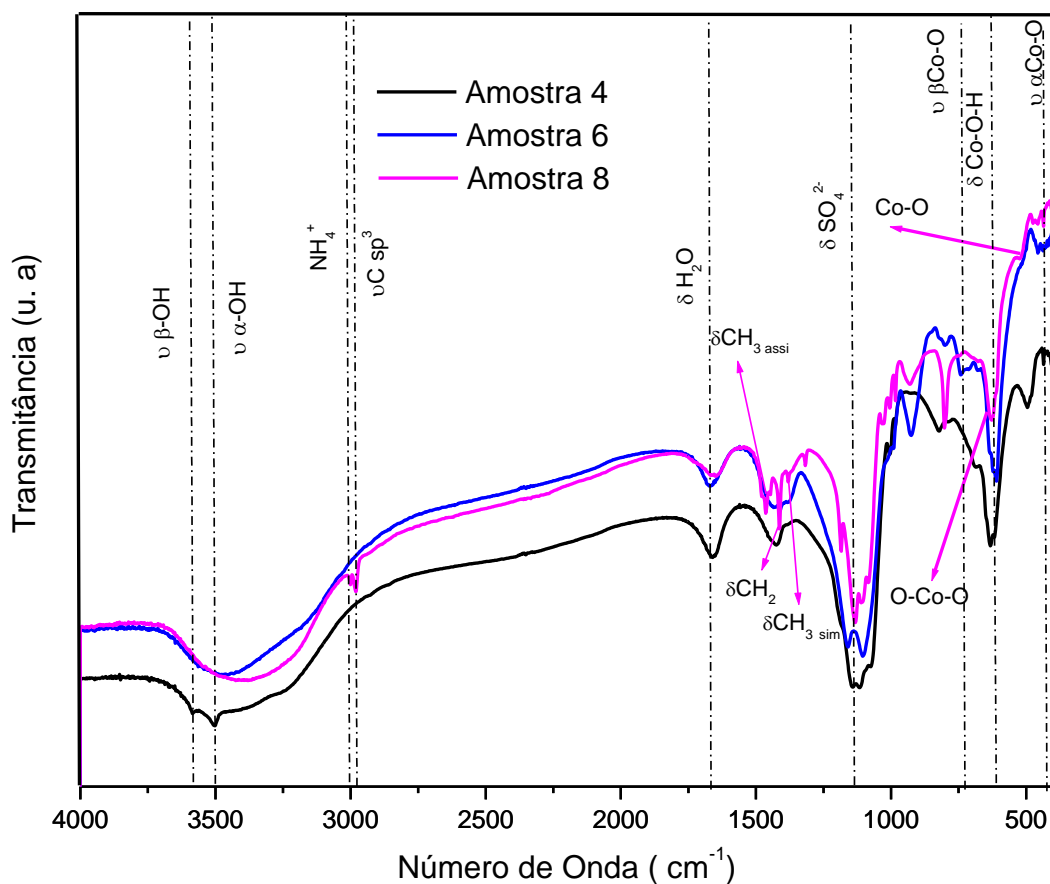
Na Figura 27, observou-se que as bandas, para as amostras 1 e 3, relativo ao estiramento ν(OH) , região do espectro entre 3.417 a 3.552 cm<sup>-1</sup>, para os dois polimorfos, α e β, (Figura 27), estavam com pouca diferença de intensidade entre as amostra 1 e amostra 3. De acordo com o item 6.2.1.1, o excesso de borohidreto poderia favorecer a formação de mais hidróxido que foi detectado na superfície da amostra 3 pelo XPS. Supõe-se que íons de Co<sup>2+</sup>, que não foram reduzidos e que não formaram hidróxido, permaneceram na forma de complexo [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> pois o sobrenadante da solução ainda era de coloração azulada.

A amostra 7 apresentou bandas mais intensas para o estiramento O-H, ν(OH). De acordo com o espectro da amostra 7, Figura 27; Rosa, parte do cloreto de tetraetilamônio monohidratado adicionado não formou o complexo , [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> , pois suas bandas foram verificadas no IV. Dessa forma, os íons de cobalto II que não foram reduzidos, podem formar os hidróxidos de cobalto.

#### 6.3.1.2 Síntese com o precursor CoSO<sub>4</sub>•7 H<sub>2</sub>O

A espectroscopia Vibracional no Infravermelho se mostrou uma ferramenta útil na confirmação da formação do α-Co(OH)<sub>2</sub> e β-Co(OH)<sub>2</sub> para as amostras 4, 6 e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para a amostra 8.

Na Figura 28 encontram-se os Espectros de Infravermelho para as amostras 4, 6 e 8:



**Figura 28:** Espectros de Infravermelho na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra 4 (PRETO), sem excesso de agente redutor, amostra 6 (AZUL), com cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 8 (ROSA), com cinco vezes de excesso de agente redutor e com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado

O Quadro 13 descreve as bandas apresentadas pelos Espectros na região do Infravermelho.

Apesar da difícil identificação, pelo DRX, dos polimorfos  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  e  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  nas amostras 4 e 6 (item 6.1.1.2), as bandas das deformações axiais,  $\nu \beta\text{-(Co-O)}$  e  $\nu \alpha\text{-(Co-O)}$ , e angulares,  $\delta\text{(Co-O-H)}$  para os hidróxidos encontram-se no Quadro 13. A banda de deformação axial,  $\nu \beta\text{-(Co-O)}$ , para a amostra 4 não foi verificada devido a sobreposição com a banda em  $632 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{(Co-O-H)}$ , no espectro.

**Quadro 13:** Números de Ondas e atribuição tentativa das bandas apresentadas pelos Espectros de Infravermelho das amostras 4, 6 e 8:

Número de Onda ( cm <sup>-1</sup> )									
Amostra	O-H	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	δH <sub>2</sub> O	ν β-(Co-O)	δ(Co-O-H)	M-O	O-Co-O	Co-O	ν α-(Co-O)
4	3503	-	1660	-	632	-	-	-	436
6	3457	-	1667	742	639	-	-	-	438
8	3380	3001	1651	-	-	1004	627	526	-

A bandas de vibração do estiramento O-H do α-Co(OH)<sub>2</sub> e β-Co(OH)<sub>2</sub> encontram-se ,respectivamente, em 3.503 cm<sup>-1</sup> e 3.585 cm<sup>-1</sup> para a amostra 4 e 3.457 cm<sup>-1</sup>, referente ao ν(OH) do α-Co(OH)<sub>2</sub>, para a amostra 6 que teve uma de suas bandas sobrepostas pela banda de água. Frost (2002) verificou a sobreposição das vibrações das moléculas de água com as bandas dos hidróxidos das hidrotalcitas (item 6.3.1.1). Considerou-se, portanto, a mesma justificativa para a brucita, cujo polimorfo isoestrutural é o β-Co(OH)<sub>2</sub> (item 3.1), onde a banda próximo a 3.500 cm<sup>-1</sup> não pôde ser verificada. A amostra 8 apresenta uma banda larga em 3.380 cm<sup>-1</sup> referente a molécula de água (MILAN, 2006). Apesar da possibilidade de hidróxidos pelo DRX, amostra 8, não foi possível confirmar a presença dos poliformos, α-Co(OH)<sub>2</sub> e β-Co(OH)<sub>2</sub>, levando-se a considerar que oxidaram completamente (item 6.1.2.2). Dessa forma, a banda de óxido metálico (M-O, onde o M representa o cobalto) está presente em 1.004 cm<sup>-1</sup> (MOHAMEND, 2015), devido às vibrações interatômicas. Para a confirmação do óxido de valência mista, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, verificaram-se as bandas de vibração O-Co-O e Co-O, que encontram-se em 627 e 526 cm<sup>-1</sup>, para a amostra 8 (XU, 2015).

A deformação angular da água encontra-se em 1.660 cm<sup>-1</sup>, 1.667 cm<sup>-1</sup> e 1.651 cm<sup>-1</sup> para as amostras 4, 6 e 8 (MOHAMED, 2014).

O XPS (item 6.2.1.2) confirmou a presença de sulfatos cuja banda foi observada em 1.117, 1.105 e 1.111 cm<sup>-1</sup> para as amostras 4, 6 e 8 (LARKIN, 2011). O SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode estar imobilizado nas lamelas do α-Co(OH)<sub>2</sub> das amostras (RITTMAYER, 2013).



Somente para as amostras 6 e 7, que contém excesso de borohidreto (item 5.1.2; item 5.2), foi verificada a banda dos boratos, estiramento B-O, em  $1.383\text{ cm}^{-1}$  e em  $1.380\text{ cm}^{-1}$  (LARKIN, 2011).

No espectro da amostra 8, foram verificadas as bandas de deformação angular simétrica e assimétrica para o  $\text{CH}_3$  em  $1.380\text{ cm}^{-1}$  e  $1.413\text{ cm}^{-1}$ . A deformação angular do  $\text{CH}_2$  em  $1.463\text{ cm}^{-1}$  e a deformação axial do carbono  $\text{sp}^3$ ,  $\nu\text{C sp}^3$ , em  $2.981\text{ cm}^{-1}$ , amostra 8; As bandas de deformação axial entre  $1.230$  e  $1.030\text{ cm}^{-1}$  indicam a ligação aquil amina- C-N (LOPES, 2004). A banda do íon  $\text{NH}_4^+$  encontra-se em  $3.001\text{ cm}^{-1}$  (SILVERINSTAEIN, 2000), devido ao cloreto de tetretilamônio monohidratado adicionado (item 5.2) durante a síntese.

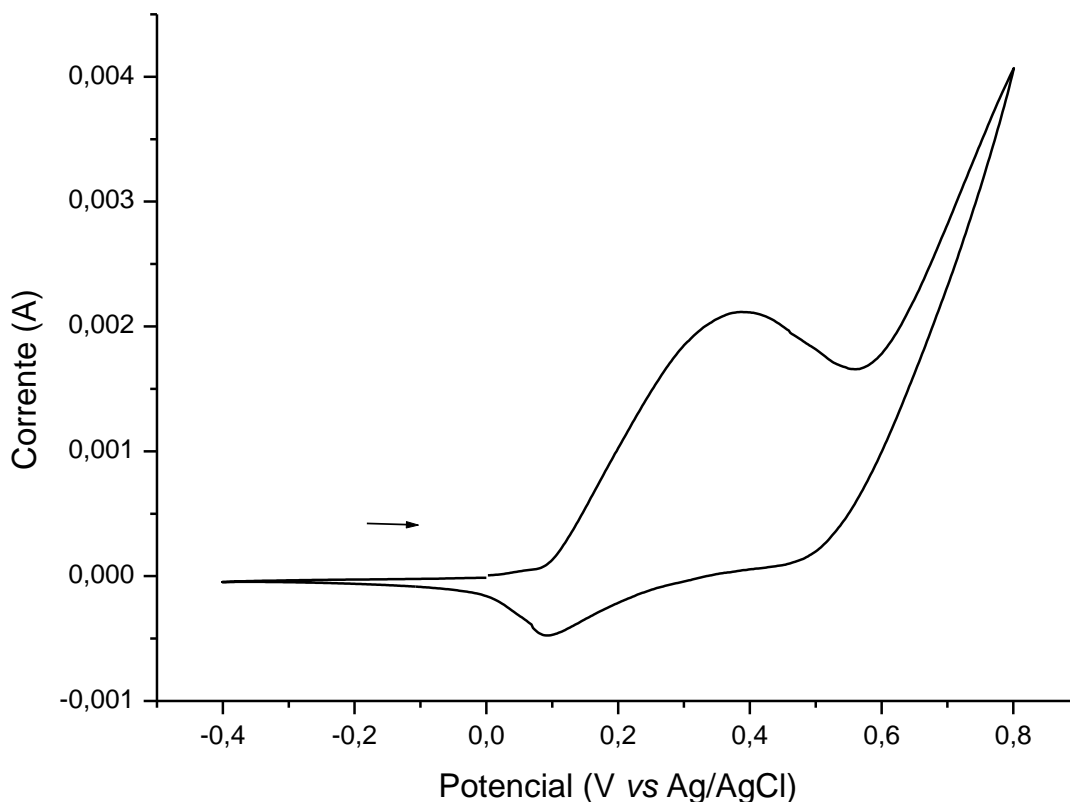
Na Figura 28 nota-se que, para a amostra 6, a banda de vibração das ligações de hidrogênio nas lamelas do  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  quase não é percebida. Além da sobreposição das bandas da água, outro fator que pode contribuir para a dificuldade na visualização é a menor quantidade de água no espaço lamelar pois a intensidade da banda é dependente da quantidade de água e do tipo de ânion intercalado (BELLATO, 2011). A menor quantidade de água, para a amostra 6, também pode ser notada pela intensidade da banda de deformação angular,  $\delta\text{H}_2\text{O}$  (Quadro 13; Figura 28).

Somente a amostra 8 apresenta bandas de composto orgânico devido ao cloreto de tetraetilamônio monohidratado adicionado.

## 6.4 Medidas Eletroquímicas

### 6.4.1 Cloreto de Cobalto Hexahidratado

Com o objetivo de confirmar o par redox encontrado nas voltametrias cíclicas das amostras de 1 a 10, realizou-se um experimento usando uma pasta com  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ciclada nas mesmas condições das amostras deste trabalho, Figura 29.



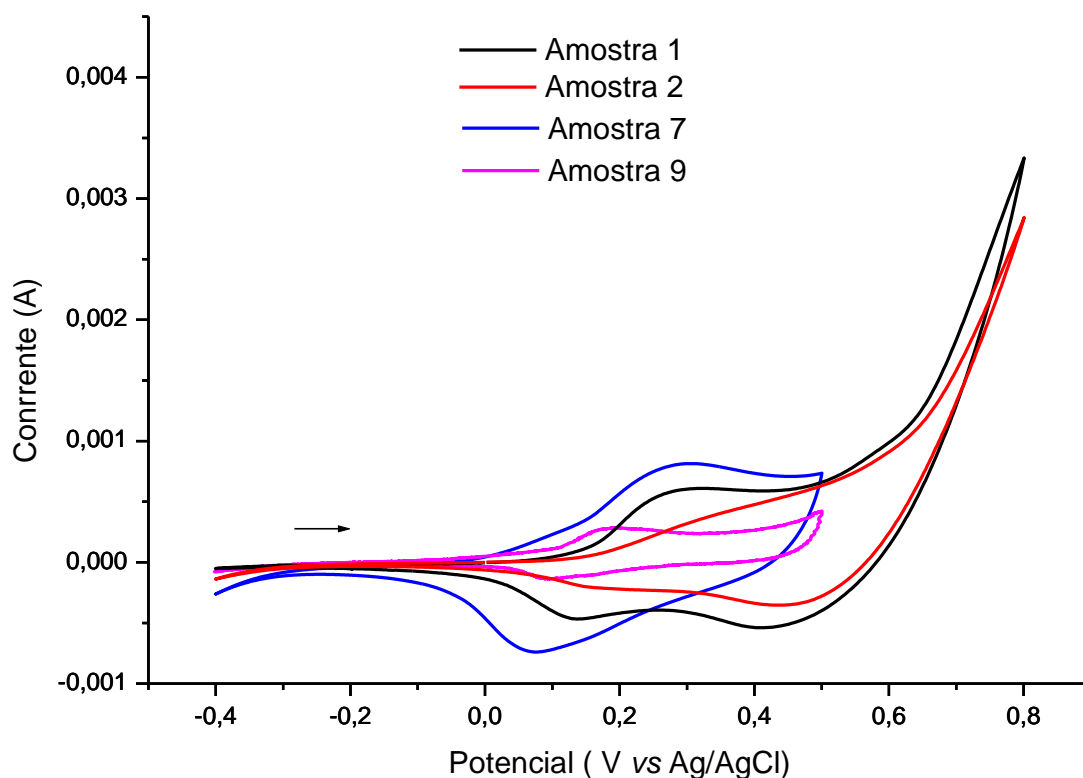
**Figura 29:** Voltamograma do cloreto de cobalto hexahidratado em velocidade de varredura de 10mv/s utilizando 30% amostra, 10% de Nujol e 60% de grafite em KOH 0,1 mol. L<sup>-1</sup>

O objetivo inicial era a verificação do par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  para comparar, de forma qualitativa, com os voltamogramas das amostras. Porém, não foi possível estabelecer a comparação considerando a dificuldade de identificação dos pares redox na Figura 29.

#### 6.4.2 Síntese com variação da quantidade de Agente Redutor, Adição do Cloreto de Tetraetilamônio Monohidratado e Síntese sob atmosfera inerte

##### 6.4.2.1 Síntese com o precursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Os voltamogramas das amostras 1, 3, 7 e 9, com o precursor de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , encontram-se na Figura 30:

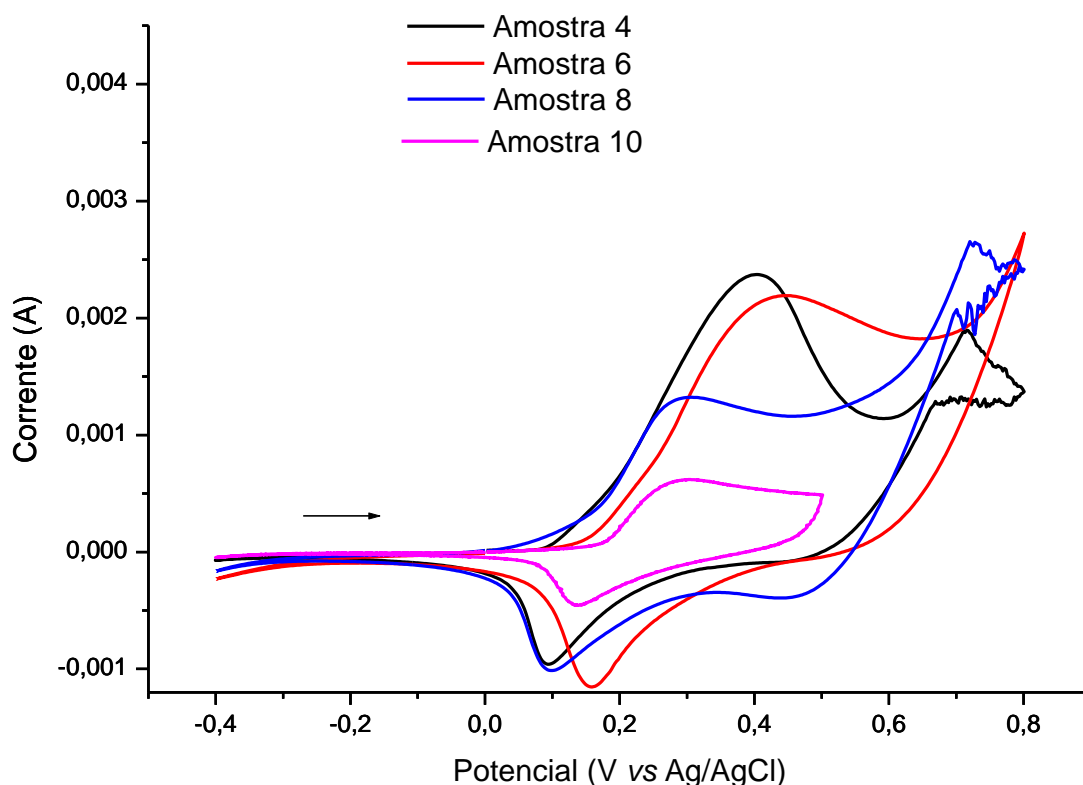


**Figura 30:** Voltamograma da amostra 1 ( PRETO) , sem excesso de agente redutor, 3 ( VERMELHO), cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 7 (AZUL), cinco vezes de excesso de agente redutor com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, e amostra 9 (ROSA), cinco vezes de excesso de agente redutor com a síntese realizada sob atmosfera inerte. A velocidade de varredura de 10mv/s utilizando 30% amostra, 10% de Nujol e 60% de grafite.

As voltametrias cíclicas das amostras 1, 3, 7 e 9 foram realizadas com o objetivo de comparar com o voltamograma do cloreto de cobalto hexahidratado, Figura 29, na expectativa de identificação dos pares redox. Porém, a comparação torna-se inviável, pois os voltamogramas possuem “comportamentos” distintos não sendo possível estabelecer um comparativo entre as amostras, necessitando de mais estudos para compor as discussões.

#### 6.4.2.2 Síntese com o precursor $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Os voltamogramas das amostras 4, 6, 8 e 10, para o precursor de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , encontram-se na Figura 31:



**Figura 31** Voltamograma da amostra 4 ( PRETO) , sem excesso de agente redutor, 6 ( VERMELHO), cinco vezes de excesso de agente redutor, amostra 8 (AZUL), cinco vezes de excesso de agente redutor com adição do cloreto de tetraetilamônio monohidratado, e amostra 10 (ROSA), cinco vezes de excesso de agente redutor com a síntese realizada sob atmosfera inerte. A velocidade de varredura de 10mv/s utilizando 30% amostra, 10% de Nujol e 60% de grafite

Assim como para os voltamogramas do item **6.4.2.1**, esperava-se uma comparação entre os voltamogramas das amostras 4, 6, 8, e 10 e o voltamograma do item **6.4.1**. Não foi possível estabelecer uma relação e identificar os pares redox presentes, necessitando, portanto, de um estudo mais aprofundado para compor as discussões.

## 7. Conclusão

Este projeto estudou diferentes condições de sínteses com dois precursores,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que proporcionou duas principais conclusões. A primeira é que precursor  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , por estar em meio aquoso, não favoreceu a formação do cobalto metálico ; A segunda é a mais importante: não é possível a obtenção do cobalto metálico “puro”.

Durante o projeto, foi observada a obtenção do cobalto metálico associado a boratos, hidróxidos ou óxidos. As condições de síntese podem, diretamente, influenciar nos resultados e, dependendo dessas condições (variação na quantidade de agente redutor, adição de sal quaternário e síntese sob atmosfera), pode-se favorecer ou não a obtenção do cobalto metálico. Porém, ainda sim, a formação do  $\text{Co}^0$  estará associada a algum outro composto.

Não sendo possível obter somente o cobalto metálico, as sínteses podem proporcionar a formação de compostos do metal,  $\text{Co}^0$ , com o óxido,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Um controle mais adequado da quantidade de água adicionada pode diminuir a formação de boratos que são consequências da utilização do  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor. A formação de hidróxidos é uma reação colateral de difícil controle.

Apesar de as amostras preparadas em meio etanólico com o precursor  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aparentemente, formarem pouco cobalto metálico e não sendo possível afirmar se tratar de nanopartículas, verificou-se que é mais viável a obtenção do o cobalto metálico neste meio, ainda que com a formação de óxidos, hidróxidos e boratos. O estudo permitiu a identificação das condições que não foram favoráveis à síntese (ausência de atmosfera inerte e o excesso insuficiente de agente redutor), podendo sugerir mudanças que visam favorecer a formação do cobalto metálico.

## 8. Perspectivas Futuras

A partir dos resultados obtidos e de acordo com a linha de pesquisa do grupo, é possível propor novas condições de síntese para a obtenção de cobalto metálico em meio etanólico com o precursor  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :

**1** Realizar o procedimento experimental sob atmosfera inerte inclusive a lavagem;

**2** De forma conjunta, testar outros excessos de agente redutor acima dos propostos;

**3** Como a formação dos boratos de cobalto é, praticamente, inevitável devido a hidrólise, as condições anteriores somadas a uma adição menor de água podem viabilizar a formação de uma maior quantidade de cobalto metálico;

**4** A utilização do cloreto de tetraetilamônio monohidratado não seria necessária, mas é interessante, após se estabelecer qual o excesso de agente redutor, adicionar um surfactante, estudando a variação da sua concentração na expectativa de estabilizar as partículas.

## 9. Referências Bibliográficas

AGHAZADEH, M.;BARMI, A.; GHARAILOU, D. ; PEYROVI, M.; SABOUR, B.; KHOSROSHAHI, F.; **Cobalt hydroxide ultra-fine nanoparticles with excellent energystorage ability**, Applied Surface Science, v. 283, p. 871-875, 2013.

AGHAZADEH, M.  **$\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> Nanoplates with Excellent Supercapacitive Performance: Electrochemical Preparation and Characterization**, Science and Research Pioneers Institute, p. 1-4, 2015.

ANDRADE, Patricia. **Preparação e Caracterização de Nanopartículas de Prata e Nanocompósitos Poliméricos Antimicrobianos**. 147f. Tese (Doutorado)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

ARGONNE NATIONAL LABORATORY. **How a lithium-ion battery works**,2010. Disponível em: <https://www.flickr.com/photos/argonne/5029455937/in/photostream/>. Junho. 2017. (Modificado)

BAI, L; PRAVICA, M. ; PARK, C. ; SINOGEIKIN, S. V. ;SHEN , G. ; MENG, Y., **Charge transfer in spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at high pressures**, Journal of Physics Condensed Matter, v. 24, p 1-7, 2012

BELLATO, C.; TOLEDO, T. ;ROSÁRIO, R. ; NETO, J., **Adsorção de Arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita- óxido de Ferro**. Química Nova, v. 34, n. 4, p. 561-567, 2011.

BENICI, S.; AUROUX, A.; Swierczynski, D.; GARRON, A.; **New insights into the mechanism of H<sub>2</sub> generation through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied bydifferential reaction calorimetry**, International Journal of Hydrogen Energy, v.34, p. 1185-1199, 2009.

BRUBACH, J. B. ; MERMET, A. ; FILABOZZI, A.; GERSCHEL, A. ; ROY, P.; **Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water**, The Journal of Chemical Physics, v. 122, n. 18, p.1-7 ,2005.

COLLINS, A. , **Nanotecnologia: a menor grande ideia da ciência**, American Chemical Society, p. 1-16 ,2012.

CONDOMITTI, U. **Estabilização de Nanopartículas: O que é e qual a sua finalidade?**, 2013. Disponível em: <<http://www.olharnano.com>>. Fevereiro. 2017

CORTOPASSI, W. A., MONTEIRO , A.; BRAZ, A.; SANTOS, E. ; ABREU, A. C. ; OLIVEIRA, F.; CARVALHOSA, J. ; , OLIVEIRA, L. ; , OLIVEIRA ,M. F. ; OLIVEIRA, B. ; FIGUEREDO, A.; **Uso de nanopartículas de Ferrita de Cobalto para a remoção de óleo na superfície de água com turbilhonamento**, Seção de Ensino Básico- Instituto Militar de Engenharia, v. 28, 2011.

COSTA, A.; VILAR, M. ; LIRA, H . ; KIMINAMI, R. ; GAMA, L, **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**, Cerâmica, n. 52, p. 255-259, 2006.

COSTA, Tharsia. **Magnetita Via Decomposição Térmica em meio não-aquoso**.115f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)- Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

CREPALDI, E.; VALIM, J. , **Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações**, Química Nova, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUI, H. ; ZAO, Y. ; REN, W. ; WANG, M. ; LIU, Y. **Large scale selective synthesis of  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> and  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets through a fluoride ions mediated phase transformation process**, Journal of Alloys Compounds, v. 562, p. 33-37, 2013.

DEMIRCI, U.B; MIELE, P . , **Cobalt in NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis**, Physical Chemistry Chemical Chemical Physics, v. 12, p. 14651-14665, 2010.

DENGLER. M ; SAATCHIA, K. ; DAILEYB , J.P. ; MATSUBARAC , J. ; MIKELBERGC , F. ; HAFELIA, U. ; YEUNG , S., **Targeted Delivery of Magnetic Cobalt Nanoparticles to the Eye Following Systemic Administration**, AIP Conference Proceedings, v. 1311, p. 329-336, 2010.

DURÁN, Nelson. **Nanotecnologia Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo. Artliber Editora. p. 26, 2006.

EDELSTEIN, R.L.; TAMANAHA, C. R. ; SHEEHAN, M. ; MILLER, M. ; BALSET, D. ; WHITMAN, L.; COLTON, R. , **The BARC biosensor applied to the detection of biological warfare agents**, Biosensors Bioelectron , v. 14, p. 805-813, 2000.

FONTANIVE, V. ; NAJEH, K. ; COTICA, L. F. ; MAINARDES, R. , **Aspectos físicos e Biológicos de Ferritas Magnéticas**, Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 4, n. 35, p 549-558, 2014.

FROST, R.; JOHNSON, T. ; MARTENS, W. ;DING, Z; KLOPROGGE, T., **Strutured water in hydrotalcites of formula Mg<sub>x</sub>Zn<sub>6x</sub>-Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>). 4H<sub>2</sub>O; a Raman microscopy study**, Journal of Raman spectroscopy, v. 33, p. 604-609, 2002.

GALEMBECK, F., **Desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia**, Proposta do Grupo de Trabalho criado pela Portaria MCT nº 252 como subsídio ao Programa de Desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia do PPA 2004-2007, 2003. Disponível em: [http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0002/2361.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0002/2361.pdf) ,Acesso em : Fevereiro, 2017

GANEM, B. ; HEINZMAN, S. ,**The Mechanism of Sodium Borohydride-Cobaltous Chloride Reductions**, Journal American Chemical Society, v. 104, p 6801-6802, 1982.

GARCÍA, F. ; Cloruros por reacción de elementos com cloruros orgánicos. In: **Experimentos para el Laboratorio de Química Inorgánica Verde**, p 159, 2014.



GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. ; HANSON, J. C. ; RODRIGUEZ, J. A. , **Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties**, Chemical Reviews, v.104, n. 104, p. 4063-4104,2004.

GE, X. ; ZHANG, Z. ; NI, Y. ; LIU, H. ; ZHU, Z. ; YE, Q. , **A simple reduction-oxidation route to prepare Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals**, Materials Research Bulletin, v. 36, p. 2383-2387, 2001.

GHOSH, D.; GIRI, S.; KUMAR DAS, C.; **Hydrothermal Synthesis of Platelet b Co(OH)<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Smart Electrode Material for Energy Storage Application**, Environmental Progress e Sustainable Energy, v. 33, n. 3, p. 1059-1064, 2014.

GÓMEZ-LAHOZ, C; GÁRCIA-HERRUZO, F. ; RODRÍGUEZ-MATORO, J. M. ; RODRÍGUEZ, J. J. , **Cobalt(II) removal from water by chemical reduction with sodium borohydride**, Water Research, v. 27, n. 6, p. 985-992, 1993.

GUTPA, V.; KUSAHARA, T.; TOYAMA, H.; GUPTA, S.; MIURA, N.; **Potentiostatically deposited nanostructured a-Co(OH)<sub>2</sub>:A high performance electrode material for redox-capacitors**, Electrochemistry Communications, v. 9, p. 2315-2319, 2007.

HRUBUCKAV, P. **Superparamagnetism in Cobalt Nanoparticles Coated by Protective Gold Layer**, ACTA Phisica Polonica, v. 126, n. 1, p 1-2, 2014.

HYEON, T. ; KWON, S. , **Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides**, Accounts of Chemical Search, v. 41, n. 12, p. 1696-1709, 2008.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 15805). Disponível em: <https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/viscalc/jsp/sliderDetailed.action>. Março, 2017

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 184251). Disponível em: <https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/viscalc/jsp/sliderDetailed.action>. Março, 2017.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 34635). Disponível em: <https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/viscalc/jsp/sliderDetailed.action>. Março, 2017.

KLABUNDE, K. J., Classification of Nanomaterials In: **Nanoscale Materias in Chemistry**.Wiley- Intercience. Cap.1, p. 11, 2001.

KLABUNDE, K.; GLAVEE, G. ; SORENSEN, C. ; HADJAPANAYIS, G. , **Borohydride Reductions of Metal Ions. A New Understanding of the Chemistry Leading to Nanoscale Particles of Metals, Borides, and Metal Borates**, Langmuir, v. 8, p. 771-773, 1992

KLABUNDE, K., GLAVEE, G., SORENSEN, C., HADJIPANAYIS, G., **Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Water. Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles**, Langmuir, v. 9, p. 162-169,1993 a.

KLABUNDE, K. , GLAVEE, G., SORENSEN, C., HADJIPANAYIS, G.; **Sodium Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Nonaqueous Media. Formation of Ultrafine Particles (Nanoscale) of Cobalt Metal**, Inorganic Chemistry, v. 32, p. 474-477, 1993 b.

KLABUNDE, K. ; STARK, J. V. ; KOPER, O. ; MOHS, C. ; KHALEEL, A. ; GLAVEE, G. , **Chemical Synthesis of Nanophase Materials, Nanophase Materials**, p. 1-19, 1994.

KLABUNDE, K. , GLAVEE, G., SORENSEN, C., HADJIPANAYIS, G., **Chemistry of Borohydride Reduction of Iron (II) and Iron (III) Ions in Aqueous and Noaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and FeB<sub>2</sub> Powders**, American Chemical Society, v. 34, n. 1, p. 28-35, 1995.

KNOWLEDGER CENTER, **Nanotecnologia**. *In*: O que é Nanotecnologia?. ; Surgimento e Evolução da Nanotecnologia, Instituto Inovação, 2005, Cap. 1; Cap. 3; p. 6; p. 8.

LARKIN, P. J., **Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation**, Elsevier, Cap. 7, p. 122, 2011.

LOPES, W. ; FASCIO, M. .; **Esquema para a interpretação de Espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**, Química Nova, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LU, Jiaming. **Cobalt Precipitation by Reduction with Sodium Borohydride**. Dissertação ( Mestrado)- Departamento de Metais e Engenharia de Materiais, Canadá, Universidade Britânica da Colúmbia, 1995.

MARTINEZ, Gustavo. **Síntese de Nanopartículas Magnéticas com elevada Magnetização de saturação e estabilidade química**. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

MESQUITA, G., **Nanotecnologia: a ciência do invisível em ação**, 2014. Disponível em:  
[https://www.researchgate.net/publication/266078816\\_Nanotecnologia\\_a\\_ciencia\\_do\\_invisivel\\_em\\_acao](https://www.researchgate.net/publication/266078816_Nanotecnologia_a_ciencia_do_invisivel_em_acao) . Acesso em: Março, 2017.

MICHALEK, F.; LAGUNAS, A.; JIMENO, C.; PERICÁS, M., **Synthesis of functional cobalt nanoparticles for catalytic applications. Use in asymmetric transfer hydrogenation of ketones**. Journal of Materials Chemistry, 18, p 4692-4697, 2008.

MILAN. L. A. **Espectroscopia de Infravermelho na Avaliação da hidratação cutânea de idosos pelo uso tópico de nicotinamida**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geriatria e Gerontologia, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2006.

MOHAMED, M. ; NESARAJ, A. , **Reflux condensation synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic applications**, Iranian Journal of Catalysis, v. 4, n.4, p 219-226, 2014.

MULLER, R. ; LAURENT , S.; FORGE, D. , PORT, M. ; ROCH, A; ROBIC, C.; ELST L., **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications**, Chemical Review, v. 108, p. 2064-2110, 2008.

NAM, J.M. ; TAXTHON, SHAD; MIRKIN, C. , **Nanoparticles-based bio-bar codes for the ultrasensitive detection of proteins**. Science, v. 301, p. 1884-1886, 2003.

NUNES,C. ; GUERREIRO. M. , **Oxidação de Glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MRI**, v. 36, n. 1, p. 74-78, 2013.

O'CONNOR, J; CUSHING,B. ; KOLESNICHENKO, V. , **Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles**, Chemical Reviews, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2003. .

PARIA, S ; CHAUDHURI, R. , **Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications**, Chemical Reviews, v. 112, p. 2373-2433, 2012.

PAULA, E. ; LINDEN, M.; OLIVEIRA, E.; AMARAL, E.; RESENDE, E. ; FÉLIX, A.; GIORGI, M. L. ; MELLO, P. M., **Manual para elaboração e normalização de trabalhos de conclusão de curso**, n. 6, Rio de Janeiro ,UFRJ Sibi, 2011.

PEREIRA, F. ; BERGAMO, E. ; ZANONI, M. V. ; MORETTO, L.; UGO, P. , **Aplicação de Nanoeletrodos como sensores na Química Analítica** , Química Nova, v. 29, n. 5, p. 1054-1060, 2006..

PETIKOVA, P.; NEDKOV, V. , **Behavior of Co<sup>2+</sup> Cations in the Aqueous and Alcoholic Solution of CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**, ACTA Physica Pololína, v. 123, n. 2 ,p. 207-208, 2013.

POLO DA FONSECA, Carla. **Eletrocromismo em Filmes Finos de Oxi-Hidróxidos de Cobalto**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Campinas, 1992.

PUC-RIO, **Nanociência e Nanotecnologia no Brasil**. Rio de Janeiro. Disponível em: [http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/17540/17540\\_6.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/17540/17540_6.PDF)> Fevereiro, 2017.

RITTMAYER, T.; PERES, R. ; AMADO, R. ; RIBEIRO, E. ; MEDEIROS, M. ; GARRIDO, F. , **Síntese e caracterização eletroquímica dos compósitos de níquel/hidróxidos de níquel**, Revista Pesquisa Naval, n. 25, p. 26-31, 2013.

ROSOLLEM, M. F.; BECK, R. ; DOS SANTOS, G. ; ARIOLI, V. , **Baterias de Íon-Lítio: conceitos básicos e potencialidades** , CPqD, v. 8 ,n. 2 , p 59-64, 2012.

SAGERNELLI, V.; FERREIRA, A. , **Nanopartículas magnéticas: O cobalto**, Eclética Química, v. 35, n. 4,p. 153-163, 2010.

SILVA, J. , **Microemulsões : Componentes, Características, Potencialidades em Química de alimentos e outras aplicações**, Química Nova, v. 38, n. 9, p. 1196-1206, 2015.

SILVERINSTAEIN, R.; WEBSTER, F., Infravermelho, In: **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** .6ed.LTC Editora, 1896. Tradução por Paula Fernandes de Aguiar. LTC Editora, 2000. Apêndice B Cap. 2, p. 122.

ŠIMKIENE, I. ; REZA, A. ; KINDURYS, A. ; BUKAUSKAS, V.; BABONAS, J., SZYMCZAK , R. ; ALESHKEVYCH, P. ; FRANCKEVICIUS, M. ; . VAIŠNORAS R , **Magneto-optics of OPAL Crystals modified by cobalt nanoparticles**, Lithuanian Journal of Physics, v. 50, n. 1, p. 7-12, 2010.

SKOOG, D.; WEST, D. M. ; HOLLER, F. G.,Apêndice 2: Constantes e Produtos de Solubilidade a 25°C. In: **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson. 2006. 8ª ed. Apêndice 2, p.1005.

SRINIVASAN, V ; KANDHASWAMY, M. , **Synthesis and characterization of tetraethylammonium tetrachlorocobaltate crystals**, Bulletin of Materials Science, v. 25, n. 1, p. 41-45, 2002.

SUIB, S.; SHE, X.; CHEN, C.; XU, L .; DING, Y.; **Syntheses of Nanostructures of Cobalt Hydroxalate Like Compounds and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via a Microwave-Assisted Reflux Method**, Journal of Physical Chemistry, v. 112, p. 8177-8183, 2008.

SUN, J.; GAO, L.; XU, C.; **Controllable synthesis of triangle taper-like cobalt hydroxide and cobalt oxide**, *Crystal engineering communications*,v. 13, p. 1586-1590, 2011.

XU, H. ; HAI Z. ; DIWU, J. ; ZHANG, Q. ; GAO, L. ; CUI, D.; ZANG, J. ; LIU, J. ; Xue, C. ; **Synthesis and Microwave Absorption Properties of Core-Shell Structured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI Nanocomposites**, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials, p 1- 8, 2015.

XU, G. ; SUN, J. ; GAO, L. , **Controllable synthesis of triangle taper-like cobalt hydroxide and cobalt oxide**, Crystal Engineering Communications, n. 13, p. 1586-1590, 2011.

WONG, H.; YUEN, W.; LEUNG, S.; KU, S.; LAM, H., **Selected Applications of nanotechnology in Textiles** . Research Journal, v. 6, n. 1,p. 1-8, 2006.

YOSHIDA, J.; YANASE, M.; HIROYUKI, H.; KOBAYASHI, T; WAKABAYSHI, T, **Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes**. Journal of Magnetism Magnetic Materials , v. 194, p.176-184,1999.

ZANG, J.; KONG, Q .; YANG, L.; WANG, D-Y.; **Few layered Co(OH)<sub>2</sub> ultrathin nanosheets based polyurethane nanocomposites with reduced fire hazard: from eco-friendly flame retardance to sustainable recycling**, Green Chemistry, n. 18, p. 3066-3074, 2016.

ZANIN, S. M. W; BARIL, M. B.; FRANCO, G. F.; VIANA, R. S., **Nanotecnologia aplicada aos cosméticos**,. v. 13, n. 1, p. 45-54, 2012.

ZARBIN, A.D.J., **Química de (Nano)Materiais**, Química. Nova, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZENG, H.; LIM, Y.; **Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel at ambient conditions**, Journal Materials Research, v. 15, n. 6, p. 1250-1253, 2000.

ZHAO, B.; WEIPING, D. ; MING, G. ; MIN, D. ; XIAOCHEN, S. , **Solvent effects in the synthesis of CoB catalysts on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride**, Chinese Journal of Catalysis , v. 34, p. 979–985, 2013.

ZHAO, Y. W. ; ZENG, R. ; ZHANG, X. ; XIAO, J. , **A Simple Method to Prepare UniformCo Nanoparticles**, IEEE Transactions on Magnetics, v. 39,n.5,p. 2764-2766, 2003.