



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTOS DE CATALISADORES DE ESPINÉLIOS DE COBALTO-FERRO PARA  
OXIDAÇÃO DA ÁGUA**

**RIVER SOUZA MAGALHÃES**

**GOIÂNIA**

**2025**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

## **TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

### **1. Identificação do material bibliográfico**

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

**Exemplos:** Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

### **2. Nome completo do autor**

**River Souza Magalhães**

### **3. Título do trabalho**

**Desenvolvimentos de Catalisadores de Espinélios de Cobalto-Ferro para Oxidação da Água**

### **4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)**

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante: **a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;



Documento assinado eletronicamente por **River Souza Magalhães, Discente**, em 04/11/2025, às 14:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5751722** e o código CRC **B7531E88**.

---

Referência: Processo nº 23070.054658/2020-65

SEI nº 5751722

- Submissão de artigo em revista científica; - Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**

---



Documento assinado eletronicamente por **Aparecido Ribeiro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 30/10/2025, às 07:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---

RIVER SOUZA MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTOS DE CATALISADORES DE ESPINÉLIOS DE COBALTO-  
FERRO PARA OXIDAÇÃO DA ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 2021 como exigência parcial, para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza

GOIÂNIA

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do  
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

MAGALHAES, River Souza  
DESENVOLVIMENTOS DE CATALISADORES DE  
ESPINÉLIOS DE COBALTO-FERRO PARA OXIDAÇÃO DA  
ÁGUA [manuscrito] / River Souza MAGALHAES. – 2025.  
10, 106 f.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de  
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2025.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista  
de tabelas.

1. spinel. 2. ferrite. 3. water splitting. 4. water oxidation catalysis  
(WOC). 5. oxygen evolution reaction (OER). I. de Souza, Aparecido  
Ribeiro, orient. II. Título.

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ATA DE DEFESA DE TESE**

Ata nº 118 da sessão da Defesa de Doutorado de **River Souza Magalhães**, que confere o título de **Doutor em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **05 (cinco) dias do mês de fevereiro de 2021 (dois mil e vinte um)**, a partir das **14h00m, via Videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Doutorado intitulada "**Desenvolvimentos de Catalisadores de Espinélios de Cobalto-Ferro para Oxidação da Água**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)**, **Prof. Dr. Felipe Terra Martins (UFG)**, **Prof. Dr. Eric de Souza Gil (UFG)** e **Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFGGoiânia)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Doutorado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo **Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **05 (cinco) dias do mês de fevereiro de 2021 (dois mil e vinte um)**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Aparecido Ribeiro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 11/11/2025, às 14:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Christian Goncalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 12/11/2025, às 01:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eric De Souza Gil, Professor do Magistério Superior**, em 12/11/2025, às 07:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Felipe Terra Martins, Professor do Magistério Superior**, em 12/11/2025, às 08:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 12/11/2025, às 09:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5778949** e o código CRC **14B41024**.

---

**Referência:** Processo nº 23070.054658/2020-65

SEI nº 5778949

*Aos meus pais Terezinha e João (in memoriam)*

## AGRADECIMENTOS

Quando penso em agradecer sobre tudo que aconteceu nesse curto período e nas informações que aqui adquiri, na confecção dessa tese, recordo da música Tempo Bom de Chico da Silva:

“Tempo Bom	Uma chegada na lagoa não fazia mal
Daquele tempo de menino	E não faltava um bate bola no campinho
Ainda tenho no meu peito muita saudade	Improvisado no quintal
Rodar pião,	E tudo que chegou primeiro
Estilingue no pescoço e papagaio pra soltar	Minha primeira namorada se perdeu de mim
Mamãe me acordava cedo	E só ficou minha viola, meu cavaco,
Menininho toma banho,	Meu pandeiro e tamborim
Vai se aprontar Vou ficar lhe vigiando	Que tempo bom
E no caminho da escola você vê se dá um jeito de	Que tempo bom que não volta nunca mais
não se sujar	Que tempo bom que não volta nunca mais
E sempre com os meus amigos	Que tempo bom que não volta nunca mais”.

Assim agradeço a minha mãe, Terezinha de Jesus Magalhães e a meu pai João Magalhães Filho (in memoriam), por ter me servido de exemplo, trazendo exemplo de família e cidadão reto. Agradeço imensamente a Larisse por ter me dado o suporte nesse período.

Agradeço a todos os professores do IQ-UFG, que me deram suporte nesse período, através de seus conhecimentos.

Agradeço em especial ao professor Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza, por todo o carinho e também pela amizade, que foi construída ao longo do tempo, e por dedicar tempo e paciência nos trabalhos desenvolvidos nesse período e, principalmente, pelo valioso conhecimento e experiências que foram divididas comigo.

Esse conhecimento aqui adquirido não tem preço. Por fim, em algum momento será inevitável recordar favoravelmente desse período e dessas pessoas quando for necessário recordar do estilingue, pião, papagaio e de um jogo de futebol.

A todos muito obrigado!

*River Souza Magalhães*

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS .....	vi
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	x
1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	01
1.1 Introdução .....	02
1.1.1 Energia: Contexto Histórico .....	02
1.1.2 Energia: Contexto Atual .....	03
1.1.3 Fotossíntese Natural .....	06
1.1.4 Fotossíntese Artificial .....	09
1.1.5 Revisão Bibliográfica .....	10
1.1.5.1 Catalisadores Homogêneos de Oxidação Fotocatalítica da Água .....	10
1.1.5.2 Catalisadores Heterogêneo de Oxidação Fotocatalítica da Água .....	12
1.1.5.3 Eletrocatalisadores Nanoestruturados de $M_xCO_{3-x}O_4$ e $M_xFe_{3-x}O_4$ .....	15
1.1.5.4 Os Espinélios .....	17
1.1.5.5 As Ferritas .....	18
1.2 Objetivos .....	20
1.2.1 Objetivos Gerais .....	20
1.2.2 Objetivos Específicos .....	20
2 CAPÍTULO 2 – EXPERIMENTAL .....	21
2.1 Parte Experimental .....	22
2.1.1 Fluxograma Experimental das Sínteses dos Espinélios .....	22
2.1.2 Materiais e Métodos Físicos .....	23
2.1.2.1 Materiais .....	23

2.1.2.2 Sínteses dos Espinélios .....	23
2.1.2.3 Otimização da Síntese das Ferritas de Cobalto .....	24
2.1.2.4 Abertura das Amostras .....	24
2.1.3 Métodos Físicos .....	25
2.1.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) .....	25
2.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) .....	26
2.1.3.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .....	26
2.1.3.4 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA) .....	26
2.1.3.5 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio .....	26
2.1.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X .....	27
2.1.3.7 Difração de Raios X .....	27
2.1.3.8 Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM) e SEM .....	27
2.1.4 Avaliações da Atividade Catalítica da Oxidação da Água .....	27
2.1.5 Eletrodo de Disco .....	28
2.1.5.1 Reações que Ocorrem no Eletrodo de Disco .....	29
2.1.6 Reator Montado no Aparelho Oxygraph .....	29
2.1.7 Avaliações da Atividade Eletrocatalítica da Oxidação da Água .....	30
2.1.7.1 Preparação do Eletrodo .....	30
2.1.8 Ensaio Eletroquímico .....	31
3 CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
3.1 Caracterização Estrutural Morfológica e Textural das Nanopartículas Obtidas .....	33
3.1.1 Infravermelho FT-IR .....	33
3.1.2 Análises Térmicas TG e DTA .....	35
3.1.3 Difração de Raios-X .....	36
3.1.4 Microscopia Eletrônica MEV e MET .....	42
3.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X – (FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	46

3.1.6 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X – (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	49
3.1.7 Análise da Área Superficial dos Catalisadores Não Calcinação .....	53
3.1.8 Análise da Área Superficial dos Catalisadores Calcinação .....	54
3.1.9 Estudos Eletroquímicos .....	56
3.1.9.1 Comportamento Eletroquímico .....	56
3.1.10 Avaliação Catalítica .....	58
3.1.10.1 Estudo da Atividade Catalítica de Oxidação da Água .....	58
3.1.10.2 Teste Catalítico para a Oxidação da Água .....	61
3.1.11 Comparação da Atividade Catalítica das Ferritas com a Literatura .....	65
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	68
5 REFERÊNCIAS .....	69
APÊNDICE .....	75

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Energias Renováveis A e Não Renováveis B (2019) .....	04
<b>Figura 1.2</b> - Consumo de energia mundial entre 1990-2040 (PWatt-hora = 1015 Watt-hora) .....	05
<b>Figura 1.3</b> - Fontes de energia utilizada no consumo diário no mundo .....	05
<b>Figura 1.4</b> - Esquema da fotossíntese natural .....	06
<b>Figura 1.5</b> - Representação esquemática do Cloroplasto, Grana e Tilacóide .....	07
<b>Figura 1.6</b> - Esquema representativo da divisão da água em O <sub>2</sub> e íons H <sup>+</sup> e síntese de ATP dentro do Tilacóide nos PSII e PSI .....	07
<b>Figura 1.7</b> - Estrutura do cluster de manganês mostrando a localização dos constituintes Ca1 nos sítios tetraédrico e Mn <sup>2+</sup> nos sítios octaédricos .....	08
<b>Figura 1.8</b> - Diagrama de energia para reação de divisão da água .....	09
<b>Figura 1.9</b> - Catalisador homogêneo de mono Rutênio (A) e catalisador homogêneo de di Rutênio dímero azul (B) .....	12
<b>Figura 1.10</b> - Esquema de alguns semicondutores comuns (A) e diagrama de energia de uma PECs baseadas em semicondutores nanoestruturados (B) .....	12
<b>Figura 1.11</b> - Evolução das publicações entre os anos de 2010 e 2020 .....	14
<b>Figura 1.12</b> - Evolução no número das publicações entre os anos de 2010 e 2020 .....	14
<b>Figura 1.13</b> - Estrutura do espinélio Ferrita CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (A) mostrando a localização dos constituintes A nos sítios tetraédrico e B nos sítios octaédricos e B) estrutura do espinélio cobaltita FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mostrando a localização dos constituintes azul nos sítios tetraédrico e nos sítios octaédricos em amarelo .....	18
<b>Figura 1.14</b> - Estruturas espinélio (a), perovskitas (b), granadas (c) e magnetoplumbitas (d) mostrando a localização dos sítios tetraédrico e dos sítios octaédricos .....	19
<b>Figura 2.1</b> - Representação esquemática da síntese das Ferritas e da Cobaltita .....	22
<b>Figura 2.2</b> - Eletrodo de disco polarográfico e suas respectivas partes .....	28
<b>Figura 2.3</b> - Esquema das reações catódicas e anódicas que ocorrem no eletrodo polarográfico .....	29
<b>Figura 2.4</b> - Esquema do reator catalítico para oxidação da água e suas respectivas partes .....	29
<b>Figura 2.5</b> - Esquema da célula de eletrodo DW1/AD acoplado com o reator catalítico para oxidação da água .....	29
<b>Figura 2.6</b> - Eletrodo suporte para pasta de carbono .....	30

<b>Figura 2.7</b> - Esquema da célula de eletroquímica para oxidação da água .....	31
<b>Figura 3.1</b> - Espectro FTIR das amostras, $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ em disco de KBr .....	33
<b>Figura 3.2</b> - Espectro FTIR das amostras, $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ em disco de KBr e (B) Calcinadas $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (80, 250, 350, 450, 650, 900°C) .....	34
<b>Figura 3.3</b> - Curvas termogravimétricas das amostras de ferritas em diferentes composições (A) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (B) $\text{CoFeO}_4$ , (C) $\text{FeCo}_{1.5}\text{O}_4$ e (D) $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .....	35
<b>Figura 3.4</b> - Difração $\theta$ - $2\theta$ e os planos paralelos de difração em um cristal .....	37
<b>Figura 3.5</b> - Difrátogramas de raios-X das ferritas de cobalto das amostras: $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	39
<b>Figura 3.6</b> - Variações do parâmetro de rede e da densidade das amostras preparadas em diferentes razões molares $[\text{Co}]/[\text{Fe}]$ .....	40
<b>Figura 3.7</b> - Difrátogramas de raios-X das ferritas de cobalto: amostras de $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ não calcinada e calcinada em (T = 250, 350, 450, 650 e a 900°C) .....	41
<b>Figura 3.8</b> - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ não calcinada .....	43
<b>Figura 3.9</b> - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	44
<b>Figura 3.10</b> - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , calcinada 350°C .....	45
<b>Figura 3.11</b> - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , calcinada 900°C .....	46
<b>Figura 3.12</b> - Espectros de XPS para a amostra $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ não calcinada e calcinada a 650 °C: (A) XPS espectro de alta resolução, (B) Co 2p, (C) Fe 2p, e (D) O 1s .....	47
<b>Figura 3.13</b> - Espectros de XPS para a amostra $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : (A) XPS espectro de alta resolução, (B) Co 2p, (C) Fe 2p, e (D) O 1s .....	51
<b>Figura 3.14</b> - Isoterma de adsorção (símbolo fechado) e dessorção (símbolo aberto) das amostras ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) .....	53
<b>Figura 3.15</b> - Isoterma de adsorção (símbolo fechado) e dessorção (símbolo aberto) das amostras de $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ calcinadas em diferentes temperaturas (250,350,450,650 e 900°C). O inserte apresenta a distribuição do tamanho de poro obtido pela curva de dessorção .....	55
<b>Figura 3.16</b> - Resultado da LSV .....	57
<b>Figura 3.17</b> - Semirreações para a eletrólise da água e um diagrama de energia para a oxidação da água não catalisada (-vermelha) e catalisada (-azul) .....	59

<b>Figura 3.18</b> - Esquema da oxidação da água utilizando nitrato de cério (IV) amoniacal (CAN) e o catalisador $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ como amostra de referência .....	60
<b>Figura 3.19</b> - Imagem da formação de bolhas de gás oxigênio com a amostra $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ e CAN, sendo (A) $t = 0$ s e (B) $t = 30$ s .....	60
<b>Figura 3.20</b> - Curva cinética de produção de oxigênio para os catalisadores $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ e $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , (A) e em suspensão (B) .....	61
<b>Figura 3.21</b> - Curva cinética de produção de oxigênio para a ferrita $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ em função da quantidade do catalisador no estado sólido .....	62
<b>Figura 3.22</b> - Curva cinética de produção de oxigênio para os catalisadores $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ Branco (A), $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Branco (B), CAN Branco (C), $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ e $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (D) .....	63
<b>Figura 3.23</b> - Curva cinética de produção de oxigênio para os catalisadores $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	64
<b>Figura 3.24</b> - Curva cinética de produção de oxigênio em função da temperatura de calcinação da ferrita $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .....	66
<b>Figura 3.25</b> - Curva cinética de produção de oxigênio com injeção sucessiva de CAN para o catalisador $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação das amostras de ferritas pelo método de coprecipitação química .....	23
<b>Tabela 2</b> - Massa das amostras utilizadas na preparação da abertura com água régia .....	24
<b>Tabela 3</b> - Concentrações de cobalto e ferro e razão molar [Co]/[Fe] .....	25
<b>Tabela 4</b> - Diâmetro médio dos cristalitos, seus parâmetros de rede, plano mais intenso e as densidades das amostras obtidas sem aquecimento .....	40
<b>Tabela 5</b> - Diâmetro médio dos cristalitos e seus parâmetros de rede em função da temperatura .....	42
<b>Tabela 6</b> - Energia de ligação (eV) posição dos picos do Co 2p e Fe 2p do espectro de XPS do FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> não calcinada e FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calcinada a 650°C .....	47
<b>Tabela 7</b> - Concentração atômica da superfície (%) e razão atômica dos elementos observado .....	48
<b>Tabela 8</b> - Posição da energia de ligação (eV) dos picos de ajuste dos espectros O 1s XPS e respectiva porcentagem de concentração (%) para FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sintetizado, não calcinado e calcinado a 650°C .....	49
<b>Tabela 9</b> - Energia de ligação (eV) posição dos picos do Co 2p e Fe 2p do espectro de XPS do FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	50
<b>Tabela 10</b> - Energias de ligação (BE) de O 1s (eV) e respectiva porcentagem de concentração (%) das ferritas CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	52
<b>Tabela 11</b> - Concentração atômica das superfícies de Co, Fe, O e a razão relativas das concentrações .....	52
<b>Tabela 12</b> - Área superficial (BET e Langmuir) e tamanhos dos poros das amostras FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>1.5</sub> FeO <sub>4</sub> , CoFeO <sub>4</sub> e CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	54
<b>Tabela 13</b> - Área superficial (BET e Langmuir) e tamanho dos poros das amostras de FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calcinadas (80, 250, 350, 450, 650, 900°C) .....	56
<b>Tabela 14</b> - O potencial On set e o sobrepotencial dos eletrodos preparados em diferentes razões de Co/Fe .....	58
<b>Tabela 15</b> - O potencial On set e o Sobre potencial dos Eletrodos preparados a partir do FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> calcinados em diferentes temperaturas .....	58
<b>Tabela 16</b> - Soluções preparadas dos compostos sintetizados para catálise da água dos compostos calcinados .....	62
<b>Tabela 17</b> - Soluções preparadas dos compostos sintetizados para catálise da água dos compostos não calcinados .....	63

<b>Tabela 18</b> - Área de superfície, tamanho de poro e frequência de <i>turnover</i> TOF para as amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CoFeO}_4$ , $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ , $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ .....	64
<b>Tabela 19</b> - Área de superfície, tamanho de poro e frequência de <i>turnover</i> TOF para as amostras, $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (80, 250, 350, 450, 650, 900°C) .....	65
<b>Tabela 20</b> - Comparação da atividade catalítica e de produção de $\text{O}_2$ com a literatura .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampere
$\Delta$	Varição
<i>a</i>	Parâmetro de rede
Å	Angstrom
AAS	Espectroscopia de Absorção atômica
Ag/AgCl/Cl	Eletrodo prata cloreto de prata
AIE	<i>International Energy Agency</i>
<i>B</i>	Largura a meia altura
BC	Banda de condução
BE	<i>Binding Energy</i> (Energia de Ligação)
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret Joine Holanda
BV	Banda de Valência
CAN	Nitrato de cério (IV) amoniacal (CAN)
Cat	Catalisador
$\text{cm}^{-1}$	Número de onda
$\text{cm}^3$	Centímetro cúbico
CPE	Eletrodo de pasta de carbono
$D_{\text{BET}}$	Tamanho da partícula
$D_{\text{DRX}}$	Diâmetro médio dos dominós cristalinos
$d_{\text{hkl}}$	Distância interplanar
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
$d_x$	Densidade
E	Potencial
$E^\circ$	Potencial de redução padrão
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho médio com transformada de Fourier
g	gramas
$G^\circ$	Energia Livre de Gibbs
h	Hora
HER	Reação de Evolução de hidrogênio

hol.	Índices de Miller
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
L	Litro
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i>
M	Massa molar
m	Microm
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
mg	Miligramas
min	Minutos
mol/L	Mol por litro
mV s <sup>-1</sup>	Milivolts por segundos
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro
nm	Nanômetro
°C	Grau Celsius
OCDE	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
OEC	Centro de Evolução de Oxigênio
OER	Reação de Evolução do Oxigênio
<i>Oh</i>	Orbital octaédrico
PBS	Tampão de Fosfato Salino
PGSTAT	Potenciostato Galvanostato
<i>P<sub>s</sub></i>	Diâmetro do poro
PSI	Fotossistema I
PSII	Fotossistema II
Pt	Platina
PWh	Peta watt hora
r	Densidade teórica
S	Segundos
S <sub>BET</sub>	Área superficial
SCF@CPE	Eletrodo Modificado de Pasta de carbono
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
t	Tempo
<i>Td</i>	Orbital tetraédrico

TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TG	Análises termogravimétrica
TOF	Frequência de turnover
TON	Número de turnover
u.a	Unidades Arbitrárias
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta e Visível
V	Volts
VESTA	<i>Visualisation of Electronic and Structural Analysis</i>
WOC	<i>Water Oxidation Center</i>
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X
$\theta$	Ângulo de Bragg
$\lambda$	Comprimento de onda

## RESUMO

A natureza converte a energia solar em energia química de forma eficiente através da fotossíntese. Essa apresenta uma solução viável para a crise energética mundial, pois utiliza catalisadores altamente eficientes para essa conversão. Dessa forma, é possível sintetizar catalisadores que desempenhem a mesma função da fotossíntese para divisão oxidativa da água. Neste trabalho, quatro catalisadores à base de ferritas de cobalto foram sintetizados pelo método de coprecipitação química modificado e caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção atômica (AAS), técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), espectroscopia de infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG/DTA) e análise de eletroquímica. As análises referentes área superficial ( $S_{BET}$ ) e à porosidade das partículas foram relacionados pela isoterma de Langmuir. As amostras apresentaram área superficial de 21 a 148  $m^2/g$  e tamanho de poros variando de 2,6 a 22 nm. Os difratogramas das amostras foram indexados como sendo a ferrita ( $CoFe_2O_4$  e  $FeCo_2O_4$ ). A amostra com maior teor de cobalto apresentou picos (511) e (440) referente ao óxido  $Co_3O_4$ . O tamanho dos cristalitos variaram de 9 a 55 nm para todas as amostras sintetizadas. Os dados de IV mostraram bandas características das ferritas  $FeCo_2O_4$  na faixa de 500 a 900  $cm^{-1}$ . A banda em 650  $cm^{-1}$  foi atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos, que correspondem às ligações M-O ( $M = Co^{2+}$ ), e a banda em 518  $cm^{-1}$  foi atribuída às vibrações dos sítios octaédricos, correspondentes às ligações M-O ( $M = Fe^{3+}$  ou  $Co^{3+}$ ). As ferritas de cobalto e ferro, em diferentes proporções de íons  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$ , foram testadas cataliticamente para oxidação da água. Os resultados obtidos através de ensaios químicos e com o eletrodo do tipo Clark mostraram que a ferrita com razão molar  $[Co]/[Fe] = 2,0$  é a que possui o maior número de *turnover* (TON= 346) e a frequência de *turnover* (TOF=7,4  $s^{-1}$ ). Este material foi aquecido em diferentes temperaturas para estudo da morfologia estrutural. Foi observado que o aquecimento tornou os materiais mais cristalinos e menos ativos para oxidação da água.

Key-words: 1. Espinélio. 2. ferrita. 3. Eletrólise da água. 4. Catalisador da oxidação da água (WOC). 5. Centro de evolução de oxigênio (OER).



## ABSTRACT

Nature efficiently converts solar energy into chemical energy through photosynthesis. Photosynthesis presents a viable solution to the global energy crisis, as it utilizes highly efficient catalysts for this conversion. In this way, it is possible to synthesize catalysts that perform the same function as those in photosynthesis for the oxidative splitting of water. In this work, four cobalt ferrite-based catalysts were synthesized by the modified chemical coprecipitation method and characterized by the following techniques: atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TG/DTA), and electrochemical analysis. Analyses regarding the  $S_{\text{BET}}$  surface area and particle porosity were related using the Langmuir isotherm. The samples exhibited a surface area ranging from 21 to 148  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  and pore sizes varying from 2.6 to 22 nm. The diffractograms of the samples were indexed as the ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ). The sample with the highest cobalt content showed (511) and (440) peaks corresponding to the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxide. The crystallite size ranged from 9 to 55 nm for all synthesized samples. The IR data showed characteristic bands of  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  ferrites in the range of 500 to 900  $\text{cm}^{-1}$ . The band at 650  $\text{cm}^{-1}$  was attributed to the vibrations of the tetrahedral sites, corresponding to the MO bonds ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ), and the band at 518  $\text{cm}^{-1}$  was attributed to the vibrations of the octahedral sites, corresponding to the MO bonds ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Co}^{3+}$ ). The cobalt and iron ferrites, with different  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ion ratios, were catalytically tested for water oxidation. The results obtained through chemical assays and with the Clark-type electrode showed that the ferrite with a molar ratio of  $[\text{Co}] / [\text{Fe}] = 2.0$  has the highest turnover number ( $\text{TOF} = 346$ ) and turnover frequency ( $\text{TOF} = 7.4 \text{ s}^{-1}$ ). This material was heated at different temperatures to study its structural morphology. It was observed that the heating made the materials more crystalline and less active for water oxidation.

**Key-words:** 1. spinel. 2. ferrite. 3. water splitting. 4. water oxidation catalysis (WOC). 5. oxygen evolution reaction (OER).

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

## 1.1 Introdução

### 1.1.1 Energia: Contexto Histórico

Desde a pré-história, com o surgimento das sociedades primitivas, a principal fonte tecnológica era o domínio do fogo. Muitas tribos dominavam e manipulavam o fogo, de forma que ele pudesse ser usado para o aquecimento e obtenção de energia. Porém, outras tribos não possuíam essas habilidades de manipulação, que era de fundamental importância para a sobrevivência da espécie humana. Ao longo dos séculos, as sociedades vêm buscando e manipulando as várias formas de energia. O fogo foi o marco inicial para diversas tribos espalhadas pelo continente europeu, australiano, dentre outros.

A obtenção de energia sempre desempenhou um papel fundamental para o bem-estar das pessoas e o desenvolvimento das atividades econômicas. Na Pré-História, o ser humano percebeu sua limitação física na execução de várias tarefas e buscou, dessa forma, utilizar fontes de energia para facilitar o trabalho e aumentar seu conforto no dia a dia. Entre os séculos XV e XVIII, os primeiros combustíveis utilizados foi a lenha. Com o uso da lenha, as primeiras sociedades a empregavam obtenção de calor e para cozinhar os alimentos, além de utilizarem a energia muscular de animais para arar a terra e para o transporte. Devido a esse uso intenso, a Europa medieval enfrentou uma forte escassez de madeira, provocada pelo consumo desenfreado e pelo aparecimento de várias cidades (BP Energy Outlook, 2018; REN21, 2019; IEA, 2020).

No início do século XVI, com a expansão marítima comercial, a energia dos ventos movimentou as caravelas e possibilitou a expansão marítima, promovendo a ocupação da América pelos europeus e um maior intercâmbio de pessoas e mercadorias entre os continentes, com todas as consequências positivas e negativas decorrentes. À medida que os progressos tecnológicos avançavam, a utilização de novas fontes energéticas propiciava aos trabalhadores uma maior eficiência. Com a primeira fase da Revolução Industrial, marcada pelo uso das máquinas a vapor, o transporte de mercadorias e pessoas passaram a se basear de forma crescente no uso dessas máquinas. A energia humana e animal no trabalho se tornou menos exigente e menos necessária, sendo substituídas gradualmente por máquinas.

Atualmente, a sociedade utiliza cada vez mais energia para a indústria, a agricultura, os serviços, o comércio, os transportes e o consumo doméstico. Nos países desenvolvidos, o consumo de energia é maior do que nos países emergentes e nos subdesenvolvidos, pois eles apresentam uma maior industrialização, infraestrutura mais desenvolvida, bem como uma população com maior poder aquisitivo (Connor, 2017; Energy Information Administration, 2020).

Além disso, a maioria dos países desenvolvidos se localiza em latitudes elevadas. As temperaturas, durante grande parte do ano, são muito baixas, o que aumenta o consumo de sistemas

de aquecimento doméstico e comercial. Atualmente, há uma diversidade de fontes de energia, classificadas como: renováveis (que continuam disponíveis após utilizadas) e não-renováveis (que são limitadas e se esgotam). Os combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural), assim chamados por se originarem de restos de animais e plantas soterrados com os sólidos que formam as rochas sedimentares, são as principais fontes de energia utilizadas no mundo hoje e são classificadas como não renováveis. Já o sol, as hidrelétricas, as ondas, as marés, as eólicas e as biomassas são energias classificadas com renováveis (Connor, 2017; Energy Information Administration, 2020).

### **1.1.2 Energia: Contexto Atual**

Com o constante aumento na demanda por energia, é necessária uma maior produção e a descoberta de mais fontes de energia que sejam mais limpas e mais eficientes. Atualmente, 80% das nossas necessidades básicas são atendidas pelo consumo de combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo. A figura 1.1 mostra a participação das matrizes energéticas (renováveis e não renováveis) no consumo mundial de energia. O uso excessivo dos recursos naturais, como petróleo e carvão, tem causado efeitos ambientais adversos e significativos. O esgotamento das fontes de combustíveis fósseis e seus efeitos adversos no meio ambiente têm estimulado a busca por fontes renováveis de energia (Connor, 2017; BP Energy Outlook, 2018; Energy Information Administration, 2020).

No entanto, hoje, as fontes de energia limpas e não convencionais – como solar, eólica, de ondas, energia geotérmica, termonuclear e hidrelétrica – não podem contribuir de maneira significativa para as necessidades de energia do mundo atual. Segundo o Relatório Anual da Agência Internacional de Energia (AIE) de 2020, apenas 20% da energia global é proveniente de fontes renováveis. Um dos fatores desse percentual ser baixo é o alto custo, o estado da arte e a disponibilidade de materiais acessíveis e de baixo custo. Assim, a atual crise energética apresenta grandes desafios, e fontes alternativas de energia que devem ser buscadas para garantir o desenvolvimento sustentável e reduzir o nosso consumo de energia de fontes não renováveis.



**Figura 1.1** - Energias Renováveis A e Não Renováveis B (2019).

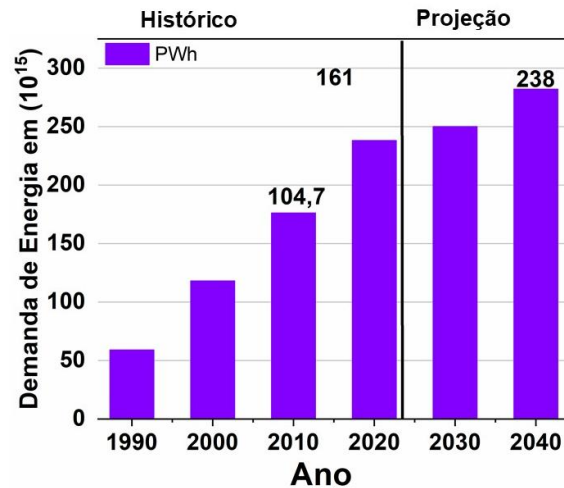
Fonte: IEA, 2020.

O Brasil é uma referência na comunidade internacional em relação à utilização de fontes de energia renováveis. Em 2016, 43,5% da matriz energética brasileira era composta de fontes de energia renováveis e 56,5 % por não renováveis. A média mundial, por outro lado, era de 14,2% de fontes renováveis e 85,8 % de não renováveis. Já os países da OCDE possuíam uma média de 9,5% de energia renovável e 90,5% de não renováveis. A figura 1.1 apresenta os dados dos percentuais da participação da matriz energéticas no Brasil, no mundo e nos países da OCDE.

A matriz energética brasileira é uma das mais diversificada do mundo, utilizando-se de energia proveniente da biomassa (bagaço de cana, laranja, eucalipto e outras plantas), do etanol, das ondas do mar, da luz do sol, dos ventos e dos rios (hidrelétricas). É um cenário favorável para futuras inovações.

Até 2030, o Brasil assumiu o compromisso de aumentar em até 23% a participação de fontes de energia renováveis em nossa matriz energética. De acordo com a IEA, estão previstos investimentos da ordem de R\$210 bilhões somente em energia solar e eólica.

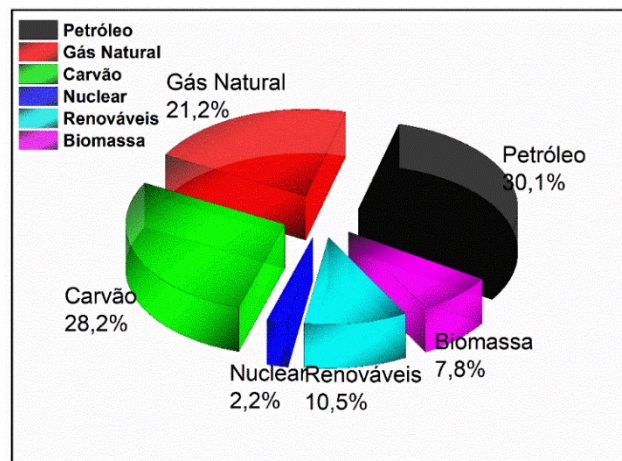
De acordo com o relatório da IEA de 2020, o consumo mundial de energia comercializada expandiu-se de 104,7 PWh em 2012 para 161,0 PWh em 2016 – um aumento de 54% no período. Projeta-se para 2040 um consumo próximo a 238 PWh, o que representa um aumento de 47,82 % de 2016 para 2040 (figura 1.2).



**Figura 1.2** - Consumo de energia mundial entre 1990-2040 (PWatt-hora = 1015 Watt-hora).

Fonte: Adaptado de REN21 (2019) e EIA (2020).

Quase toda essa energia (cerca de 79,50% da energia global) provém da queima de combustíveis fósseis, que, juntamente com a energia nuclear (uma fonte de energia não renovável), fornece 81,70% dos recursos energéticos do mundo. Coletivamente, a energia renovável (solar, eólica, geotérmica, hidrelétrica, bioenergia e a energia das marés) fornece apenas cerca de 18,30% das necessidades energéticas do mundo (figura 1.3).



**Figura 1.3** - Fontes de energia utilizada no consumo diário no mundo.

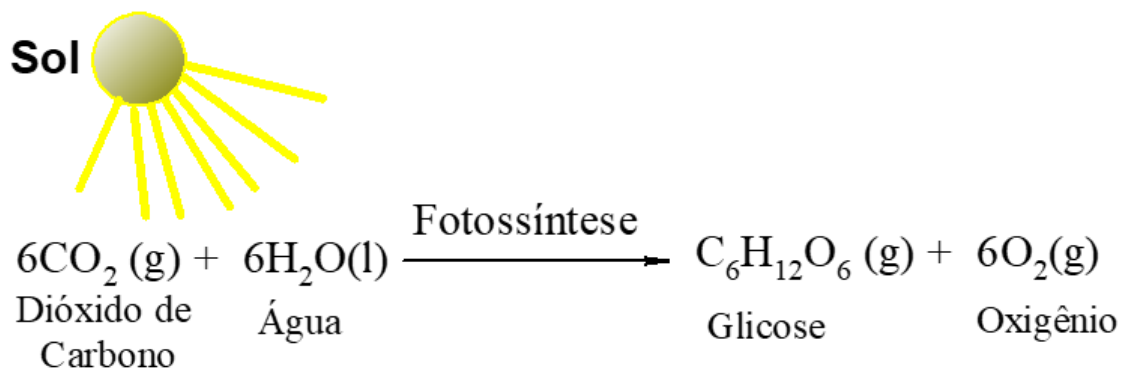
Fonte: Adaptado de EIA (2020).

Embora uma única fonte não satisfaça todas as necessidades de energia estimadas, o uso da energia solar tem-se projetado como uma das grandes esperanças do setor. Com 1.070.000 PWh de energia solar atingindo a superfície da Terra anualmente (ca.  $5,1 \times 10^8 \text{ km}^2$ ), o sol é, de longe, a fonte de energia limpa mais abundante, o que torna possível, entre outras coisas, a fotossíntese

(Connor, 2017; REN21, 2019).

### 1.1.3 Fotossíntese Natural

A natureza resolve seu problema de energia convertendo uma pequena parte da energia solar em energia química, por meio da fotossíntese. Entretanto, as plantas aproveitam apenas uma fração da radiação eletromagnética para realizar esse processo. Em todo o espectro eletromagnético, a região do visível corresponde a apenas 5% do total.

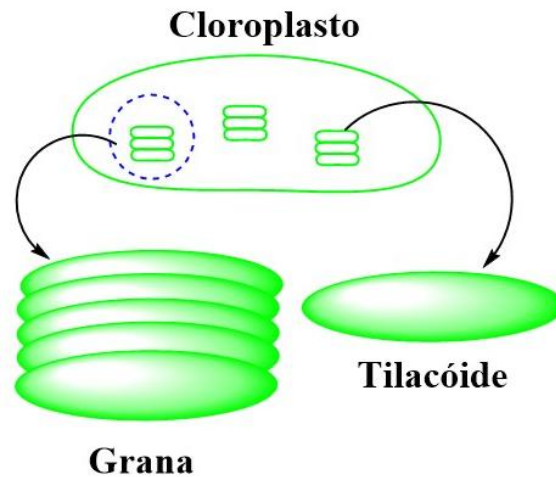


**Figura 1.4** - Esquema da fotossíntese natural.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

As folhas das plantas absorvem a luz de cor azul e vermelho do espectro visível, não utilizando, porém, as demais para o processo de fotossíntese.

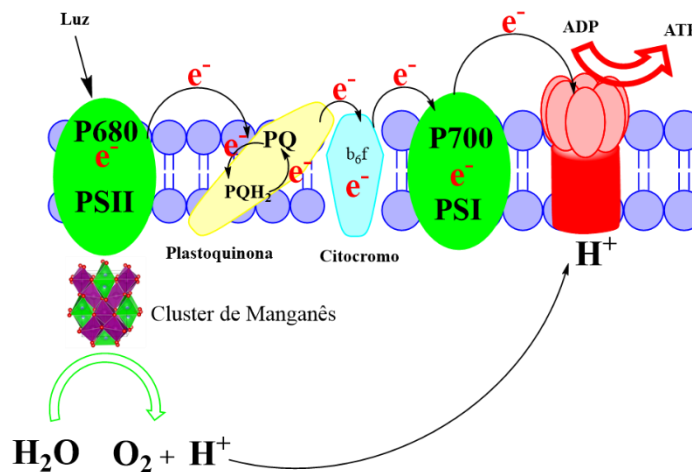
A fotossíntese pode ser organizada em duas etapas principais: a primeira é a oxidação da água em dióxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) e íons  $\text{H}^+$ , bem como a síntese de ATP; a segunda é a redução do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em açúcares no Ciclo de Calvin, conhecido também como Ciclo das Pentoses. As plantas possuem estruturas altamente especializadas para converter a luz solar em energia química, dentro dos cloroplastos, especificamente nos tilacóides Figura 1.5 (David *et al.*, 2018).



**Figura 1.5** - Representação esquemática do Cloroplasto, Grana e Tilacóide.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

O processo fotossintético se desenvolve no tilacóide, com ajuda de enzimas especializadas em converter a luz solar em elétrons livres para oxidação da molécula de água em íons  $H^+$  e gás  $O_2$ . Essa etapa ocorre no Fotossistema II (PS II) (figura 1.6).

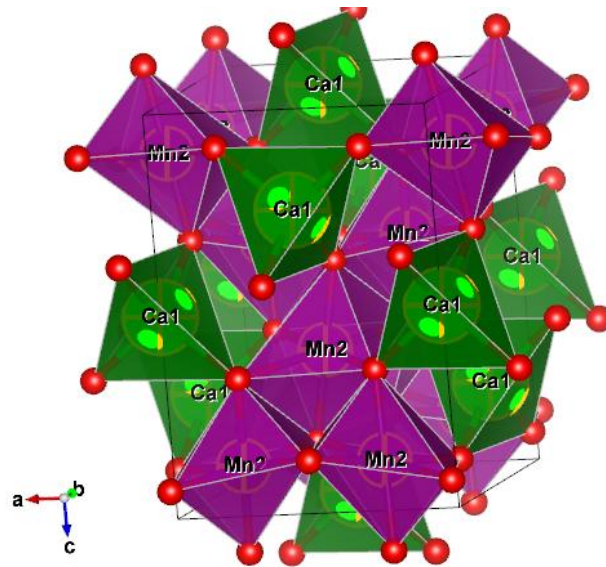


**Figura 1.6** - Esquema representativo da divisão da água em  $O_2$  e íons  $H^+$  e síntese de ATP dentro do Tilacóide nos PSII e PSI.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

Dentro do PSII, existem catalisadores biológicos com estruturas químicas específicas, como o *cluster* de manganês ( $CaMn_4O_5$ ) (figura 1.7). Este *cluster* diminui a barreira energética necessária para converter as moléculas de água em íons  $H^+$  e  $O_2$ , em um processo que envolve quatro elétrons.

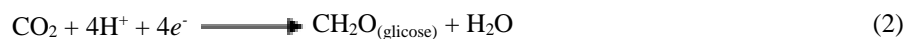
Os elétrons e os íons  $H^+$  gerados no PSII são, em seguida, carregados. Os íons  $H^+$  (prótons) contribuem para o gradiente que impulsiona a síntese de ATP, enquanto os elétrons são transferidos ao Fotossistema I (PSI) para a redução do  $NADP^+$ . Os produtos energéticos finais (ATP e NADPH) são utilizados no Ciclo de Calvin, onde o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) será reduzido para a formação de biomassa  $(CH_2O)_n$  (figura 1.4) (David *et al.*, 2018).

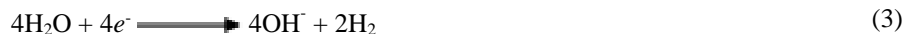


**Figura 1.7** - Estrutura do cluster de manganês mostrando a localização dos constituintes Ca1 nos sítios tetraédrico e  $Mn^{2+}$  nos sítios octaédricos.

Fonte: própria, gerada pelo *software* VESTA.

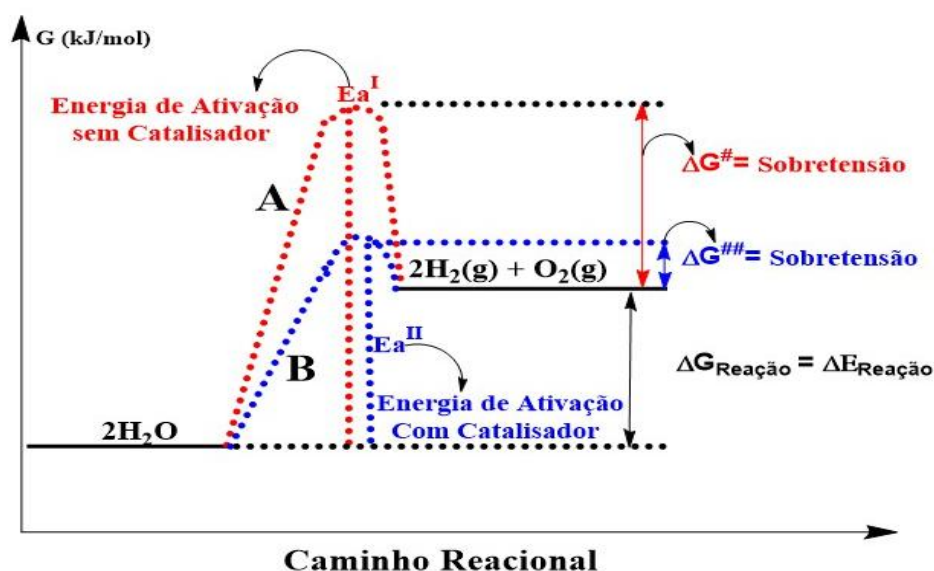
A fotossíntese é um processo bastante eficiente na conversão de energia solar em energia química, mas é também um processo que requer energia para acontecer e envolve alguns fenômenos importantes, como a foto-oxidação da água (ou fotólise da água) para produzir oxigênio molecular (Eq. 1) e a formação de glicose através da redução de  $CO_2$  (Eq. 2). Tanto o processo da equação 1 quanto o da equação 2 ocorrem com energia de Gibbs desfavorável, o que requer o uso de catalisadores eficientes para diminuição da barreira de energia, como pode ser observado na figura 1.8 (David *et al.*, 2018).





### 1.1.4 Fotossíntese Artificial

A captura da energia solar (Eq. 1) e a geração de hidrogênio como combustível (Eq. 3), por meios da divisão da água, têm sido conceituadas por muitos cientistas como fotossíntese artificial, usando a fotossíntese natural como fonte de inspiração (David *et al.*, 2018). A divisão da água é termodinamicamente desfavorável,  $\Delta G = +237,13 \text{ kJ/mol}$  (figura 1.8) caminho A (Eisenberg, 2009), o que dificulta esse processo, pois a energia de ativação torna o processo muito lento para ocorrer com taxas apreciáveis. Assim, o uso de catalisadores que reduzam drasticamente a energia de ativação tem sido a saída para tornar o processo de produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  economicamente viável (figura 1.8), caminho B (Eisenberg, 2009; Lide, 2015; Meyer *et al.*, 2017).



**Figura 1.8** - Diagrama de energia para reação de divisão da água.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

A divisão da água compreende duas etapas: I. oxidação da água (Eq. 1) com produção de  $\text{O}_2$  molecular, também conhecida por OER (Reação de Formação de Oxigênio – *Oxygen Evolution Reaction*); e, II. a redução da água (Eq. 3), onde os elétrons gerados são usados para produzir  $\text{H}_2$  molecular, conhecida por HER (Reação de Formação de Hidrogênio – *Hydrogen Evolution Reaction*).

“Embora os requisitos termodinâmicos e cinéticos para um catalisador produzir hidrogênio ao dividir a água com a luz solar sejam poucos, a produção de oxigênio gasoso é consideravelmente mais complexa, devido ser um processo multietapas e multieletrônico”, o que exige catalisadores

redox de elevada eficiência (Lee *et al.*, 2012). “Os catalisadores mais eficazes são baseados em metais raros e preciosos, como platina, rutênio (RuO<sub>2</sub>) e irídio (IrO<sub>2</sub>), contudo para tornar o processo útil em qualquer escala, são necessários catalisadores robustos (estáveis, não tóxico, duráveis e ambientalmente amigável) e mais baratos” (Cherevko *et al.*, 2016). Dessa forma, a busca de catalisadores homogêneos ou heterogêneos simples e robustos que, juntamente com fotossensibilizadores, gerem sistemas fotocatalíticos para oxidação da água, é considerado o maior desafio nesta área.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos à base de óxidos de metais da primeira série de transição tem revelado sistemas com boa atividade e elevada durabilidade para a OER (O’Neil; Navrotsky, 1984). Nos últimos anos, os óxidos amorfos de metal da primeira série também demonstraram excelente atividade catalítica para OER, superior à de seus similares cristalinos, inclusive quando integrados a eletrodos fotoativos (Yang *et al.*, 2014). Cálculos teóricos de DFT (*Density Functional Theory*), para alguns óxidos de metais de transição, mostram que a baixa cristalinidade provoca distorção na estrutura da superfície dos óxidos, reduzindo a energia de ativação da OER (Karazhanov *et al.*, 2009).

### 1.1.5 Revisão Bibliográfica

#### 1.1.5.1 Catalisadores Homogêneos de Oxidação Fotocatalítica da Água

Os catalisadores homogêneos fazem parte de uma classe de substâncias que tem recebido muita atenção na última década, principalmente os de oxidação fotocatalítica da água. Além de serem mais eficientes do que os catalisadores heterogêneos, como os óxidos metálicos, muitos foram construídos à base de rutênio, rênio e irídio, que são metais pouco abundantes. Muitos trabalhos têm relatado que esses catalisadores são utilizados, em sua maioria, como fotossensibilizadores (Huang *et al.*, 2016; Meyer *et al.*, 2017), utilizando o sal Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> como aceitador eletrônico de sacrifício.

Muitos complexos de manganês, cobalto, níquel, cobre, rutênio, rênio e irídio foram sintetizados na última década para serem utilizados como catalisadores e fotocatalisadores com elevada frequência de *turnover* (TOF) e elevado número de *turnover* (TON) (Meyer *et al.*, 2017). Existem diversas propostas de catalisadores homogêneos que envolvem compostos de coordenação que possam permitir condições mais brandas, baratas e ambientalmente amigáveis. Como exemplo, pode-se citar os complexos triamidomolibdênio (III) e triamidonióbio (III), que permitem a conversão de nitrogênio em amônia (utilizada em fertilizantes e explosivos), ou os diversos complexos monos e bimetálicos de rutênio-oxo, que atuam na quebra da água a H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (utilizado como combustível limpo) (Huang *et al.*, 2016).

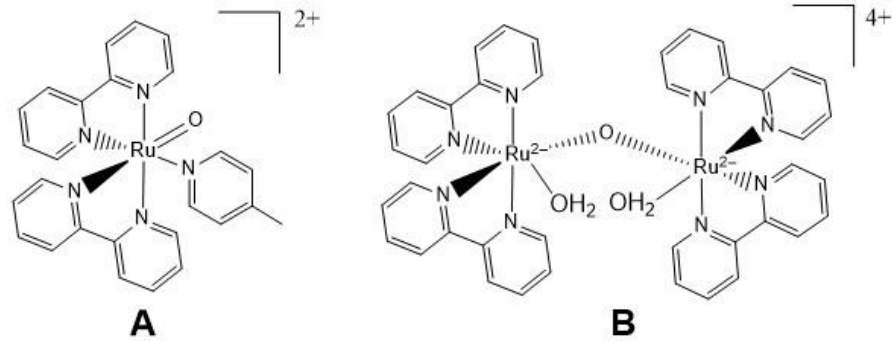
Muitos catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido sintetizados para as reações de separação da água em hidrogênio e oxigênio molecular. Compostos moleculares homogêneos, montagens de nanobiocatalisadores e compostos heterogêneos foram desenvolvidos para melhorar a oxidação da água no sistema de fotossíntese artificial (Eisenberg, 2009; Connor, 2017). Os catalisadores homogêneos e heterogêneos têm suas próprias vantagens e desvantagens com base em sua estabilidade, robustez e clareza do mecanismo de oxidação da água.

Os catalisadores homogêneos oferecem uma melhor compreensão e elucidação dos mecanismos catalíticos, além de fornecer meios de identificar os intermediários envolvidos na via mecanística; no entanto, o grande problema geralmente é a baixa estabilidade. Na fotossíntese natural, no centro de oxidação da água (WOC) e no centro de evolução de oxigênio (OEC) do PSII é um catalisador bio-homogêneo à base de manganês, que é muito eficiente no fornecimento de quatro elétrons e remoção de quatro prótons do centro catalítico. O grande desafio atual é sintetizar um catalisador homogêneo estável e robusto (Kanan; Nocera, 2008; Liu *et al.*, 2014).

Meyer e seus colaboradores têm desenvolvido catalisadores do WOC baseados em rutênio dinuclear e molecular conhecido como dímero azul, um complexo de rutênio  $[(bpy)_2(H_2O)RuORu(H_2OCady)-(bpy)_2]^{4+}$  (Figura 1.9 B) que na presença de excesso  $((NH_4)_2[Ce^{IV}(NO_3)_6])$  (nitrito de cério e amônio: CAN) possui números de rotatividade (TON) de 13,2 para oxidação da água (Kanan; Nocera, 2008; Liu *et al.*, 2014; Meyer *et al.*, 2017).

Meyer e seus colaboradores também estudaram a via mecanística de evolução do oxigênio e propuseram que uma espécie de óxido de  $Ru^{VI} = O$  no estado de oxidação mais alto seja atacada por moléculas de água, produzindo uma espécie intermediário de hidroperóxido, que é oxidada intermolecularmente pelo  $cis-[Ru(bpy)_2(py)(OH_2)]^{2+}$   $Ru^V = O$  para liberar oxigênio molecular (Serpone *et al.*, 1984). Vários complexos de Ru coordenados por aminas em solução aquosa homogênea também foram estudados, como  $[(NH_3)_5Ru^{III}(-O) Ru^{IV}(NH_3)_4((-O) Ru^{III}(NH_3)_5)]^{6+}$  utilizando o CAN como agente oxidante de sacrifício, com número de ciclos de 7535 (Meyer *et al.*, 2017).

Os primeiros complexos mononucleares de Ru “2,6-bisnaftidil-4-terc-butilpiridina” também foram relatados para oxidação fotocatalítica da água com número de rotatividade 58036. O grande problema dos ligantes orgânicos é que eles tendem a participar da reação de oxidação da água, o que facilita a degradação do catalisador, diminuindo assim o número de ciclos, uma vez que a durabilidade do catalisador está associada ao TON.



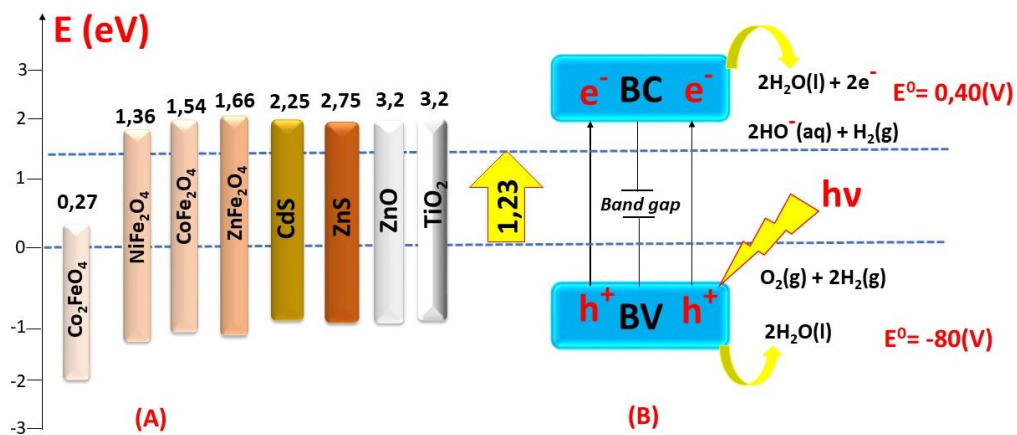
**Figura 1.9** - Catalisador homogêneo de mono Rutênio (A) e catalisador homogêneo de di Rutênio dímero azul (B).

Fonte: Meyer *et al.* (2017).

### 1.1.5.2 Catalisadores Heterogêneo de Oxidação Fotocatalítica da Água

Existem muitos materiais semicondutores que podem ser utilizados como um fotocatalisador heterogêneo. Semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (Akhter *et al.*, 2011; Joya *et al.*, 2013),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (Shannon, 1976; Zhao *et al.*, 2008) são adequados para iniciar um processo fotocatalítico heterogêneo.

Os fotocatalisadores ideais devem apresentar algumas características essenciais para a realização da fotocatalise heterogênea, tais como: estabilidade química, fotoatividade sustentada, caráter inofensivos, baixo custo, alto poder de reação com uma grande variedade de substratos, alta adaptabilidade a vários ambientes, boa adsorção no espectro solar e inércia química (Cherevko *et al.*, 2016) Na Figura 1.10 mostra um esquema de alguns semicondutores e seus respectivos *band gaps*, indicando os materiais ideais para oxidação da água e a redução do hidrogênio.



**Figura 1.10** - Esquema de alguns semicondutores comuns (A) e diagrama de energia de uma PECs baseadas em semicondutores nanoestruturados (B).

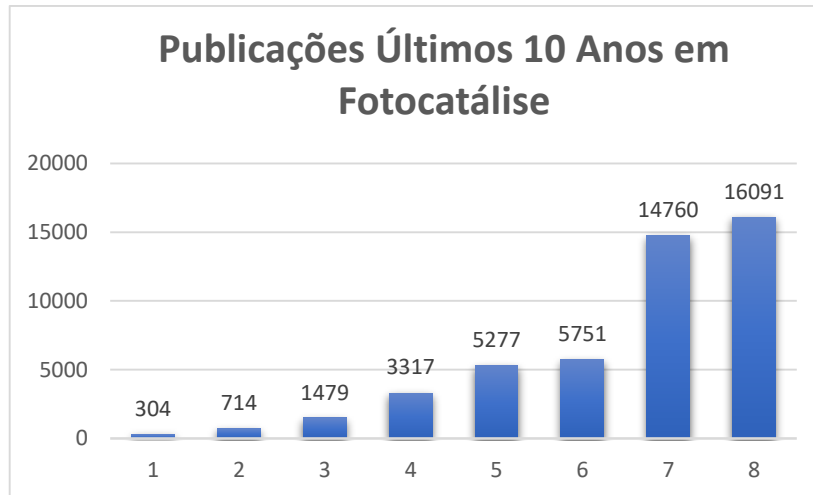
Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor do tipo *n*, tem sido amplamente utilizado e reconhecido como um bom fotocatalisador, pois apresenta as características necessárias para oxidação da água. Como a água é transparente à luz visível, ela não pode ser decomposta em hidrogênio e oxigênio molecular diretamente, mas apenas por radiação com comprimentos de onda menores que 190 nm (Fujishima; Honda, 1972).

Para que ocorra a decomposição eletroquímica da água, é necessário aplicar uma diferença de potencial superior a 1,23 V entre os eletrodos, sendo um onde ocorrem os processos anódicos, e o outro, as reações catódicas. Essa diferença de potencial é equivalente à energia da radiação com um comprimento de onda de aproximadamente 1000 nm. Portanto, se a energia da luz é usada efetivamente em um sistema eletroquímico, deve ser possível decompor a água com luz visível (Fujishima; Honda, 1972; Fujishima *et al.*, 1972).

A eficiência da fotoclivagem da água utilizando a luz solar é determinada pelo *band gap* e pela estrutura das bandas de valência (BV) e de condução (BC) (figura 1.11B) (Hisatomi *et al.*, 2014; Gan *et al.*, 2014). Uma produção eficiente de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , usando semicondutores na região do visível, ocorre quando o potencial da BC for mais negativo que o da redução da água e o da BV for mais positivo que o de oxidação da água. Com esse perfil, existem vários semicondutores (figura 1.10 A.) que promovem a fotocatalise de oxidação da água, porém com baixa eficiência quântica, devido a foto excitação no ultravioleta. Para contornar essa e outras dificuldades, têm sido incorporados aos sistemas co-catalisadores e/ou reagentes de sacrifício, o que torna o custo dos dispositivos mais elevado e dificulta futuras aplicações tecnológicas (Huang *et al.*, 2013).

Com a publicação dos trabalhos de Fujishima e Honda sobre a produção de  $\text{H}_2$  (*water oxidation* em 1972) via fotocatalise heterogênea, e dos trabalhos de Serpone e Gratzel sobre o aumento da atividade fotocatalítica dos materiais heteroestruturados (1984), foram publicados vários estudos sobre a aplicação de heteroestruturas em fotocatalise nos últimos anos (Fujishima; Honda, 1972; Fujishima *et al.*, 1972; Serpone *et al.*, 1984). A figura 1.11 mostra a evolução das publicações e a importância na área fotocatalítica, conforme extraído da base de dados *Web of Science* durante os últimos 10 anos. A busca realizada utilizou os termos: catalisadores (*catalysts*), fotocatalítico (*photocatalytic*) e oxidação da água (*water oxidation*). Observa-se um aumento progressivo do número de publicações relacionadas ao termo “fotocatálise” em relação aos trabalhos que envolvem processos fotocatalíticos ativados no visível.



**Figura 1.11** - Evolução das publicações entre os anos de 2010 e 2020.

Fonte: extraído do *Web of Science*.

A figura 1.12 mostra a evolução das publicações na área de heterojunção, extraída também da base de dados *Web of Science* durante os últimos 10 anos. A busca foi realizada usando os termos: heterojunção (*heterojunction*), fotocatalítico (*photocatalytic*) e visível (*visible*). Nessa figura, observa-se um aumento progressivo do número de publicações relacionadas ao termo “heterojunção” que, em conjunto com os trabalhos envolvendo processos fotocatalíticos ativados no visível, tem se tornado um dos temas mais abordados na área da divisão oxidativa da água.



**Figura 1.12** - Evolução no número das publicações entre os anos de 2010 e 2020.

Fonte: extraído do *Web of Science*.

A divisão da água em hidrogênio e oxigênio molecular é uma etapa essencial na produção de combustíveis baseados em baixo teor de carbono e ambientalmente amigáveis (equação 3). No

entanto, a implementação de um sistema catalítico estável, eficiente e oxidativo para a divisão da água, que opere em alta frequência de *turnover* (TOF) e um alto número de *turnover* (TON), com baixa barreira de ativação, baixo *overpotencial* e alta densidade de corrente, é um obstáculo que deve ser superado nos próximos anos.

Nesta busca, a oxidação da água (ou reação de evolução do oxigênio, OER) em torno de pH neutro, catalisada por materiais de baixo custo como os óxidos baseados nos metais de transição da primeira fila e comercialmente abundantes na Terra, tem atraído grande interesse. Contudo, catalisadores de óxido à base de cobalto amorfo (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) têm sido extensivamente investigados em relação à síntese (Gonçalves *et al.*, 2017), à estrutura atômica (Fukuzumi *et al.*, 2013) e às propriedades eletrocínéticas (Maciel, 2016), conforme relatados em outros trabalhos.

Por outro lado, foi demonstrado que, para o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o material do óxido *bulk* promove a catálise e a fotocatálise (Hamdani *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2013) Visando o desenvolvimento de catalisadores planejados e aprimorados, uma das questões básicas que aguardam solução é o papel da área superficial na catálise *versus* o volume interno do material em estado sólido. A oxidação da água por catalisadores heterogêneos através de cristalitos de dimensões micro ou nanométricas nas superfícies dos eletrodos é discutida principalmente em termos da composição elementar e da sua estrutura atômica na superfície dos cristalitos do material cristalino (De Koninck *et al.*, 2006; Hamdani *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2017).

### 1.1.5.3 Eletrocatalisadores Nanoestruturados de M<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> e M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

A eletroquímica pode oferecer energia mais limpa e proteção ambiental através de fontes de energia não poluentes (Trasatti, 1991; Rani *et al.*, 2020). A Reação de Evolução do Oxigênio (OER) tem grande importância nos dispositivos de eletrossíntese, conversão de energia e armazenamento de energia. No entanto, a OER é altamente irreversível em eletrólitos aquosos e causa substancial perda de energia na célula eletroquímica.



Enquanto o hidrogênio é visto por muitos como o portador de energia do futuro e pode ser produzido por eletrólise da água, sua produção de hidrogênio a partir da água permanece cara e ineficiente, usando metais que não são do grupo da platina. Isso está relacionado à alta separação eletrolítica da água, que tem recebido grande atenção devido à sua ampla gama de aplicações na

indústria, como em dispositivos de conversão e armazenamento de energia. O excesso de potencial de OER no ânodo é um fator importante que limita a eficiência da eletrólise da água.

Um grande esforço foi dedicado ao projeto de materiais de eletrodo apropriados para atingir o menor potencial possível. Por exemplo, o eletrodo  $\text{RuO}_2$ , um dos catalisadores mais ativos para OER, atingiu um potencial de 0,25V em meio alcalino. Inúmeros electrocatalisadores têm sido propostos para diminuir o potencial anódico da reação de evolução do oxigênio. A preservação da forma e da integridade estrutural do eletrodo tem grande importância em relação a considerações tecnológicas e econômicas. Em 1967, a Beer conseguiu preparar óxidos estáveis e eletroativos de metais do grupo da platina, como Pt, Rh, Ir, Ru e Pd, com óxido de titânio ou óxidos de outros metais, como tântalo, zircônio e nióbio (Lee *et al.*, 2012; Cherevko *et al.*, 2016).

Esses ânodos dimensionalmente estáveis foram registrados sob a marca comercial DSA. A descoberta de ânodos dimensionalmente estáveis (DSA) revolucionou a indústria de cloro. Os ânodos de grafite foram substituídos por ânodos dimensionalmente estáveis e resultaram em aumento da produção de células e menor consumo de energia. Mais tarde, verificou-se que esses eletrodos possuíam atividade para a reação de evolução do oxigênio (Lee *et al.*, 2012; Cherevko *et al.*, 2016).

Muitos óxidos de metais de transição foram investigados como eletrodos do tipo DSA. Entre esses, dióxidos de irídio, rutênio e titânio ( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2 / \text{TiO}_2$ ) são os mais utilizados e os mais eficientes para OER (Lee *et al.*, 2012; Cherevko *et al.*, 2016). Porém, muitos outros óxidos, como espinélios do tipo ferrita e cobaltitas, respectivamente,  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  e  $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (em que  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  ou  $\text{Mn}$ ) (Nikolov *et al.*, 1997; Rani *et al.*, 2020), e perovskitas ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ ) (Shi; Guo, 2012; Ren *et al.*, 2016), foram aplicados com sucesso como revestimentos de ânodo em vários processos eletrolíticos, como reações de evolução de oxigênio e cloro.

Trasatti (1991) revisou o trabalho realizado nos vários óxidos de metais de transição para a reação de evolução do oxigênio e enfatizou que o  $\text{RuO}_2$  e o  $\text{IrO}_2$  são os catalisadores mais ativos em meios ácidos e alcalinos (Lee *et al.*, 2012; Cherevko *et al.*, 2016), mas bastante caros e raros. Devido às considerações de custo, é necessária a substituição de metais nobres e raros por outros óxidos metálicos mais baratos e abundantes. Os óxidos de cobalto do tipo espinélio ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e ( $\text{MCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) surgiram como alternativas mais baratas aos eletrodos de DSA em meios alcalinos e demonstraram interessante atividade electrocatalítica e estabilidade em relação à OER (Marco *et al.*, 2000). A atividade catalítica do óxido de cobalto pode ser aumentada pela substituição parcial dos íons cobalto por outros metais de transição 3d (Sing, 1984; Rosnan *et al.*, 2016).

Uma revisão dos óxidos do tipo espinélio à base de cobalto foi feita por M. Hamdani *et al.* (2010). Entre os cobaltitos de espinélio do tipo  $M\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$  etc.), os cobaltitos substituídos com cobre têm a vantagem de alta estabilidade e atividade catalítica com baixo custo e grande disponibilidade (De Koninck *et al.*, 2006). Sing (1985) relatou uma atividade catalítica melhorada de cobaltitos com a introdução de Cu e Ni (Nikolov *et al.*, 1997). Verificou-se que os cobaltitos substituídos com cobre possuem maior atividade. De Koninck *et al.* (2006) também observou atividade catalítica melhorada com a introdução de cobre na rede de óxido de cobalto (Rani *et al.*, 2020). Resultados semelhantes foram obtidos sobre o efeito do teor de cobre na estrutura da superfície e na composição de  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  descobriram que a proporção de cobre/cobalto na superfície é maior que a do volume (Rosnan *et al.*, 2016).

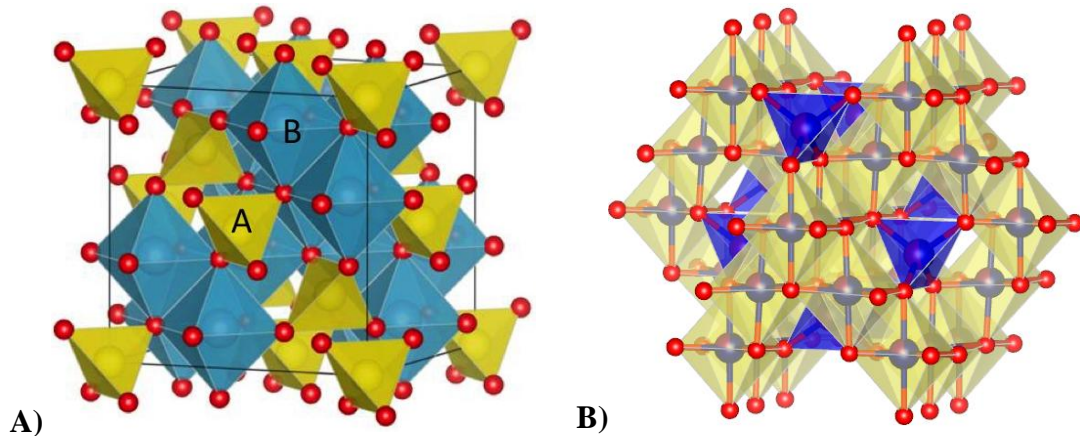
O método de preparação dos óxidos influencia as propriedades físico-químicas e eletroquímicas. Vários métodos têm sido utilizados para preparar cobaltitos de espinélio. Estes incluem: coprecipitação química (Houshiar *et al.*, 2014), combustão (Houshiar *et al.*, 2014), sol-gel (Sajjia *et al.*, 2014), precipitação (Houshiar *et al.*, 2014), sol gel (Sajjia *et al.*, 2014), métodos de oxidação hidrotérmica do gel (Zhao *et al.*, 2008). Obviamente, os parâmetros específicos usados com cada um desses métodos afetarão bastante a morfologia, a composição final, a estrutura e a estabilidade dos materiais; daí a importância de controlar os parâmetros de preparação com cuidado.

Para estudar o efeito da substituição dos cátions em óxidos de cobalto do tipo espinélio  $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , Sing *et al.* (1985) preparou os compostos  $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (onde  $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) pelo método de coprecipitação (Gueye; Guene, 2015). Verificou-se que o óxido de cobalto substituído por cobre ( $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$ ) possui a maior atividade catalítica em comparação com outros cátions de substituição (Sing, 1985; Nikolov *et al.*, 1997). Considerando que  $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (onde  $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) preparado pelo método sol-gel indicou que os cobaltitos substituídos por níquel ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) exibiram uma atividade catalítica mais alta em comparação com outros cobaltito. Zhou *et al.* (2017) preparou cobaltitos como ( $\text{Fe}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ ), que também apresentou uma melhora na atividade catalítica em comparação com outros materiais. Sendo que ( $\text{Mn}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ ) é menos ativos do que ( $\text{Fe}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ ) (Zhou *et al.*, 2017).

#### 1.1.5.4 Os Espinélios

Os espinélios apresentam fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$  e são representados principalmente pelas ferritas ( $M_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) e cobaltitas ( $M_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ), em que M pode ser Fe, Cu, Co, Ni, Cr etc (West, 2014; Gueye; Guene, 2015; Zhou *et al.*, 2017). O elemento A representa um íon de metal bivalente, que ocupa os sítios tetraédricos, enquanto o elemento B representa íons de metal trivalente, que ocupa

os sítios octaédricos (figura 1.13). Nos espinélios em que os sítios B são ocupados pela metade dos sítios ocupados pelos cátions bivalentes e metade pelos trivalentes,  $[B^{3+}] [A_{0,5}^{2+}, B_{0,5}^{3+}]_2O_4$ , eles são denominados de espinélios invertidos. Além disso, muitos metais de transição, como Fe, Co, Cr e Mn (West, 2014), são multivalentes e, desta forma, podem se posicionar nos sítios correspondentes a A ou B.

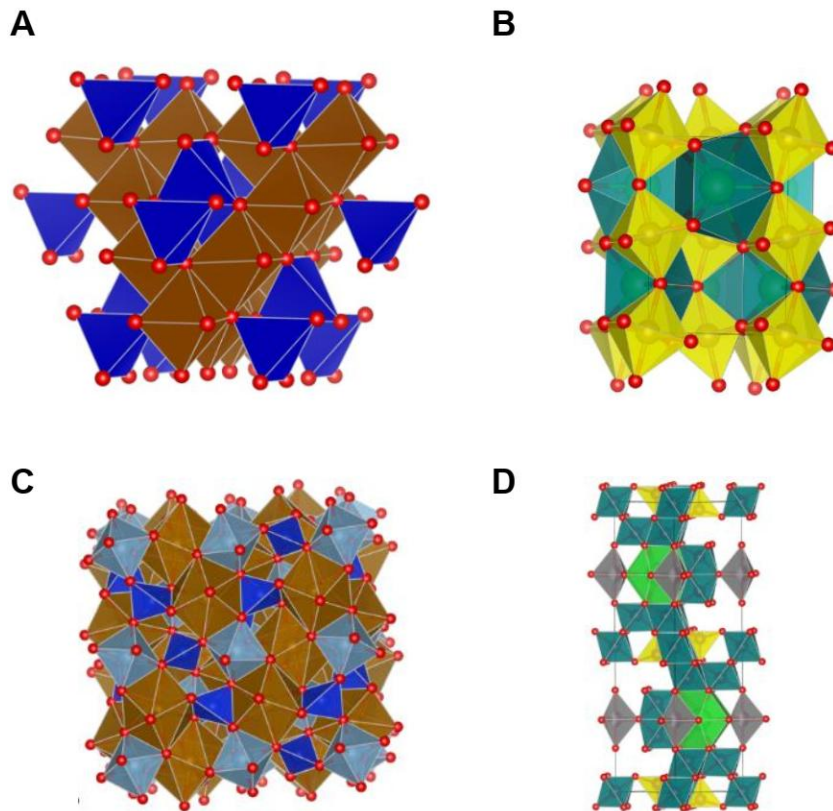


**Figura 1.13** - Estrutura do espinélio Ferrita  $CoFe_2O_4$  (A) mostrando a localização dos constituintes A nos sítios tetraédrico e B nos sítios octaédricos e B) estrutura do espinélio cobaltita  $FeCo_2O_4$  mostrando a localização dos constituintes azul nos sítios tetraédrico e nos sítios octaédricos em amarelo.

Fonte: própria, gerada pelo *software* VESTA.

### 1.1.5.5 As Ferritas

As ferritas são óxidos metálicos semicondutores que exibem uma magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. Apresentam diferentes estruturas cristalinas, composição e aplicação. São divididas cristalograficamente em quatro grupos: espinélio (sistema cúbico), magnetoplumbita (hexagonal), granada e perovskita (cúbico, monoclinico ou ortorrômbico) (figura 1.14) (West, 2014). Dentre estes, as estruturas do tipo espinélio são, de longe, as mais utilizadas, devido à sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria. A distribuição dos cátions na rede é muito influenciada pelo método de síntese, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico (West, 2014).



**Figura 1.14** - Estruturas espinélio (a), perovskitas (b), granadas (c) e magnetoplumbitas (d) mostrando a localização dos sítios tetraédrico e dos sítios octaédricos.

Fonte: própria, gerada pelo *software* VESTA.

Recentemente, inúmeras ferritas e cobaltitas com estrutura do tipo espinélio,  $M_xFe_2O_4$ ,  $M_xCo_2O_4$  (onde  $M = Mn, Ni, Fe, Co$  etc.) (Fukuzumi *et al.*, 2013; Gueye; Guene, 2015; Rosnan *et al.*, 2016), têm demonstrado alta atividade fotocatalítica e fotoeletroquímica para a OER. Tais propriedades são atribuídas a dois fatores: I) ao *band gap* suficientemente estreito ( $E_g < 2,2$  eV), que permite absorção da radiação na região do espectro solar, e II) aos múltiplos estados de oxidação estabilizados pela estrutura espinélio com metais de transição com propriedades catalíticas reconhecidas.

As ferritas de cobalto e ferro podem ocorrer nas estruturas espinélios normal,  $CoFe_2O_4$ , espinélio invertido ( $FeCo_2O_4$ ) (Maciel, 2016; Nakagomi *et al.*, 2020) ou em estruturas complexas mistas  $(A_{1-x}B_x)^{Td}(A_xB_{2-x})^{Oh}O_4$ . A estrutura de espinélio invertido é a mais comum, sendo possível dopá-la com diversos íons metálicos (Deligoz *et al.*, 2013). Sua atividade catalítica frente à divisão da água foi, recentemente, demonstrada e comparada com outras ferritas ( $NiFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  e  $CuFe_2O_4$ ) (Rani *et al.*, 2020). No entanto, estudos variando sua composição ainda não foram relatados. Neste sentido, foram sintetizadas ferritas de cobalto e ferro, variando-se a composição

[Co]/[Fe] e avaliando-se suas atividades como catalisadores de divisão da água. As amostras foram caracterizadas por técnicas convencionais, como: espectroscopia de absorção atômica, difração de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica. Os estudos catalíticos de divisão da água foram realizados com a medição da formação de oxigênio molecular utilizando-se de um forte agente oxidante em meio ácido.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivos Gerais**

Este trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e estudo catalítico de oxidação da água por ferritas de cobalto do tipo espinélios em diferentes composições de cobalto e ferro.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

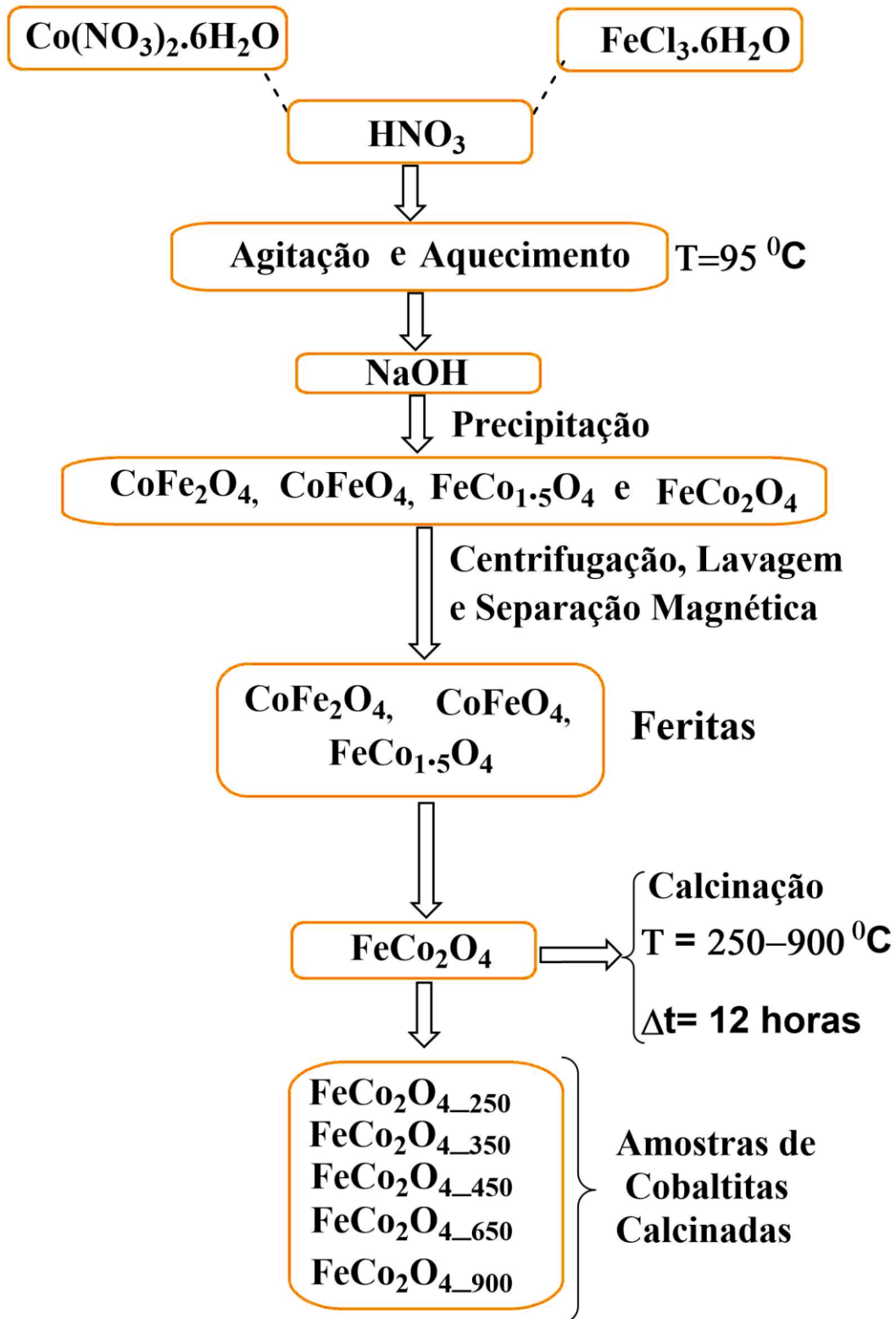
- Preparar diferentes composições de ferritas de cobalto com razões [Co]/[Fe] que variam entre: 0,5-2,0;
- Preparar ferritas de cobalto com diferentes temperaturas de calcinação;
- Caracterizar as ferritas preparadas por técnicas convencionais de análise, como espectroscopia de absorção atômica (AAS), Análise térmica gravimétrica e diferencial (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS), análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica transmissão (TEM) e (SEM);
- Estudar a atividade eletrocatalítica das ferritas;
- Estudar a atividade catalítica das ferritas preparada frente reação modelo de oxidação da água, utilizando um eletrodo tipo Clark.

# **CAPÍTULO 2**

## **EXPERIMENTAL**

## 2.1 Parte Experimental

### 2.2.1 Fluxograma Experimental das Sínteses dos Espinélios



**Figura 2.1** - Representação esquemática da síntese das Ferritas e da Cobaltita.

Fonte: própria, extraída do software *ChemDraw Ultra 12*.

## 2.1.2 Materiais e Métodos Físicos

### 2.1.2.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio P.A. (99%, Synth); cloreto de ferro (III) hexahidratado P.A. (97%, Sigma-Aldrich); nitrato de cobalto (II) hexahidratado P.A. (99%, Sigma-Aldrich); óleo mineral (nujol); pó de carbono; NaCl; NaNO<sub>3</sub>; KCl; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; ácido Nítrico P.A. (63%, Synth) e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (Neon), todos utilizados sem purificação prévia.

### 2.1.2.2 Sínteses dos Espinélios

Os espinélios de cobalto e ferro (FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>1,5</sub>FeO<sub>4</sub>, CoFeO<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foram sintetizados pelo método de coprecipitação química modificado, previamente descrito na literatura, em diferentes razões [Co]/[Fe] (Soler *et al.*, 2007).

Para uma preparação típica, misturaram-se 250 mL de uma solução de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,2 mol/L a 250 mL de uma solução de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,1 mol/L e adicionaram-se 37 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Essa mistura foi agitada mecanicamente (1200 rpm) e aquecida a 90°C durante 10 minutos. Após este tempo, adicionaram-se lentamente 250 mL de solução de NaOH 3,0 mols/L, até o pH 12, com formação de um precipitado preto.

A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento por 20 minutos, resfriada e separada magneticamente. A ferrita foi lavada dez vezes com água deionizada, e o sobrenadante decantado até o pH ficar neutro. As amostras foram armazenadas em suspensão de água deionizada. As quantidades de reagentes para as sínteses e as respectivas fórmulas dos espinélios sugeridas estão na tabela 1.

**Tabela 1** - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação das amostras de ferritas pelo método de coprecipitação química

Amostras	Razão [Co]/[Fe]	Massa (g) e (número de mol (mol))	
		Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,50	7,11 (0,024)	13,11 (0,048)
CoFeO <sub>4</sub>	1,00	7,46 (0,026)	6,98 (0,026)
Co <sub>1,5</sub> FeO <sub>4</sub>	1,52	11,06 (0,038)	6,77 (0,025)
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,00	14,40 (0,050)	6,77 (0,025)

### 2.1.2.3 Otimização da Síntese das Ferritas de Cobalto

Os espinélios podem ser sintetizados por vários métodos, como sol-gel, hidrotermal, combustão e coprecipitação química, entre outros. Neste trabalho, foi utilizado o método de coprecipitação química modificado (Soler *et al.*, 2007).

A síntese dos espinélios seguiu as seguintes razões estequiométricas de cobalto e ferro (Co/Fe): 2,0; 1,5; 1,0 e 0,5. Com o intuito de avaliar as propriedades catalíticas dos espinélios, as sínteses foram realizadas visando a otimização dos parâmetros de síntese, tais como concentração das soluções dos sais de Fe (III) e Co (II), taxa de adição da base e velocidade de agitação. O objetivo era obter composições variadas com estequiometrias diferentes, com diâmetro médio da ordem de 14 nm e com parâmetro de rede próximo ao relatado na literatura para esta ferrita (Ferreira *et al.*, 2003).

A caracterização por espectroscopia de absorção atômica (AAS) das amostras preparadas neste trabalho seguiu as metodologias encontradas na literatura (Skoog *et al.*, 2007). Cada amostra foi pesada, e os valores foram dispostos na tabela 2.

**Tabela 2** - Massa das amostras utilizadas na preparação da abertura com água régia

Amostras	Massas (mg)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,25
CoFeO <sub>4</sub>	6,30
Co <sub>1.5</sub> FeO <sub>4</sub>	6,45
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,25
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _250	7,35
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _350	7,96
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _450	8,25
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _650	8,56
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _900	8,36

### 2.1.2.4 Abertura das Amostras

A digestão com água-régia foi realizada da seguinte forma: para cada amostra, fez-se a pesagem sucessiva, conforme consta na tabela 2. As amostras de cobaltita FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pó preto macerado) foram transferidas para béqueres de 10 mL de capacidade. Ao sólido, adicionaram-se 3 mL de água, 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 9 mL de HCl concentrado, a fim de formar uma solução. A mistura foi levada para uma capela e aquecida até total dissolução dos sólidos. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras (FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:80, 250, 350, 450, 650 e 900 °C). Depois que o sólido foi solubilizado, a amostra foi transferida para um balão de 100 mL de

capacidade, avolumada até a marca do menisco, colocada em frascos adequados e ambientada para análise de cátions de cobalto e ferro (Vogel, 1981; Mendham *et al.*, 2002; Skoog *et al.*, 2007). Os valores das concentrações de cobalto e ferro foram determinados por AAS e estão dispostos na tabela 3. As razões de Co/Fe foram calculadas com base nos resultados de AAS, que se encontram na tabela 3. Os resultados obtidos sugerem as seguintes fórmulas moleculares, de acordo com a razão cobalto-ferro encontrada para cada ferrita: Co/Fe 0,48, ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; Co/Fe 1,0, ferrita  $\text{CoFeO}_4$ ; Co/Fe 1,5, ferrita  $\text{FeCo}_{1,5}\text{O}_4$ ; e Co/Fe 2,0, ferrita  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,

**Tabela 3** - Concentrações de cobalto e ferro e razão molar [Co]/[Fe]

Amostras	Concentração (mol/L)		Razão [Co]/[Fe]
	[Co <sup>2+</sup> ]	[Fe <sup>3+</sup> ]	
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,069	0,140	0,5
CoFeO <sub>4</sub>	0,093	0,088	1,1
Co <sub>1,5</sub> FeO <sub>4</sub>	0,120	0,081	1,5
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,170	0,086	2,0
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _250	0,0062	0,0029	2,2
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _350	0,0058	0,0027	2,1
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _450	0,0058	0,0028	2,1
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _650	0,0060	0,0028	2,2
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _900	0,0053	0,0024	2,2

Estequiometria das amostras preparadas são:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = \text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ;  $\text{CoFeO}_4 = \text{Co}^{2+}_{0,5}\text{Co}^{3+}_{0,5}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5}\text{O}_{2,5}$ ;  $\text{Co}_{1,5}\text{FeO}_4 = \text{Co}^{2+}_{0,5}\text{Co}^{3+}_{1,5}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5}\text{O}_{3,25}$ ;  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4 = \text{Fe}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_4$ .

### 2.1.3 Métodos Físicos

As ferritas sintetizadas nesse trabalho foram caracterizadas através de análise de espectroscopia de absorção atômica (AAS), termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS), microscopia eletrônica transmissão (TEM) e SEM. Todas as análises foram realizadas com amostras secas a 80°C.

#### 2.1.31 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Os teores de cobalto e ferro nas amostras dos compósitos foram determinados por espectrometria de absorção atômica. Esta determinação foi realizada nos laboratórios da agência

FUNMINERAL (Fundo de Fomento à Mineração), utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo *Analyst 200*. Para a análise, as amostras de ferritas sintetizadas foram abertas utilizando ácido nítrico e aquecimento.

#### **2.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)**

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram registradas por transmissão, no equipamento Perkin Elmer FT-IR *Spectrum 400*. Utilizou-se a região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras. Para a homogeneização, as amostras foram trituradas e peneiradas em peneira de aço de 100 *mesh*. Em seguida, foram preparadas pastilhas das amostras, diluindo-se em KBr na proporção de 1% (m/m).

#### **2.1.3.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

Os espectros de transição eletrônica das amostras foram obtidos via Reflectância Difusa (RD) em um Espectrômetro UV/Vis/NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda 1050: Beaconsfield, Inglaterra), adaptado com o acessório Praying Mantis. O equipamento operou na faixa de varredura de comprimento de onda em nanômetros (nm), no Instituto de Física da UFG. O sulfato de bário foi usado como referência de máxima RD, e as medidas foram feitas com os pós secos.

#### **2.1.3.4 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA)**

As análises térmicas diferenciais (DTA) e as análises termogravimétricas (TG) foram realizadas simultaneamente em um aparelho SHIMADZU modelo TDG-60H. As amostras foram trituradas, peneiradas em peneira de 200 *mesh* e, posteriormente, colocadas em um cadinho de alumina. O sistema cadinho-amostra foi submetido a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em um intervalo de temperatura de 25 a  $1000^{\circ}\text{C}$ . A massa das amostras variou entre 0,005 e 0,010 g, tendo sido utilizado um cadinho de alumina vazio como referência. A aquisição ocorreu em atmosfera de ar sintético com vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

#### **2.1.3.5 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio**

A técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio permite determinar a área superficial, o volume, o diâmetro e a distribuição de poros de um material.

As áreas superficiais das ferritas foram determinadas pelos modelos de B.E.T, o volume, o diâmetro e a distribuição dos poros, pelo método B.J.H, utilizando-se o equipamento *Micromeritics ASAP 2020 V3.02G*. O nitrogênio foi utilizado como adsorvato.

As amostras de ferritas calcinadas e não calcinadas foram trituradas em almofariz de ágata,

peneiradas (utilizando-se peneira de aço de 200 *mesh*) e armazenadas em dessecador. As análises foram realizadas na Central Cnáltica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG).

#### **2.1.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X**

As análises por XPS foram realizadas em um espectrômetro SPECS Phoibos 100 1D-DLD. Utilizou-se a fonte não monocromática de Mg K $\alpha$  (1486,6 eV) a uma potência de 125 W. Foram registrados os espectros gerais com *pass energy* de 30 eV e os espectros em alta resolução com *pass energy* de 16 eV nas regiões do Co 2p, Fe2p, O 1s, C 1s. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C1s a 284,8 eV. Para o tratamento de dados, foi utilizado o programa específico Casa XPS.

#### **2.1.3.7 Difração de Raios X**

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro SHIMADZU modelo DRX-6000. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador para K $\alpha$ 1 operando em 40 kV e 30 mA, com  $\theta$ -2 $\theta$ , intervalo de 2 $\theta$  de 10° a 80°.

#### **2.1.3.8 Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM) e SEM**

Os tamanhos e morfologias das partículas, bem como suas estruturas e planos cristalinos, foram verificados em imagens de alta resolução obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão (Jeol, modelo JEM-2100: Tóquio, Japão) no Labmic – UFG, com energia do feixe de elétrons de 200 keV. As amostras foram inicialmente dispersas em álcool etílico e sonicadas por 5 minutos. As dispersões foram depositadas sobre pequenas telas de cobre revestidas com carbono e levadas à secagem à temperatura ambiente.

#### **2.1.4 Avaliações da Atividade Catalítica da Oxidação da Água**

A produção de oxigênio molecular foi monitorada usando o sinal polarográfico de um eletrodo do tipo Clark (*Hansatech Instruments, Oxygraph OXYG1 PLUS e DW1/AD*), separado da solução da amostra por uma membrana de Teflon (figura 2.2). O sinal foi registrado durante toda a duração do experimento, em intervalos de 0,1 s, usando o *software O<sub>2</sub>view*.

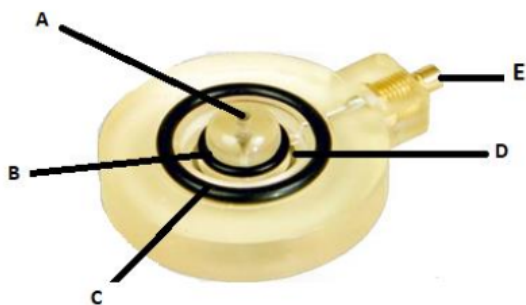
O eletrodo foi calibrado em dois pontos, utilizando soluções de água saturada de ar ([O<sub>2</sub>] 25°C = 276,3 nmol mL<sup>-1</sup>) e água deionizada e desgaseificada com gás N<sub>2</sub> a 25°C. A célula de Clark foi carregada com 1,7 mL de solução estoque 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> e 200 $\mu$ L de nitrato de cério (IV)

amoniacoal (CAN - *Ceric Ammonium Nitrate*), em pH ajustado para 1,0 com  $\text{HNO}_3$ , e purgado com gás  $\text{N}_2$  por 3 minutos, até alcançar uma concentração residual de oxigênio de  $112 \text{ nmol mL}^{-1}$ .

Após um tempo de equilíbrio de 2 minutos, os catalisadores foram adicionados à célula de Clark, e os dados coletados até os 12 minutos. As medidas foram feitas com catalisadores secos ou suspensos em água deionizada. A 100 mL de amostra desgaseificada foram adicionadas as suspensões, enquanto às amostras secas foram adicionadas 20 mg diluídos em 180 mg de  $\text{NaNO}_3$ . A frequência de *turnover* (TOF) foi determinada pela inclinação inicial da curva nos primeiros 120 segundos iniciais. Todos os testes catalíticos foram realizados na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.1.5 Eletrodo de Disco

Representado na figura 2.2, o eletrodo de Clark é uma célula polarográfica formada por um cátodo e um ânodo, que operam com a aplicação de um potencial de  $\sim 800\text{mV}$  em uma solução de eletrólito, sendo separados do meio externo por uma membrana permeável a gás, geralmente Teflon.



**A:** Eletrodo de Platina

**B:** Borracha que fixa a membrana de teflon e veda a solução de eletrólito

**C:** Borracha que veda a solução do eletrólito de KCl com o reservatório

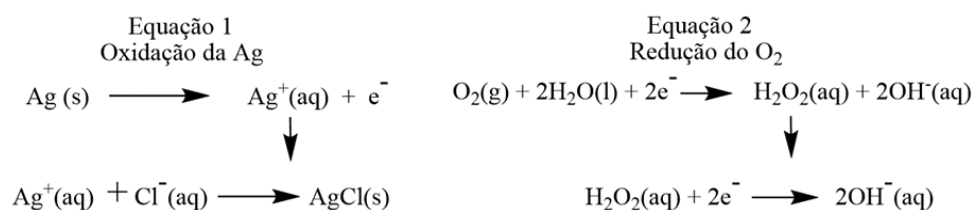
**D:** Eletrodo de prata

**E:** conector de ouro com o sistema

**Figura 2.2** - Eletrodo de disco polarográfico e suas respectivas partes.

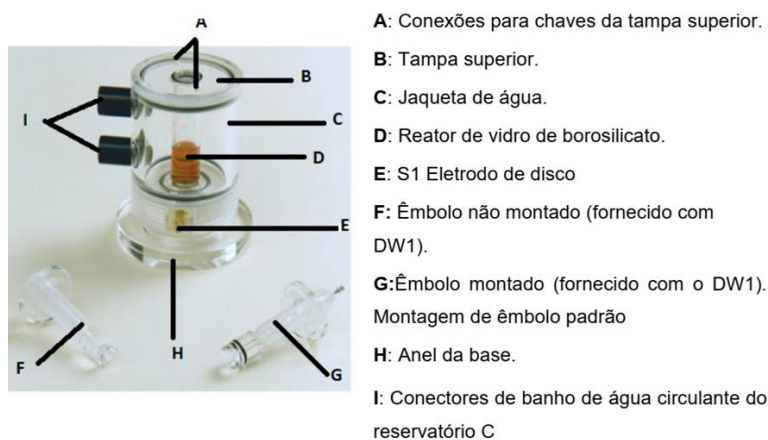
Fonte: extraído do *Oxygraph+ System Manual* (Hansatech Instruments, 2019).

### 2.1.5.1 Reações que Ocorrem no Eletrodo de Disco



**Figura 2.3** - Esquema das reações catódicas e anódicas que ocorrem no eletrodo polarográfico.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.



**Figura 2.4** - Esquema do reator catalítico para oxidação da água e suas respectivas partes.

Fonte: extraído do *Oxygraph+ System Manual* (Hansatech Instruments, 2019).

### 2.1.6 Reator Montado no Aparelho Oxygraph



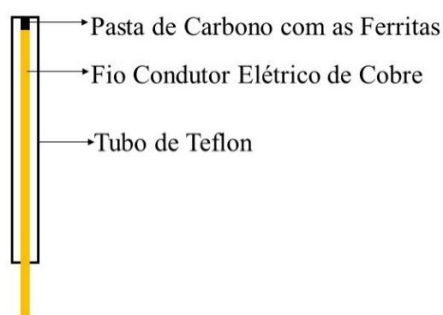
**Figura 2.5** - Esquema da célula de eletrodo DW1/AD acoplado com o reator catalítico para oxidação da água.

Fonte: extraído do *Oxygraph+ System Manual* (Hansatech Instruments, 2019).

## 2.1.7 Avaliações da Atividade Eletrocatalítica da Oxidação da Água

### 2.1.7.1 Preparação do Eletrodo

A fim de explorar as características eletroquímicas da ferrita de cobalto desenvolvida, cada material foi convertido em eletrodos, utilizando uma matriz de pasta de carbono como suporte. Os eletrodos, aqui denominados de eletrodos de ferrita de cobalto (SCF@CPE), foram preparados por homogeneização de uma mistura de 30 mg de grafite, 3,0 mg de cada ferrita de cobalto e 30 mg de óleo mineral (nujol), empregado como agente aglutinante. O protocolo utilizado neste trabalho baseou-se em relatos semelhantes e foi experimentalmente otimizado (Thomaz *et al.*, 2018). Uma porção adequada da pasta foi utilizada para preencher cavidade de 2 mm de diâmetro por 0,5 mm de profundidade no eletrodo suporte (figura 2.6).

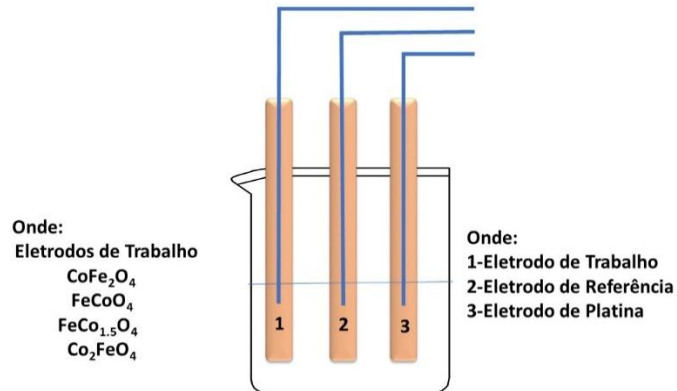


**Figura 2.6** - Eletrodo suporte para pasta de carbono.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

### 2.1.8 Ensaios Eletroquímicos

As medições de Voltametria de Varredura Linear (LSV) foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato (modelo PGSTAT 204 com módulo FRA32M, *Metroh Autolab*), integrado ao *software* NOVA 2.1. Todas as medidas foram conduzidas em células eletroquímicas de 1 mL, acopladas a um sistema de três eletrodos, o qual era constituído pelos eletrodos de trabalho (SCF @ CPE ou CPE simples), Pt wire e Ag/AgCl/KCl sat (ambos adquiridos da *Lab Solutions*, São Paulo, Brasil). Os eletrodos citados representam, respectivamente: eletrodo de trabalho, contador e referência. Um esquema geral da célula eletroquímica utilizada neste trabalho é apresentado na figura 2.7.



**Figura 2.7** - Esquema da célula de eletroquímica para oxidação da água.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

As condições experimentais para LSV foram: potencial de degrau de 5 mV, taxa de varredura ( $v$ ) de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Todos os experimentos foram realizados em temperatura de  $(21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ , triplicatas ( $n = 3$ ), e em tampão PBS pH 7,0. As plotagens das curvas voltamétricas para apresentação final deste estudo foram tiradas usando o *software Origin Pro 8* (Northampton, MA, EUA).

## **CAPÍTULO 3**

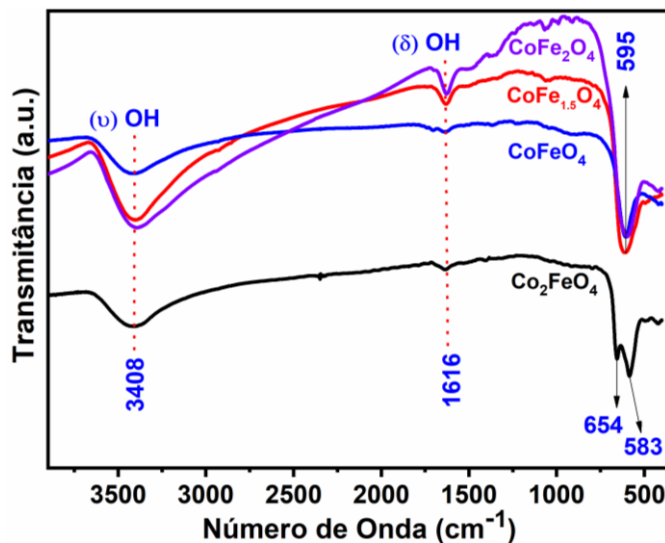
# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 3.1 Caracterização Estrutural Morfológica e Textural das Nanopartículas Obtidas

#### 3.1.1 Infravermelho FT-IR

Nas figuras 3.1 e 3.2, estão representados os espectros na região do infravermelho das ferritas e cobaltitas. Na figura 3.1, em particular, está representado o espectro de IV das amostras cujas razões Co/Fe foram variadas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0.

Em todos os espectros das amostras, observa-se uma banda em 3408 que foi atribuída ao modo de estiramento do grupo (-OH), e em 1616  $\text{cm}^{-1}$ , foi atribuída ao modo de vibração de deformação de ângulo do grupo -OH. Este grupo está presente na superfície dos óxidos e provém de moléculas de água adsorvidas na superfície hidrofílica dos óxidos metálicos, bem como de grupos hidróxidos (-OH) do processo de síntese. Na faixa de 450 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se um conjunto de bandas para todas as ferritas, características da estrutura dos espinélios.



**Figura 3.1** - Espectro FTIR das amostras,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em disco de KBr.

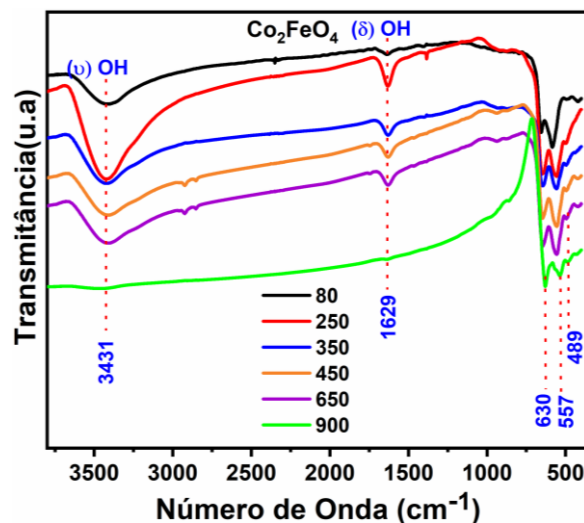
Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

A banda em 654  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos, que correspondem às ligações M-O ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ), e a banda em 583  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída às vibrações dos sítios octaédricos correspondentes às ligações M-O ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$ ) para a cobaltita cuja razão Co/Fe é 2,0 ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ) (Zhou *et al.*, 2017). Para as amostras de ferritas de razão Co/Fe 0,5, 1,0 e 1,5, não foi observado o conjunto de bandas de 583 a 654  $\text{cm}^{-1}$ , como observado na amostra de razão Co/Fe 2,0, em 654 e 583  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao Co-M ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ), o que é consistente com espinélios

inversos, visto que em sua estrutura os sítios tetraédricos estão totalmente ocupados pelos íons trivalentes.

Nesse caso, as ferritas  $\text{CoFeO}_4$ ,  $\text{CoFe}_{1.5}\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  podem ser agrupadas como sendo todas inversas, pelas suas características estruturais e suas propriedades físicas e químicas (Nakagomi *et al.*, 2007). É observada uma banda forte em  $595\text{ cm}^{-1}$ , característica de ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) com estrutura de espinélio (Soler *et al.*, 2007). Para as amostras de razão Co/Fe 1,0 e 1,5 também não foi observada banda na região de  $654\text{ cm}^{-1}$ , características de espinélios do tipo  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . A banda forte observada em  $595\text{ cm}^{-1}$  é indício de estrutura de ferrita de cobalto do tipo espinélio inverso ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), como reportado por Natile e Glisenti (2002).

Com a amostra de ferrita cuja razão Co/Fe é 2.0 ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ), foi realizado um tratamento térmico, do qual resultaram cinco novas amostras, cuja temperaturas de calcinação foram de (250, 350, 450, 650 e  $900^\circ\text{C}$ ). Na figura 3.2, estão representados os espectros e as respectivas bandas de absorção de IV das amostras de ferritas calcinadas.



**Figura 3.2** - Espectro FTIR das amostras,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em disco de KBr e (B) Calcinadas  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (80, 250, 350, 450, 650,  $900^\circ\text{C}$ ).

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

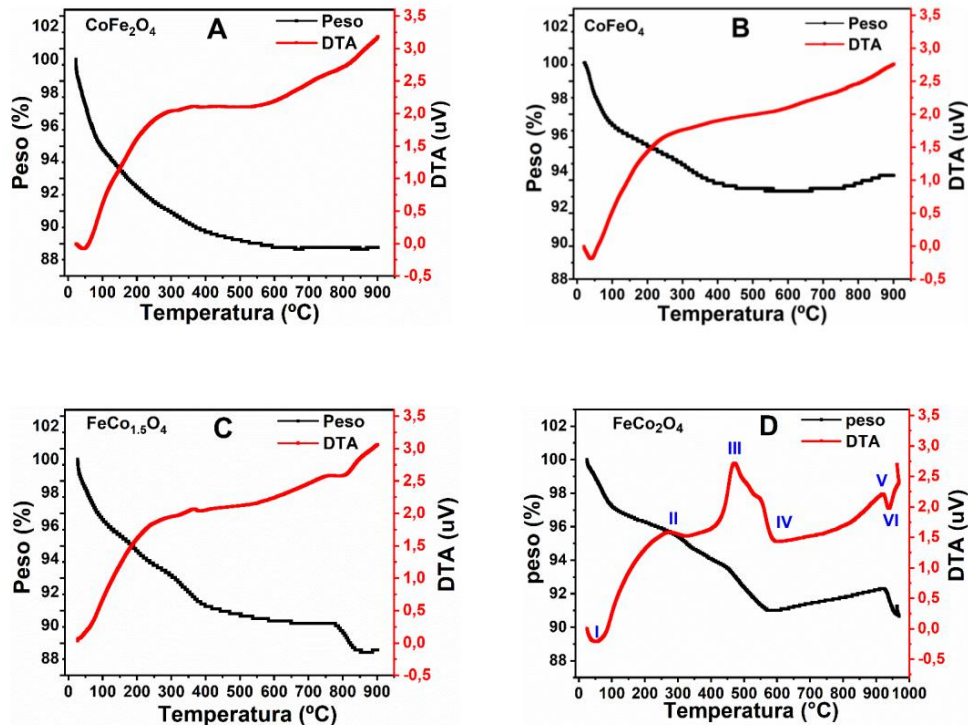
Uma banda foi observada na região de  $3431\text{ cm}^{-1}$  nas amostras calcinadas em 80, 250, 350, 450,  $650^\circ\text{C}$ . Essa banda foi atribuída à água quimicamente adsorvida. Outra banda foram atribuídas aos oxi-hidróxidos adsorvidos nas superfícies dos óxidos, em  $1629\text{ cm}^{-1}$ , e às ligações (M-O-M) nos sítios tetraédricos e octaédricos, em  $648$  a  $489\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados são reportados por Natile e Glisenti (2002) e, Rana *et al.* (2010). Com o tratamento térmico, observa-se o desaparecimento das bandas referentes as espécies quimicamente

adsorvidas, como a (OH) e a (OH<sub>2</sub>), que foram totalmente removidas a 900 °C, como pode ser visto no gráfico de IV da figura 3.2.

### 3.1.2 Análises Térmicas TG e DTA

Na figura 3.3 estão representadas as curvas termogravimétricas das amostras FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>1.5</sub>FeO<sub>4</sub>, CoFeO<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nas figuras 23 (A), (B) e (C), é possível observar a ocorrência de três eventos térmicos com perda total de massa de, aproximadamente, 10%. O primeiro evento térmico ocorre no intervalo de 25-150°C, e o segundo, acima de 150, aproximadamente, 350°C, (Natile; Glisenti, 2002; Rana *et al.*, 2010).

Estes intervalos podem estar associados tanto à dessorção de água fracamente adsorvida (Turquat *et al.*, 2001) quando à perda de moléculas de água ligadas à superfície do óxido e à desidroxilação dos oxi-hidróxidos formados durante a síntese das nanopartículas de ferrita. Observa-se também um intermediário estável nas composições com mais cobalto em torno de 350 a 650°C, provavelmente devido à separação de fases entre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que pode ser observado na figura 3.7.



**Figura 3.3** - Curvas termogravimétricas das amostras de ferritas em diferentes composições (A) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (B) CoFeO<sub>4</sub>, (C) FeCo<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> e (D) FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

As análises termogravimétricas (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas para determinar os efeitos térmicos durante a decomposição e/ou os rearranjos cristalinos das ferritas de cobalto sob condições de oxidação no ar atmosférico. Na figura 3.3D, foram evidenciados seis eventos térmicos que foram nomeados (I, II, III, IV, V e VI).

A primeira perda de massa de 5% ocorre antes de atingir a temperatura de até 100°C e foi acompanhada por um pico endotérmico a 80°C em (I). Esse valor corresponde ao valor teórico da desidratação térmica de uma molécula de água (5,0%). Após a desidratação total, quase não houve perda de massa, o que pode ser atribuída à oxidação de possíveis metais na superfície das ferritas em (II). O valor do pico exotérmico próximo de 600°C, na região de (III) a (IV), indica uma mudança de fase da ferrita. Consequentemente, sugere-se que dois compostos diferentes coexistam na amostra quando aquecidos em condições de taxa de aquecimento rápido (Rana *et al.*, 2010).

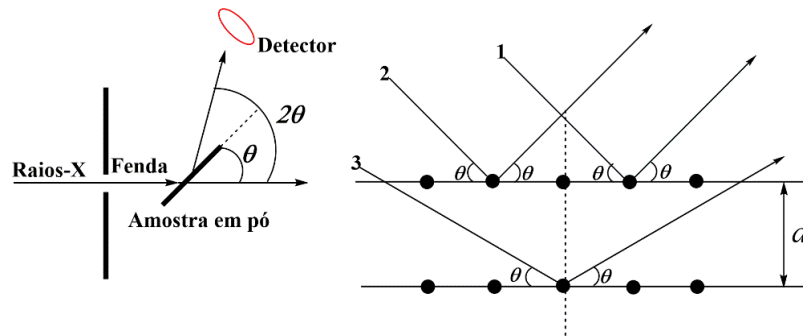
Esses compostos também foram identificados como sendo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como pode ser observado no difratograma da figura 3.7, na amostra calcinada a 650°C (Zhao *et al.*, 2008). Acima dessa temperatura, na região de (IV a VI), pode ter ocorrido um rearranjo cristalino da ferrita, o que foi observado na figura 3.7 pelos difratogramas de DRX, onde uma única fase cristalina ficou evidenciada na amostra calcinada na temperatura de 900°C. Abaixo dessa temperatura, acredita-se que as ferritas fiquem aglomerada. A perda de massa total chegou a 10%, e o espinélio de cobalto  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  foi o principal resíduo, com cerca de 90% da massa inicial, na temperatura de 900°C (Zhao *et al.*, 2008; Rana *et al.*, 2010).

### 3.1.3 Difração de Raios-X

Quando os raios X atravessam um cristal, a intensidade dos raios espalhados ou difratados é resultado da interferência das ondas emitidas por cada átomo ou molécula ao longo da direção de observação. O arranjo tridimensional da rede cristalina distribui os centros de difração no espaço, o que faz com que um feixe sofra interferência construtiva em ângulos de difração  $2\theta$ . A lei de Bragg estabelece a relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação e as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) da estrutura. A lei de Bragg está representada na equação 4.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (4)$$

$n$  corresponde à diferença de fase ou ordem da interferência, em que seus valores são limitados pela condição  $\text{sen}\theta < 1$ . Pela geometria mostrada na figura 3.4, para raios como 1 e 2, espalhados por átomos no mesmo plano, a diferença de fase é nula ( $n = 0$ ) e interferem construtivamente para qualquer ângulo  $\theta$  de incidência.



**Figura 3.4** - Difração  $\theta$ - $2\theta$  e os planos paralelos de difração em um cristal.

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

As reflexões dos raios X através de planos sucessivos interferem construtivamente, dando origem a um máximo muito intenso de ordem superior. Assim, a condição de Bragg pode expressar um tipo de efeito coletivo, no qual os raios espalhados por todos os átomos em certos planos paralelos interferem de modo construtivo.

Para os planos equidistantes, a mudança do ângulo de incidência produz alternadamente posições de intensidade máxima e mínima, que correspondem à interferência construtiva ou destrutiva (Cullity, 1986). Em cristais de simetria cúbica, como as ferritas com estrutura do tipo espinélio, a distância interplanar pode ser calculada diretamente por meio da equação 5 com  $n = 1$ , ou por meio de uma relação com os índices de Miller

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (5)$$

Combinando a equação 4 com a equação 5 tem-se:

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (6)$$

A equação 6 permite calcular todos os ângulos de Bragg para um cristal cúbico, ou ainda, calcular o parâmetro rede, bastando, para isso, conhecer apenas o comprimento de onda particular incidente. A equação 7 mostra, de forma simplificada, o cálculo do parâmetro de rede para qualquer estrutura cristalina cúbica (Cullity, 1986).

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (7)$$

A intensidade difratada por um cristal simétrico em seu arranjo cristalográfico corresponde a um alargamento do pico de difração à medida que suas dimensões são reduzidas. Essa relação foi primeiramente observada por Scherrer em 1918 e conduziu à chamada Fórmula de Scherrer (Eq.8), que calcula o tamanho médio dos cristalitos em uma amostra a partir de medidas de difração de raios X, baseando-se na largura dos picos característicos de difração.

O tamanho médio dos cristalitos foi obtido por meio da equação de Scherrer (8) (Cullity, 1986):

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (8)$$

O diâmetro médio dos cristalitos é representado por  $D_{DRX}$ , sendo 0,9 o fator de correção, sob a assunção de que a ferrita de cobalto apresenta morfologia esférica;  $\theta$  é o ângulo de Bragg;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação (1,54056 Å); e  $b$  é a largura à meia altura do pico de difração corrigido em relação ao alargamento instrumental (Cullity, 1986). O valor  $B$  é dado pela equação 9.

$$B = \sqrt{b^2 - b^2} \quad (9)$$

Em que  $b$  é a largura do pico de difração da amostra e  $b$  é a largura do pico de difração do padrão, que, no caso, foi o silício policristalino. A partir desses valores, foram calculadas as densidades aparentes para cada amostra sem tratamento térmico, usando a expressão 10:

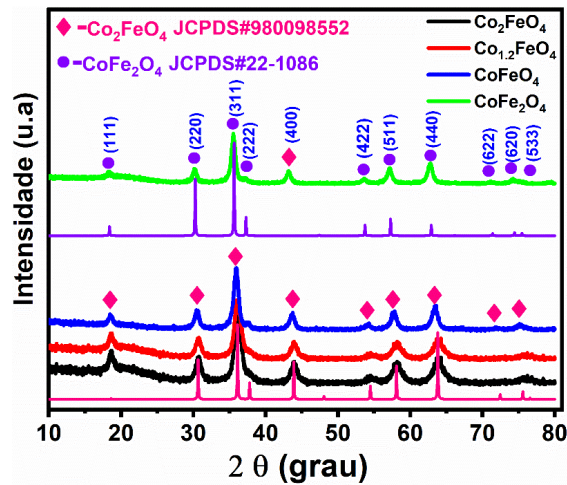
$$d_x = \frac{8M}{NV} \quad (10)$$

Onde  $d_x$  é a densidade em  $\text{g/cm}^3$ ,  $M$  é a massa molar,  $N$  é o número de Avogadro e  $V = a^3$ , que corresponde ao volume da cela unitária em  $\text{cm}^3$ . As características texturais das amostras (área de superfície, tamanho de poro e volume de poro) foram determinadas pela adsorção e dessorção de nitrogênio em um aparelho Micromeritics ASAP 2020, utilizando métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller). As distribuições de tamanho de poros foram derivadas dos ramos de adsorção das isotermas, usando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH). O tamanho de partícula equivalente foi calculado a partir da área superficial determinada por BET, pela expressão (11):

$$D_{BET} = \frac{6000}{\rho S_{BET}} \quad (11)$$

Onde  $D_{BET}$  é o tamanho de partícula equivalente (nm),  $\rho$  é a densidade teórica do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $5,3 \text{ g cm}^{-3}$ ) e  $S_{BET}$  é a área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Os difratogramas da figura 3.5 mostram picos de difração referentes às amostras sintetizadas de razão  $\text{Co/Fe} = (0,5, 1,0, 1,5 \text{ e } 2,0)$ , e às cartas cristalográficas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (JCPDS#22-1086) e  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , (JCPDS#98009-8552). Nas amostras de razão  $\text{Co/Fe} (0,5, 1,0, 1,5)$ , foram encontrados os picos característicos da estrutura do tipo espinélio inverso, semelhantes aos encontrados na carta cristalográfica da ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (JCPDS#22-1086). Já na amostra de razão  $\text{Co/Fe} 2,0$ , os picos encontrados foram semelhantes à carta da  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , (JCPDS#98009-8552) (Maciel, 2016; Nakagomi *et al.*, 2020). Foram identificados os índices de Miller respectivos a cada ângulo de difração da ferrita ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (JCPDS#22-1086),): (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440), o que é consistente com outros trabalhos relatados na literatura (Ferreira *et al.*, 2003).



**Figura 3.5** - Difratogramas de raios-X das ferritas de cobalto das amostras:  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1,5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

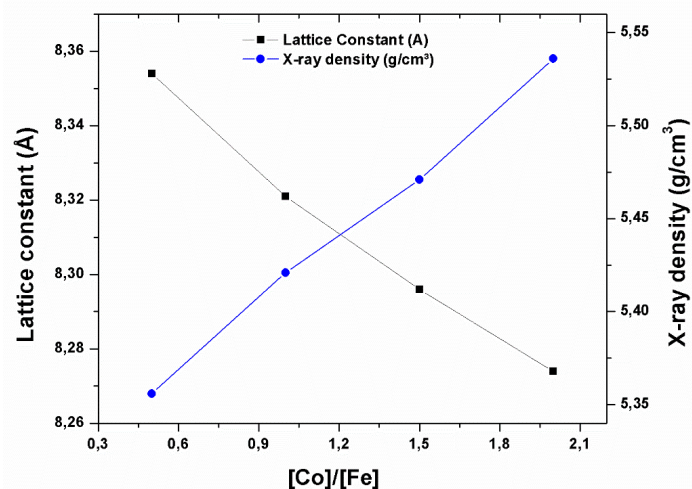
Para a amostra  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (razão  $[\text{Co}]/[\text{Fe}] = 2,0$ ), foram observados, juntamente com a fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , picos que foram atribuídos à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , semelhantes aos encontrados na sua carta cristalográfica (JCPDS#42-1467). Nessa fase foram identificados os seguintes índices de Miller: (511) e (440). Os diâmetros médios dos domínios cristalinos e os parâmetros de rede foram calculados para o plano mais intenso (311) e estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4** - Diâmetro médio dos cristalitos, seus parâmetros de rede, plano mais intenso e as densidades das amostras obtidas sem aquecimento

Amostras	Diâmetro (nm)	Parâmetro de Rede $a$ (Å)	Plano Cristalino	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,00	8,22	(311)	5,70
Co <sub>1,5</sub> FeO <sub>4</sub>	9,60	8,19	(311)	5,05
CoFeO <sub>4</sub>	9,60	8,29	(311)	4,18
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,70	8,34	(311)	5,39

As amostras apresentaram diâmetros médios entre 8 e 13 nm, semelhantes a protocolos de sínteses similares (Nikolov *et al.*, 1997). Além disso, exibiram parâmetros de rede crescentes à medida que o teor de cobalto aumentou, aproximando-se do parâmetro de rede relatado na referida carta cristalográfica da ferrita de cobalto, que é de 8,396 Å para o material *bulk*. Tal observação pode estar relacionada a fatores como diminuição no diâmetro dos domínios cristalinos e, no caso específico, à estequiometria ou defeitos na estrutura cristalina do material (Zhao *et al.*, 2008).

As densidades aparentes dos domínios cristalinos foram calculadas com a fórmula (10), e os resultados estão apresentados na tabela 4. Observa-se que a densidade das amostras exibe uma tendência decrescente de 5,513 g/cm<sup>3</sup> a 5,356 g/cm<sup>3</sup> com o aumento do parâmetro de rede  $a$ . Ao construir o gráfico dos parâmetros de rede  $a$  e densidades *versus* a razão molar [Co]/[Fe] (figura 3.7), observa-se que a densidade aumenta com o aumento da razão molar e com diminuição do parâmetro de rede  $a$ .



**Figura 3.6** - Variações do parâmetro de rede e da densidade das amostras preparadas em diferentes razões molares [Co]/[Fe].

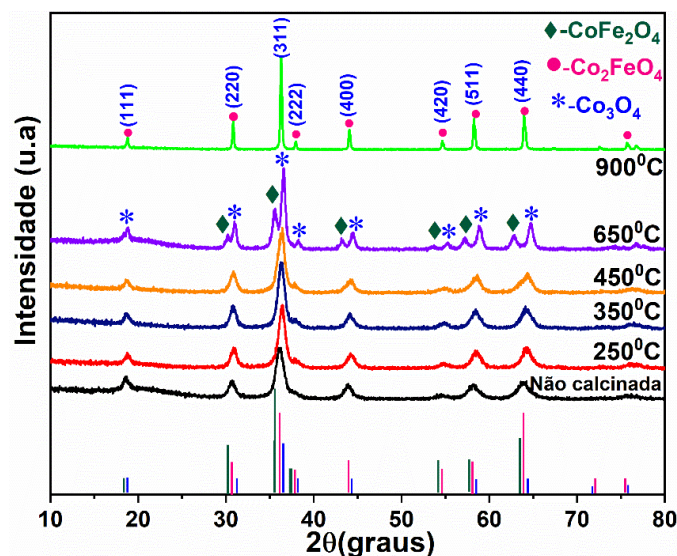
Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

A diminuição do parâmetro de rede com a composição pode ser explicada com base na Lei de Vegard (Denton; Ashcroft, 1991). Esta lei relaciona a variação linear no parâmetro de rede com os raios iônicos dos íons que substituem a rede cristalina. No caso em que ocorre a substituição do íon  $\text{Co}^{2+}$  por íon  $\text{Fe}^{3+}$ , verifica-se que o parâmetro de rede diminui. Essa diminuição pode ser atribuída ao deslocamento de alguns íons  $\text{Co}^{2+}$  dos sítios tetraédricos pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , visto que o íon  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta raio iônico de (0,49 Å) e o íon  $\text{Co}^{2+}$  (0,65 Å) (Denton; Ashcroft, 1991).

Na figura 3.7, estão representados os difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. Para as amostras calcinadas, foram encontrados picos referentes aos índices de Miller iguais aos encontrados na carta (JCPDS#98009-8552) (Zhou *et al.*, 2008), que foram indexados como (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440).

Observa-se que, para a amostra calcinada em 650°C, há uma separação nítida de fases, que foi atribuída como sendo à ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (carta JCPDS#22-1086) e para o espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para a outra fase, cuja carta é (JCPDS#42-1467). Isso não foi observado para as amostras aquecidas à 250, 350 e 450°C.

É observado, também, que, para a amostra aquecida a 650°C, o pico mais intenso referente ao plano (311) torna-se mais fino do que para as demais amostras, indicando uma maior cristalinidade e um aumento do diâmetro médio das nanopartículas, os quais estão apresentadas na tabela 5 (Rana *et al.*, 2010; Akhter *et al.*, 2011), conforme é observado para outros métodos de síntese descritos por outros autores (Zhao *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015; Rani *et al.*, 2020).



**Figura 3.7** - Difratogramas de raios-X das ferritas de cobalto: amostras de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  não calcinada e calcinada em ( $T = 250, 350, 450, 650$  e a  $900^\circ\text{C}$ ).

Fonte: própria, extraída do software *OriginPro 9*.

**Tabela 5** - Diâmetro médio dos cristalitos e seus parâmetros de rede em função da temperatura

Amostras	Diâmetro (nm)	Parâmetro de Rede $a$ (Å)
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _80	8,00	8.20
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _250	9,50	8.10
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _350	9,40	8.20
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _450	9,00	8.20
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _650	16,70	8.20
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _900	55,30	8.20

As amostras calcinadas de 250, 350 até 450 °C apresentam natureza amorfa e são caracterizadas por picos na região de 15 teta a 65 teta ( $\theta$ ). À medida que a temperatura de calcinação aumenta, o material torna-se mais cristalino, o que fica evidenciado na figura 3.7, quando a amostra calcinada a 650 °C exibe duas fases cristalinas, atribuídas a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conforme os índices de Miller indexados para as cartas (JCPDS#22-1086) e (JCPDS#42-1467), respectivamente (Maciel, 2016; Nakagomi *et al.*, 2020).

Quando a temperatura de calcinação foi aumentada para 900°C, foi possível observar a transformação do material amorfo em cristalino do FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que revelou uma estrutura de espinélio FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com alta qualidade cristalina. O pico referente ao plano (311) se tornou mais fino, indicando uma maior cristalinidade, o que foi refletido em toda a amostra, não sendo possível identificar impurezas de fase dos óxidos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuja carta cristalográfica da FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi indexada como (JCPDS#98009-8552) (Maciel, 2016).

Na figura 3.7, o difratograma mostra os picos de difração fortes e nítidos para a amostra calcinada a 900°C, sugerindo que a amostra de FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é altamente cristalina. O espaçamento das franjas da rede é de 0,46 nm, bem indexado com o espaçamento “d” do plano (311) das nanoestruturas cúbica do FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Com os dados de difratogramas, foi possível estimar o valor do tamanho dos cristalitos utilizando o plano (311) das amostras calcinadas a 250, 350, 450, 650 e 900°C, por meio da fórmula de Scherrer (Eq. 8). O tamanho médio variou de 12 a 55 nm.

### 3.1.4 Microscopia Eletrônica MEV e MET

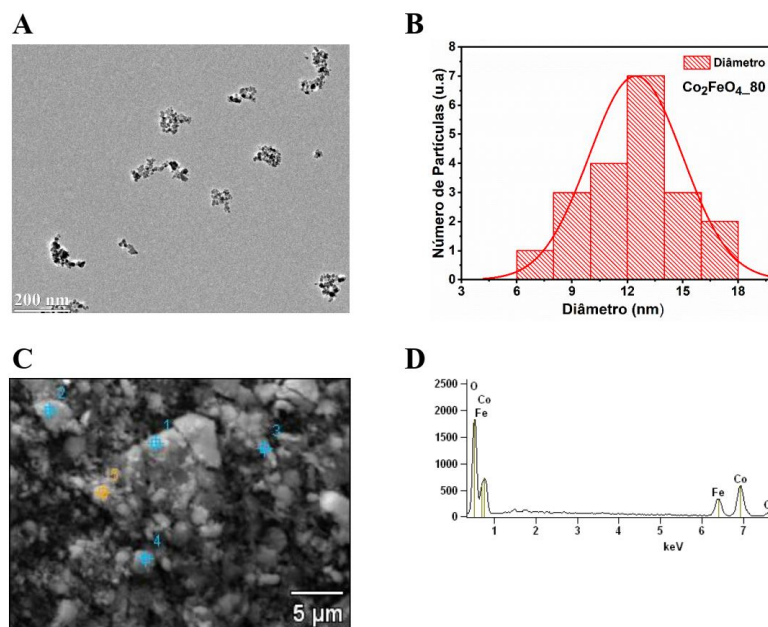
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) são técnicas muito utilizadas para avaliar os domínios microscópicos das partículas. Com elas, é possível avaliar a cristalinidade de um material, o tamanhos das partículas, a morfologia, a composição, as nanoestruturas e as distâncias dos planos cristalinos. Ambas as técnicas foram empregadas na caracterização das ferritas de cobalto, em diferentes composições e nos diferentes tratamentos

térmicos. A técnica foi utilizada para avaliar a morfologia, a composição, a fase cristalina e os tamanhos médios das partículas das ferritas sintetizadas.

As imagens de MET e de MEV, estão apresentadas nas figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11. Elas apresentaram partículas nanométricas para as ferritas sintetizadas. As nanopartículas se apresentam na forma de agregados cúbicos e são relativas à morfologia dos espinélio de ferro e cobalto  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

A micrografia eletrônica de transmissão das ferritas  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  e da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estão apresentadas nas figuras 3.8 e 3.9, respectivamente. Elas mostram a formação das nanopartículas, com formas de aglomerados pouco esféricas e características de material cristalino, pois as nanopartículas estão unidas formando agregados, o que complementa assim as informações obtidas na técnica de DRX.

Na figura 3.8 B, o histograma mostra a distribuição de tamanhos dos nanomateriais, com valores que variaram de 6 a 18 nanômetro (nm) e valor médio em 12,4 nm. Na figura 3.8 C, observa-se a morfologia do material analisada por MEV, revelando a forma cúbica, pouco cristalina e com a formação de agregados das ferritas. Já a figura 3.8 D mostra os dados de EDS, cuja composição química é de cobalto e ferro na proporção de 2Co:Fe, o que corrobora com os dados iniciais de síntese, as do AAS e os do XPS.

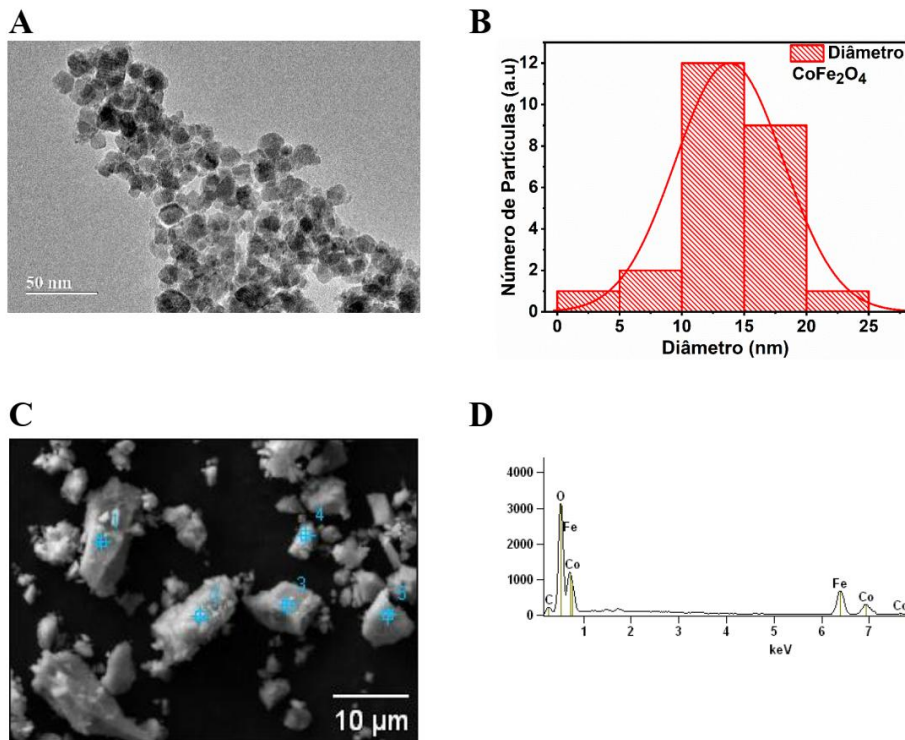


**Figura 3.8** - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  não calcinada.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

A micrografia da amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , apresentada na figura 3.9 A, mostra a formação das

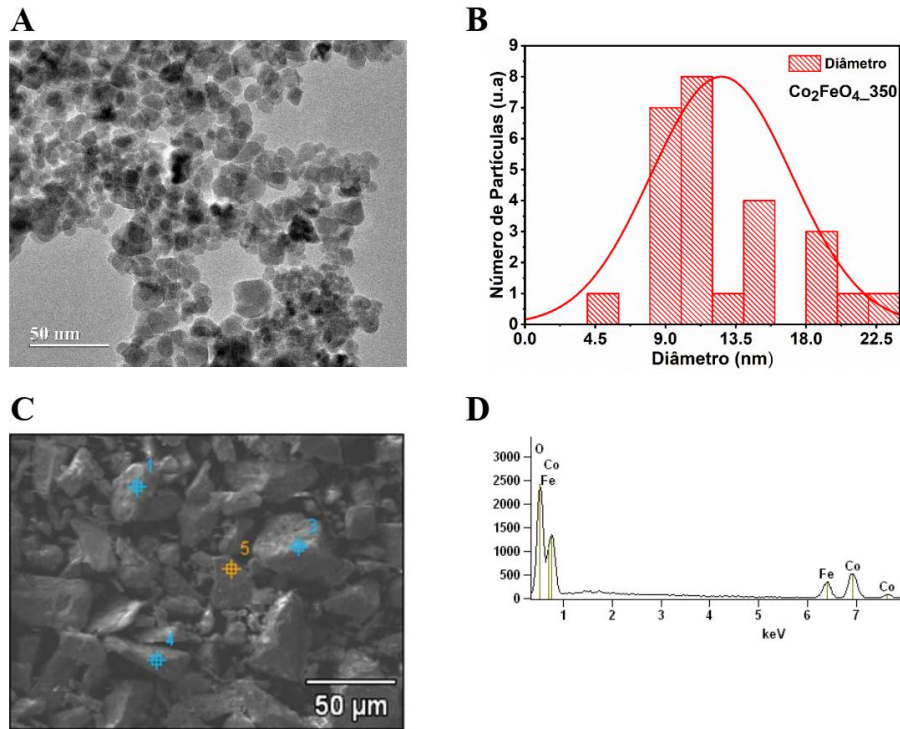
nanopartículas com formas pouco esféricas e características de material mais cristalinos. Na figura 3.9 B, o histograma mostra a distribuição de tamanhos dos nanomateriais, sendo que os valores variaram de 6 a 26 nanômetro (nm), e o valor médio foi de 12 nm. Na figura 3.9 C, observa-se a morfologia do material analisada por MEV, revelando a forma pouco esférica das ferritas e a formação de poucos agregados. A figura 3.9 D mostra os dados de EDS, cuja composição química é de cobalto e ferro na proporção de 1Co:2Fe.



**Figura 3.9** - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

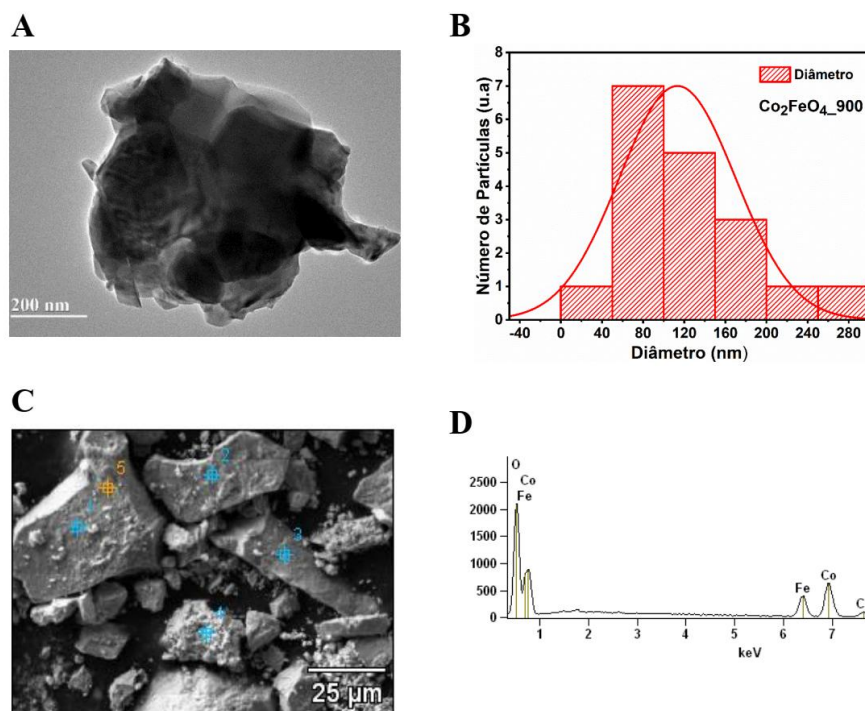
A figura 3.10 ilustra a micrografia da amostra de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  calcinada a  $350^\circ\text{C}$ . Em A, observa-se a formação das nanopartículas, com características de material pouco esférico e mais cristalino, formando agregados. Em B, o histograma mostra a distribuição de tamanhos desses nanomateriais, com valores que variaram de 6 a 18 nanômetro (nm) e o valor médio em 13,4 nm. Em C, a morfologia do material, analisada por MEV, revela a forma pouco esférica das ferritas. Por fim, em D, são apresentados os dados de EDS, cuja composição química é de cobalto e ferro é 2Co:Fe.



**Figura 3.10** - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , calcinada  $350^\circ\text{C}$ .

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

A figura 3.11 mostra a micrografia do espinélio  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  calcinado à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Na figura 3.11 A, as partículas apresentam formas mais esféricas do que as outras ferritas sintetizadas e exibem características de material mais cristalino do que as demais amostras de ferritas. Quanto ao tamanho, é possível notar que há uma grande distribuição, com predominância de tamanhos na faixa de 40 a 240 nm de diâmetro. O tamanho médio, conforme a figura 3.11 B, ficou em 65 nm. A morfologia do material, analisada por MEV, revelou a forma pouco esférica das ferritas, as quais se apresentam na forma de agregados. Na figura 3.11 D mostra os dados de EDS, cuja composição química é de cobalto e ferro na proporção de 2Co:Fe.



**Figura 3.11** - Micrografia da Morfologia (MEV) e (MET), distribuição dos tamanhos das nanopartículas de espinélio FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, calcinada 900°C.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

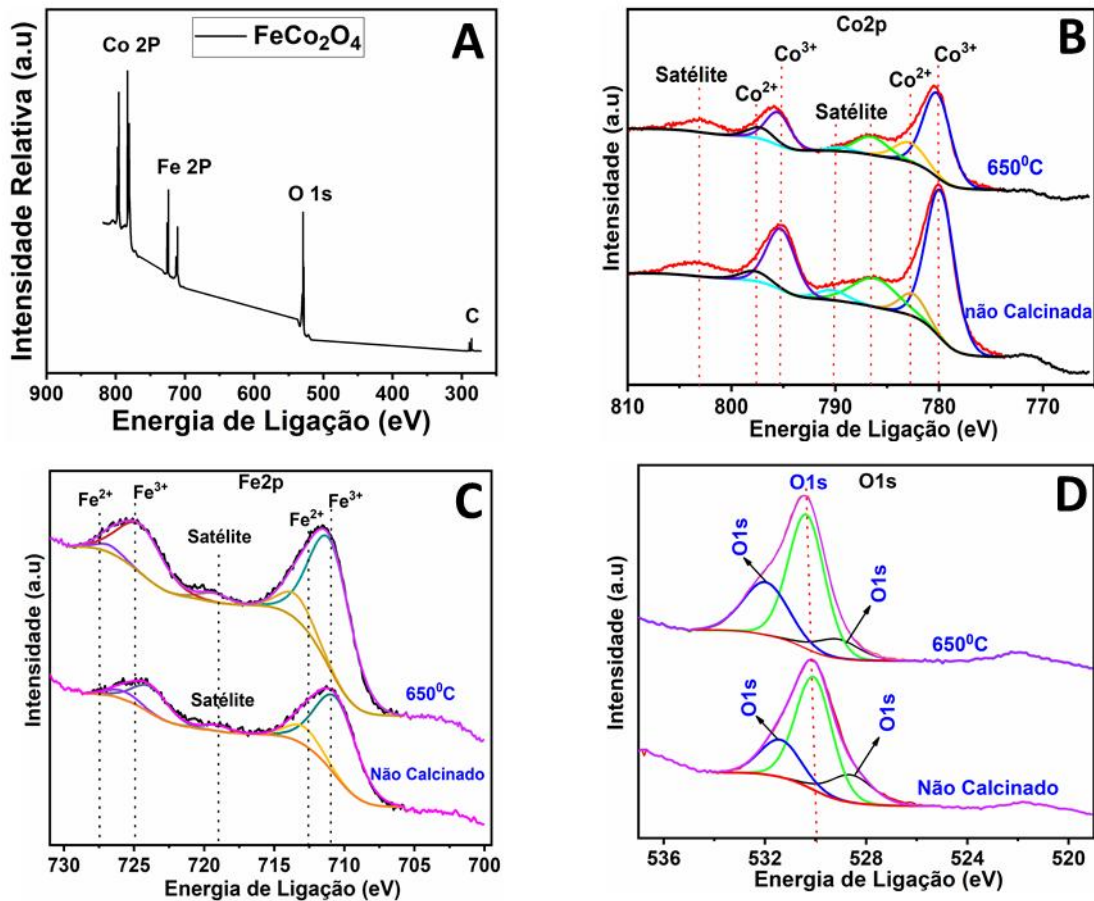
### 3.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X – (FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

A composição elementar da superfície e os estados de oxidação dos elementos foram investigados por XPS para amostras recozidas a 650°C e não recozidas. Seus espectros de levantamento indicaram a presença de Co, Fe, O e C. A figura 3.12 (a-d) apresenta os espectros XPS de alta resolução de Co 2p, Fe 2p e O 1s, respectivamente. A determinação das espécies de Co e Fe deve ser feita cuidadosamente por causa dos picos sobrepostos, que são devidos a diferentes estados de oxidação. Foi possível determinar a presença de Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, bem como de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, o que é esperado nas posições octaédrica e tetraédrica do espinélio.

As energias de ligação (eV) dos elementos observados são apresentadas nas tabelas 6. As concentrações atômicas de superfície correspondentes (%) e as razões estimadas dos elementos/cátions são apresentadas na tabela 7. A figura 3.12 A mostra os espectros XPS das amostras não recozidas e das amostras recozidas a 650°C. Conforme mostrado na figura. 3.12 B, o espectro de alta resolução na região de Co 2p consiste em vários picos: um pico duplo (Co2p<sup>3/2</sup> e Co2p<sup>1/2</sup>) devido ao acoplamento *spin-órbita*, e picos de satélite (tabela 6).

**Tabela 6** - Energia de ligação (eV) posição dos picos do Co 2p e Fe 2p do espectro de XPS do  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  não calcinada e  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  calcinada a  $650^\circ\text{C}$

Nível de Core	$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ Não Calcinada		$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ Calcinada a $650^\circ\text{C}$	
	Co	Fe	Co	Fe
$2p_{3/2} Oh$	780.3	710.4	780.2	710.4
$2p_{3/2} Td$	782.5	712.3	782.8	712.4
Satellite peaks	789.5/786.4	715.9/719.0	789.6/786.5	715.9/719.0
$2p_{1/2} Oh$	795.5	723.9	795.5	724.0
$2p_{1/2} Td$	797.6	726.0	797.2	726.0
Satellite peaks	803.3	713.4	802.7	713.5



**Figura 3.12** - Espectros de XPS para a amostra  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  não calcinada e calcinada a  $650^\circ\text{C}$ : (A) XPS espectro de alta resolução, (B) Co 2p, (C) Fe 2p, e (D) O 1s.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

**Tabela 7** - Concentração atômica da superfície (%) e razão atômica dos elementos observado

Samples	Co	Fe	O	C	Co/Fe	O/(Fe+Co)	Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Não Calcinada	23.4	5.0	63.7	8.0	4.7	2.2	3.7	0.4
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Calcinada a 650°C	13.6	7.0	62.5	16.9	1.9	3.0	2.3	0.3

Os espectros de ambas as amostras indicam a presença de cátions Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>. O duplete, que atinge o pico de Co 2p<sup>3/2</sup> entre 780,3 e 780,2 eV e o de Co 2p<sup>1/2</sup> em 795,5 eV, pode ser associado ao Co<sup>3+</sup>. Os picos de duplete de Co 2p<sup>3/2</sup>, em 782,5-782,8 eV, e de Co 2p<sup>1/2</sup>, em 797,6-797,2 eV, são atribuídos a um componente Co<sup>2+</sup>. De acordo com a literatura (Guan *et al.*, 2019; Marco *et al.*, 2000), a divisão *spin-órbita* observada, de cerca de 15,2-15,3 eV, também foi associada à presença de espécies Co<sup>3+</sup> e Co<sup>2+</sup>, bem como aos três satélites observados, que foram relatados como associados a essas espécies.

Além disso, o espectro de Fe 2p exibe picos de duplete devido ao acoplamento *spin-órbita* e picos de satélite (figura 3.12C). O espectro de Fe2p apresenta duas espécies de oxidação distintas: Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Os picos do duplete Fe 2p<sup>3/2</sup>, em 710,4 eV, e de Fe 2p<sup>1/2</sup>, em 723,9-724,0 eV, estão associados com Fe<sup>2+</sup>. Os picos do duplete Fe 2p<sup>3/2</sup>, em 712,3-712,4 eV, e de Fe 2p<sup>1/2</sup> em 726,0 eV, são atribuídos a um componente Fe<sup>3+</sup>.

Três energias de ligação diferentes são observadas para o O1s (figura 3.12 D, tabela 8). O primeiro, em 528,6 e 528,7 eV, é atribuído às espécies de oxigênio da rede/ligações metal-oxigênio. A segunda energia, em 529,9-530,1 eV, está associada a grupos hidroxila formados pela substituição do O<sup>2-</sup> da superfície, indicando que parte da superfície é hidroxilada. O terceiro pico, em 531,4-531,5 eV, está associado a defeitos de oxigênio (Vickerman; Gilmore, 2011) ou íons de oxigênio em baixa coordenação com a superfície.

A energia de ligação em 531 eV também está associada a um carbono oxigenado de contaminação; isso está de acordo com a energia de ligação observada de C1s, que é cerca de 288 eV (Foletto *et al.*, 2012). Os resultados da concentração atômica de XPS (%), no entanto, mostram diferenças claras e significativas entre as amostras não recozidas e aquelas recozidas a 650°C (tabela 7).

A razão atômica Co/Fe deve ser dois para o composto estequiométrico FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Na tabela 7, pode-se observar que a concentração atômica de Co na região superficial do FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não recozido (27,5%) é maior do que no sólido recozido (13,6%). Um enriquecimento de Co na superfície do sólido não recozido é observado, o que é claramente indicado pela razão Co / Fe = 4,7. Um cálculo de balanço de material para o sólido não recozido indica a presença de FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na superfície. Após o tratamento térmico, a razão Co/Fe nas amostras recozidas a 650°C

se aproxima da razão estequiométrica de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . As razões  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  são apresentadas na tabela 9.

**Tabela 8** - Posição da energia de ligação (eV) dos picos de ajuste dos espectros O 1s XPS e respectiva porcentagem de concentração (%) para  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  sintetizado, não calcinado e calcinado a 650°C

Samples	O 1s (%)
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ Não Calcinação	528.6 (17.6), 530 (60.3), 531.4 (22.3)
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ Calcinação a 650 °C	528.7 (10.2), 529.9 (60.3), 531.5 (29.5)

Tabela 1 - Razão das concentrações atômicas das espécies  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Cation / Amostras	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
Não Calcinação	3.7	0.4
Calcinação 650 °C	2.3	0.3

A razão estequiométrica O/(Fe + Co) no espinélio  $\text{AB}_2\text{O}_4$  é de 1,33. Portanto, um excesso de oxigênio na superfície dos sólidos é observado em ambas as amostras (tabela 8). O catalisador mais ativo apresentou maior quantidade de oxigênio na rede, o que sugere que a presença do óxido é importante para a atividade catalítica. O excesso de cobalto na superfície pode ser a razão para a maior atividade catalítica observada para o sólido não recozido. A razão  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  também é maior para o catalisador mais ativo.

Os resultados sugerem uma maior ocupação das espécies  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios octaédricos na superfície da estrutura espinélica. Alguns estudos sobre nanocatalisadores de espinélio e cobaltita de ferro mostraram que os locais  $\text{Oh Co}^{3+}$  são os locais cataliticamente ativos na oxidação da água (Vickerman; Gilmore, 2011; Guan *et al.*, 2019).

### 3.1.6 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X – ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ )

A composição elementar da superfície e os estados de oxidação dos elementos foram investigados por XPS para a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e a cobaltita de ferro ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ). Seus espectros de levantamento indicaram a presença de Co, Fe, O e C. A figura 3.13 (A-D) apresenta os espectros XPS de alta resolução de Co 2p, Fe 2p e O 1s, respectivamente. A determinação das espécies de Co e Fe foi realizada cuidadosamente por causa dos picos sobrepostos, os quais são devidos a diferentes estados de oxidação. Foi possível determinar a presença de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ , bem

como de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , o que é esperado nas posições octaédrica e tetraédrica dos espinélios. As energias de ligação (eV) dos elementos observados são apresentadas na tabela 10.

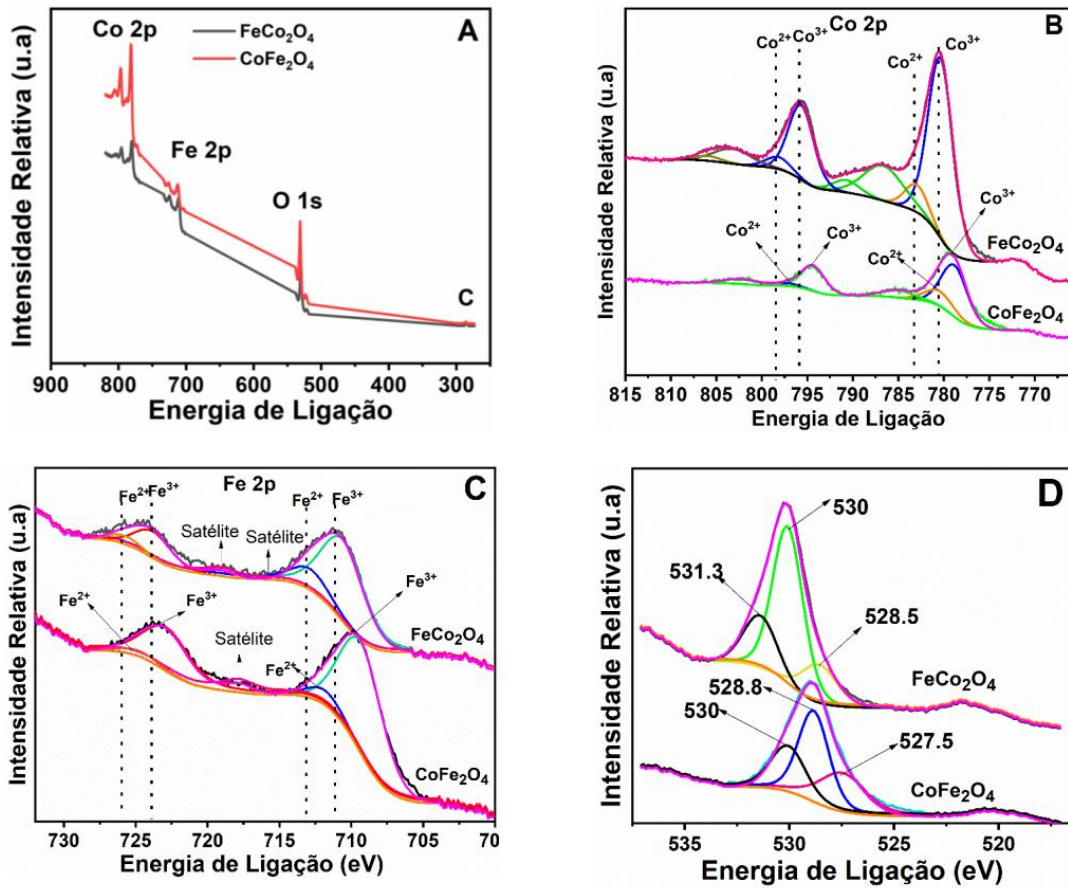
**Tabela 9** - Energia de ligação (eV) posição dos picos do Co 2p e Fe 2p do espectro de XPS do  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  e do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Nível do Core	$\text{FeCo}_2\text{O}_4$		$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	
	Co	Fe	Co	Fe
$2p_{3/2}$ Oh	780.3	710.4	779.8	710.3
$2p_{3/2}$ Td	782.5	712.3	781.5	712.9
Picos Satélite	789.5/786.4	715.9/719.0	786.1	718.8
$2p_{1/2}$ Oh	795.5	723.9	795.5	723.9
$2p_{1/2}$ Td	797.6	726.0	798.2	725.9
Picos Satélite	803.3	713.4	803.3	

As concentrações atômicas de superfície correspondentes (em %) e as razões estimadas dos elementos/cátions são apresentadas na tabela 11. A figura 3.13 A mostra os espectros de XPS de alta resolução das amostras dos espinélios  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . Conforme mostrado na figura 3.13 B, o espectro de alta resolução na região de Co 2p consiste em vários picos: um duplo ( $\text{Co}2p^{3/2}$  e  $\text{Co}2p^{1/2}$ ), devido ao acoplamento *spin-órbita*, e os picos dos satélites (tabela 10).

Os espectros de cobaltita indicam a presença de cátions  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ . O duplete, que atinge o pico de Co  $2p^{3/2}$  em 780,3-780,2 eV e Co  $2p^{1/2}$  em 795,5 eV, pode ser associado ao  $\text{Co}^{3+}$ . Já o duplete que atinge os picos de Co  $2p^{3/2}$  em 782,5-782,8 eV e Co  $2p^{1/2}$  em 797,6-797,2 eV é atribuído a um componente  $\text{Co}^{2+}$ . De acordo com a literatura, (De Koninck *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2017), a divisão *spin-órbita* observada, de cerca de 15,2-15,3 eV, também foi associada à presença de espécies  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  para a cobaltita, assim como aos três satélites observados que foram relatados como associados a essas espécies.

Além disso, o espectro de Fe 2p exibe picos de duplete devido ao acoplamento *spin-órbita* e picos dos satélites (figura 3.13 C). O espectro de Fe2p apresenta duas espécies de oxidação distintas:  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Os picos do duplete Fe  $2p^{3/2}$  em 710,4 eV e Fe  $2p^{1/2}$  em 723,9-724,0 eV estão associados com  $\text{Fe}^{2+}$ . Por sua vez, os picos do duplete Fe  $2p^{3/2}$  em 712,3-712,4 eV e Fe  $2p_{1/2}$  em 726,0 eV são atribuídos a um componente  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figura 3.13** - Espectros de XPS para a amostra FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (A) XPS espectro de alta resolução, (B) Co 2p, (C) Fe 2p, e (D) O 1s.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Três energias de ligação distintas são observadas para o O1s (figura 3.13 D, tabela 10). A primeira, em 528,6-528,7 eV, é atribuída às espécies de oxigênio da rede e/ou ligações metal-oxigênio. A segunda energia, em 529,9-530,1 eV, está associada aos grupos hidroxila formados pela substituição do O<sup>2-</sup> da superfície, indicando que parte da superfície é hidroxilada. O terceiro pico, em 531,4-531,5 eV, está associado a defeitos de oxigênio ou a íons de oxigênio em baixa coordenação com a superfície (Vickerman; Gilmore, 2011; Guan *et al.*, 2019).

A energia de ligação em 531 eV também está associada a um carbono oxigenado de contaminação; isso está de acordo com a energia de ligação observada de C1s, que é cerca de 288 eV (Ponce *et al.*, 1999; Biesinger *et al.*, 2011).

**Tabela 10** - Energias de ligação (BE) de O1s (eV) e respectiva porcentagem de concentração (%) das ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$

Amostras	BE (eV)	O (%)	BE (eV)	O (%)	BE (eV)	O (%)
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$	528.6	17.4	530.1	60.3	531.4	22.3
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	528.5	28,2	529.9	46.4	531.1	25.5

Os resultados da concentração atômica de XPS (%), no entanto, mostram diferenças pouco acentuadas entre a ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e a cobaltita de ferro  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . (tabelas 10 e 11). A razão atômica Co/Fe deve ser 0,5 (meio) para o composto estequiométrico, a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Na tabela 11, pode-se observar que a concentração atômica de Co na região superficial do espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é aproximadamente a metade daquela observada no outro espinélio,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , sendo este 2,4 maior do que a ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Um cálculo de balanço de material para a ferrita  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  indica a presença de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na superfície, o que aproxima da razão estequiométrica de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . As relações  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  são apresentadas na tabela 12.

**Tabela 11** - Concentração atômica das superfícies de Co, Fe, O e a razão relativas das concentrações

Catalisadores	Co	Fe	O	$\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{2+}$	Co: Fe	$\text{O}_\alpha$	$\text{O}_\beta$	$\text{O}_\gamma$
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$	27.5	4.9	60.1	2.4	5.6	10.5	36.2	13.4
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	11.5	9.8	63.2		1.2	28.2	46.4	25.5

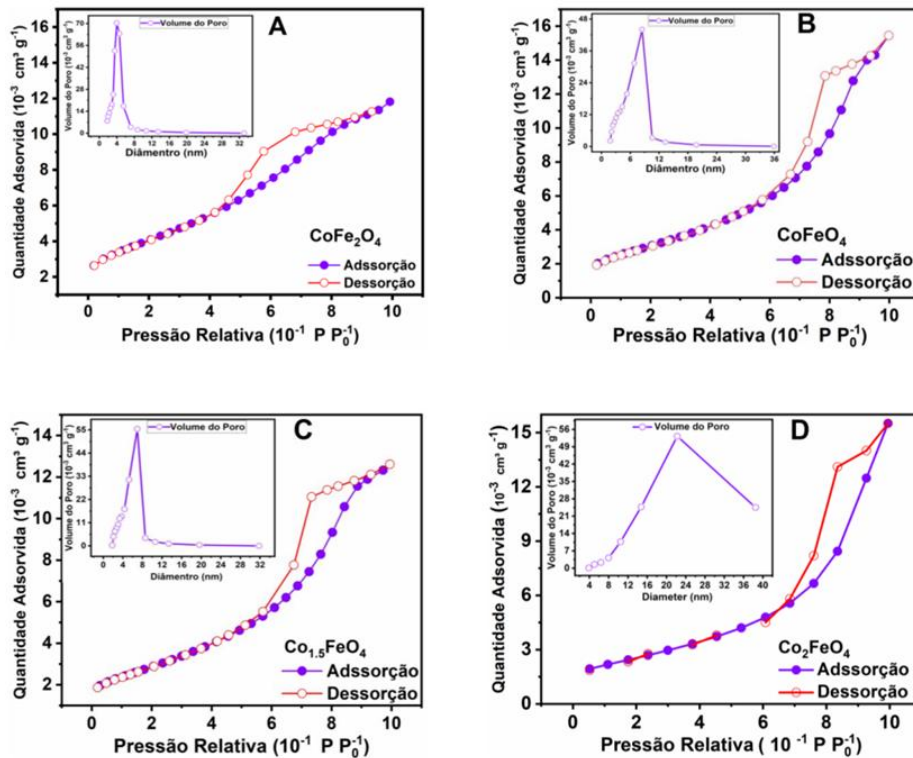
A razão estequiométrica O/(Fe + Co) nos espinélios  $\text{AB}_2\text{O}_4$  é 1,33. Portanto, é observado um excesso de oxigênio na superfície dos sólidos é observado em ambas as amostras (tabela 12). O catalisador mais ativo apresentou maior quantidade de oxigênio na rede, o que pode sugerir que a presença do óxido é importante para a sua atividade.

O excesso de cobalto na superfície pode ser a razão para a maior atividade catalítica observada para o sólido com maior teor de cobalto ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ). A razão  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  também é maior para o catalisador mais ativo (Biesinger *et al.*, 2011). Já para o catalisador menos ativo, com menor teor de cobalto, não se observam  $\text{Co}^{3+}$  nem  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme os dados das tabelas 10 e 12. Os resultados sugerem uma maior ocupação das espécies  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios octaédricos na superfície da estrutura espinélica mais ativa. Alguns estudos sobre nano-catalisadores de espinélios e cobaltitas de ferro mostraram que os locais dos sítios  $\text{Oh Co}^{3+}$  são os locais reais cataliticamente ativos na

oxidação da água (Ponce *et al.*, 1999; Biesinger *et al.*, 2011; Vickerman; Gilmore, 2011; Guan *et al.*, 2019).

### 3.1.7 Análise da Área Superficial dos Catalisadores Não Calcinados

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das amostras não calcinadas estão apresentadas na Figura 3.14.



**Figura 3.14** - Isotherma de adsorção (símbolo fechado) e dessorção (símbolo aberto) das amostras ( $FeCo_2O_4$ ,  $Co_{1.5}FeO_4$ ,  $CoFeO_4$  e  $CoFe_2O_4$ ).

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

O encarte apresenta a distribuição do tamanho de poro, obtida pela curva de dessorção. De acordo com a classificação da IUPAC, todas as amostras apresentam isoterma do tipo IV e histerese  $H_2$ , características de materiais mesoporosos (Foletto *et al.*, 2012). As estruturas mesoporosas, que devem surgir devido à agregação das nanopartículas, foram confirmadas pela análise de distribuição de tamanho de poros (encarte figura 3.14) e nas análises de MEV (figuras 29 C, 30 C, 31C e 32 C), as quais mostram uma distribuição de diâmetro de poros na região de mesoporos (2-50 nm). As curvas de distribuição do tamanho de poros exibem uma distribuição estreita para a amostra com menor razão  $[Co]/[Fe]$ , e a distribuição aumenta progressivamente para a maior razão (tabela 13).

**Tabela 12** - Área superficial (BET e Langmuir) e tamanhos dos poros das amostras  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Amostras	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	
	BET	Mesoporos (nm)
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$	92	10
$\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$	105	7,1
$\text{CoFeO}_4$	113	8,0
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	148	5,0

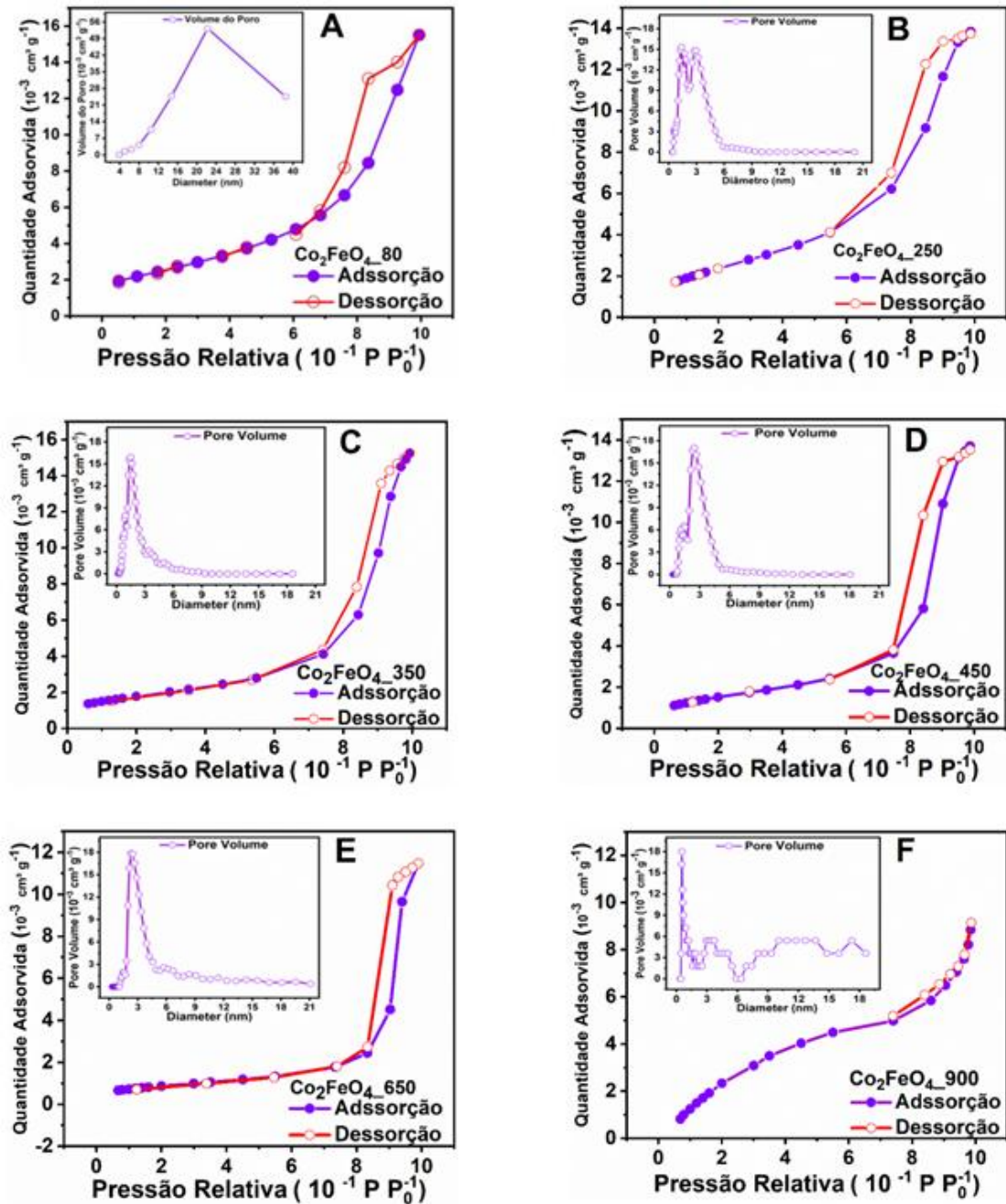
As áreas superficiais das amostras ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foram medidas pela técnica de fisissorção de  $\text{N}_2$  e calculada pelo método BET. Os resultados, listados na tabela 12, mostram que a área superficial aumentou da amostra com mais cobalto para a amostra com menor cobalto. Os dados das áreas sugerem que, nesse caso, a atividade catalítica não sofre influência das áreas dos nanomateriais. Esses materiais apresentam uma área média das nanopartículas de  $114,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , compatível com às áreas de pós obtidos via métodos de coprecipitação (Sing, 1985), o que tem grande importância para fins catalíticos.

Uma área maior permite uma maior acessibilidade das moléculas reagentes aos sítios catalíticos dos catalisadores (Natile, Glisenti, 2002). Os resultados obtidos sobre a variação da atividade catalítica sugerem que, nesses materiais à base de cobalto e ferro, esses metais, principalmente o cobalto, são o fator mais importante para a catálise, em detrimento da área, uma vez que a ferrita que apresenta a menor área é mais ativa cataliticamente e apresenta a maior razão Co/Fe (tabela 3).

### 3.1.8 Análise da Área Superficial dos Catalisadores Calcinados

Na figura 3.15 apresentada as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  da cobaltita ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ), calcinada em diferentes temperaturas (250,350,450,650 e  $900^\circ\text{C}$ ).

De acordo com a classificação da IUPAC, todas as amostras apresentam isoterma tipo IV e histerese  $\text{H}_2$ , típicas para materiais mesoporosos (Foletto, 2021). As estruturas mesoporosas, que devem aparecer devido à agregação das nanopartículas, foram confirmadas pela análise de distribuição de tamanho de poros (figura 3.16), a qual mostra uma distribuição de diâmetro de poros na região de mesoporos (2-50 nm). As curvas de distribuição do tamanho de poros exibem uma distribuição estreita para a amostra calcinada a  $900^\circ\text{C}$ , tornando-se progressivamente mais ampla em direção à amostra não calcinada (tabela 14).



**Figura 3.15** - Isotherma de adsorção (símbolo fechado) e dessorção (símbolo aberto) das amostras de FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinadas em diferentes temperaturas (250,350,450,650 e 900°C). O inserte apresenta a distribuição do tamanho de poro obtido pela curva de dessorção.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Na tabela 13 estão os resultados das áreas superficiais, diâmetros de poros e dos valores das atividades catalíticas (TOF) das amostras que foram calcinadas e calculados pelo método BET. Os resultados listados mostram uma diminuição gradual da área de  $92 \text{ a } 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o cobaltito FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não calcinado para os cobaltito calcinados de 250 a 900°C, respectivamente.

**Tabela 13** - Área superficial (BET e Langmuir) e tamanho dos poros das amostras de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  calcinadas (80, 250, 350, 450, 650, 900°C)

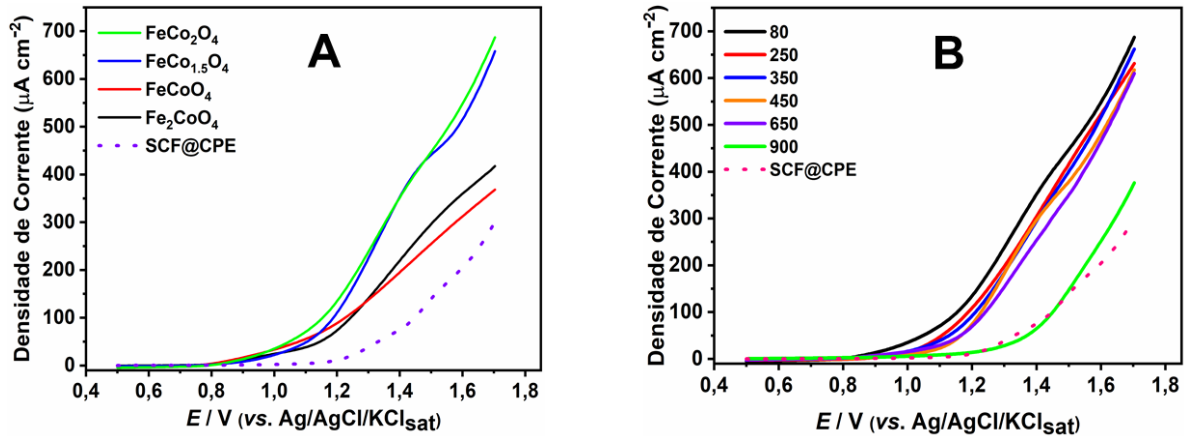
Amostras $\text{FeCo}_2\text{O}_4$	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	BET	Mesoporos (nm)
80 °C	92	10
250 °C	89	9,60
350 °C	62	14,50
450 °C	56	14
650 °C	32	22
900 °C	2,0	2,6

Com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma diminuição da área superficial específica das amostras calcinadas e uma diminuição do diâmetro médio dos poros, de 22 para 2,6 nm, para as amostras de cobaltito  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  não recozida e recozida na temperatura de 900°C, respectivamente. A diminuição das áreas e do diâmetro dos poros é de grande importância para fins catalíticos. Portanto, esses resultados sugerem que esses materiais com diâmetros de poros maiores permitem uma maior acessibilidade das moléculas reagentes ao catalisador (Sing, 1985; Foletto *et al.*, 2012). Além disso, esses resultados evidenciam que pode existir uma dependência da atividade catalítica com as áreas dos catalisadores (tabela 14). Este não é, porém, o único fator, pois os dados de XPS evidenciaram que uma maior concentração de cobalto na superfície das nanopartículas pode ser o principal fator.

### 3.1.9 Estudos Eletroquímicos

#### 3.1.9.1 Comportamento Eletroquímico

Para a avaliação das propriedades de oxidação da água, utilizando-se ferritas de cobalto do tipo espinélio como eletrocatalisadores, o material foi imobilizado em uma matriz de carbono CPE, produzindo eletrodos modificados com metal, isto é, SCF@CPE. Os resultados são exibidos na figura 3.16. Os resultados de LSV evidenciaram que todas as ferritas de cobalto promovem o incremento do sinal associado à oxidação da água, em comparação com o CPE puro (●●●), incluindo tanto as ferritas não calcinadas quanto a amostra calcinada. Na tabela 15, a oxidação da água iniciou-se aproximadamente em  $E_p \approx 0,85$  V para os materiais que tiveram a razão de cobalto e ferro (Co/Fe) variando de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0, conforme a figura 3.16 A. Na tabela 15 apresenta os resultados do sobrepotencial dos eletrodos preparados com várias razões de Co/Fe. A amostra com maior razão Co/Fe apresentou o menor sobrepotencial, com uma variação de 0,355 a 0,411 V.



**Figura 3.16** – Resultados da LSV.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Os ensaios de Voltametria de Varredura Linear (LSV) foram realizados com uma taxa de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  e um potencial de 5 mV. Na figura 3.16 A, os resultados de LSV comparam a atividade electrocatalítica do eletrodo de paste de carbono simples (CPE, ●●●) com a de diversas ferritas de cobalto do tipo espinélio (SCF@CPE) com diferentes estequiometrias. Foram analisadas as amostras  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (—),  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$  (—),  $\text{CoFeO}_4$  (—) e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (—). Já na B, os resultados de LSV examinam o efeito da temperatura de calcinação do desempenho electrocatalítico, utilizando a amostra  $\text{CoFeO}_4$  (—) como referência. As temperaturas de calcinação testadas foram  $80^\circ\text{C}$  (—),  $250^\circ\text{C}$  (—),  $350^\circ\text{C}$  (—),  $450^\circ\text{C}$  (—),  $650^\circ\text{C}$  (—) e  $900^\circ\text{C}$  (—).

Conforme reportado na literatura, os espinélios à base de Co-Fe demonstram alta atividade para o OER (Zhou *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2014; Rani *et al.*, 2020). Como observado na figura 3.16 (A-B), para os materiais não calcinados e calcinados, respectivamente, há uma boa concordância entre os resultados obtidos. A atividade electrocatalítica aumenta com a quantidade da Co na seguinte ordem para as amostras não calcinadas:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 < \text{CoFeO}_4 < \text{FeCo}_{1.5}\text{O}_4 < \text{FeCo}_2\text{O}_4$ .

E para as amostras calcinadas, a ordem de atividade é:  $900^\circ\text{C} < 650^\circ\text{C} < 450^\circ\text{C} < 350^\circ\text{C} < 250^\circ\text{C}$ . Isto é evidenciado por uma mudança de 100 mV do potencial de início para valores mais baixos, bem como por um aumento da densidade de corrente quando a razão Co/Fe aumenta de 0,5 para 2,0. Todos os catalisadores mostram desempenho semelhante ou melhor do que o CPE puro.

**Tabela 14** - O potencial On set e o sobrepotencial dos eletrodos preparados em diferentes razões de Co/Fe

Catalisadores	Potencial On Set (V)	Potencial de Equilíbrio (V)	Sobrepotencial (V)
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,756	0,401	0,355
FeCo <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	0,808	0,401	0,407
FeCoO <sub>4</sub>	0,746	0,401	0,345
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,812	0,401	0,411

Para o material que foi submetido às seguintes temperaturas de calcinação: 250°C, 350°C, 450°C, 650°C e 900°C, a oxidação da água iniciou-se em  $E_p \approx 0,90$  V, ao passo que a cobaltita submetida à temperatura de calcinação de 900°C apresentou um discreto incremento do sinal, quando comparado com o ensaio em branco (figura 3.16 B).

Esses resultados sugerem que, para oxidar a água totalmente, necessitamos aplicar uma diferença de potencial igual ou superior ao potencial da água, que é 1,23 V, acrescido de 0,355 V para a amostra com maior teor de cobalto. Os resultados obtidos, comparados com o valor teórico de 0,6 V de sobrepotencial para oxidar a água, sugerem ainda que esses electrocatalisadores apresentam uma melhora em relação aos valores teóricos calculados.

**Tabela 15** - O potencial On set e o Sobre potencial dos Eletrodos preparados a partir do FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinados em diferentes temperaturas

Catalisadores	Potencial On Set (V)	Potencial de Equilíbrio (V)	Sobre potencial (V)
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _80	0,756	0,401	0,355
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _250	0,958	0,401	0,557
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _350	0,930	0,401	0,529
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _450	0,994	0,401	0,593
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _650	0,939	0,401	0,538
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _900	1,000	0,401	0,599

### 3.1.10 Avaliação Catalítica

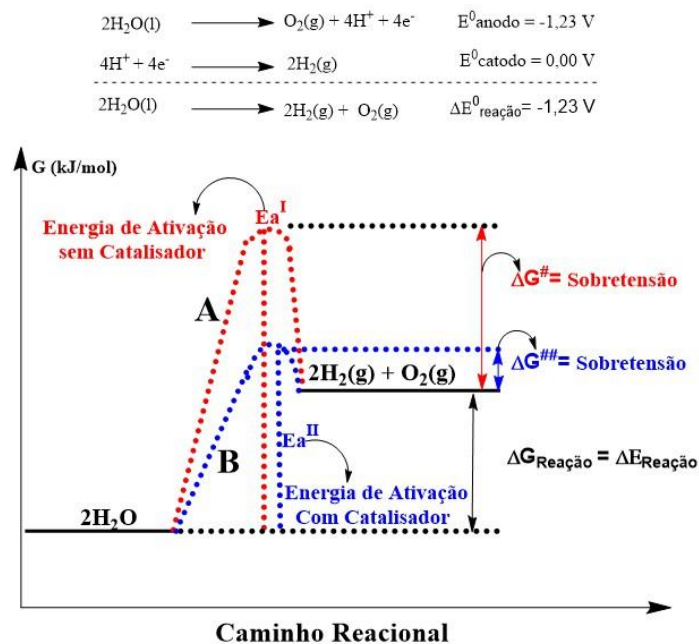
#### 3.1.10.1 Estudo da Atividade Catalítica de Oxidação da Água

A reação global redox da divisão da água em uma célula eletroquímica pode ser descrita como a semirreação de formação de hidrogênio no cátodo e a semirreação de formação de oxigênio no

ânodo. A semirreação de oxidação representada na equação 8 tem potencial de redução  $E = + 1.23 - (0,059 \times \text{pH}) \text{ V}$  (fator termodinâmico).



Esta semirreação, aparentemente simples, compreende um processo complexo, multieletrônico e multietapas, que leva a limitações cinéticas para oxidação da água. Como regra geral, para que a oxidação da  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  ocorra em taxas observáveis, é necessário um potencial excedente de aproximadamente 0,6 V, denominado de sobretensão, o qual se relaciona a fatores cinéticos. Esta situação também é necessária para fortes agentes oxidantes, como o  $\text{Ce}(\text{IV})$  ( $E^\circ = + 1,67 \text{ V}$ ) e  $\text{MnO}_4^-$  ( $E^\circ = + 1,51 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 0$ ), que são termodinamicamente capazes de oxidar a água. No entanto, devido à grande barreira de ativação, a água é praticamente inerte para ambos os reagentes, e um catalisador deve ser usado para diminuir esta barreira cinética (figura 3.17, que ilustra os caminhos A – não catalisada – e B – com o uso de um catalisador – e as equações de potencial de eletrodo).



**Figura 3.17** - Semirreações para a eletrólise da água e um diagrama de energia para a oxidação da água não catalisada (-vermelha) e catalisada (-azul).

Fonte: própria, extraída do *software ChemDraw Ultra 12*.

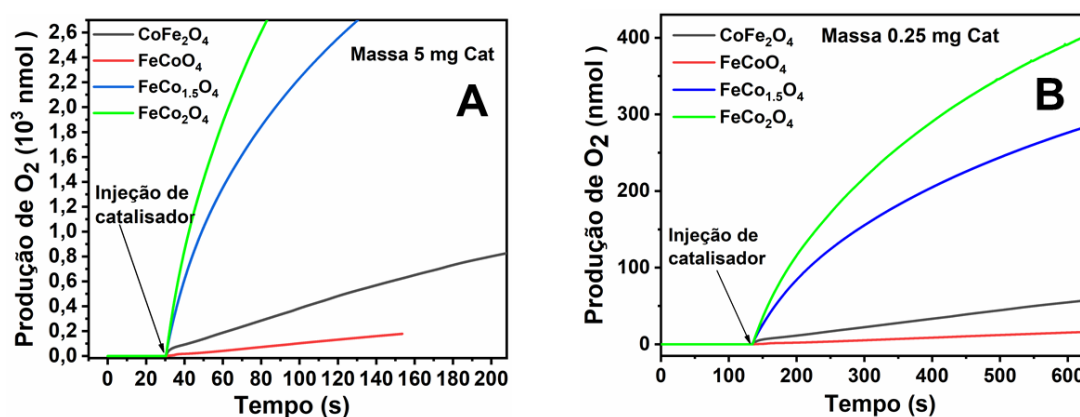
Desta forma, as atividades catalíticas de oxidação da água para os materiais preparados foram avaliadas por meio de uma reação modelo. Para isso, utilizou-se um sal de cério (IV) como



sistema foi montado na Célula de Eletrodo DW1/AD, que estava acoplado com o reator catalítico para oxidação da água (figura 2.5), em medições feitas com as amostras preparadas no estado sólido (figura 2.4).

### 3.1.10.2 Teste Catalítico para a Oxidação da Água

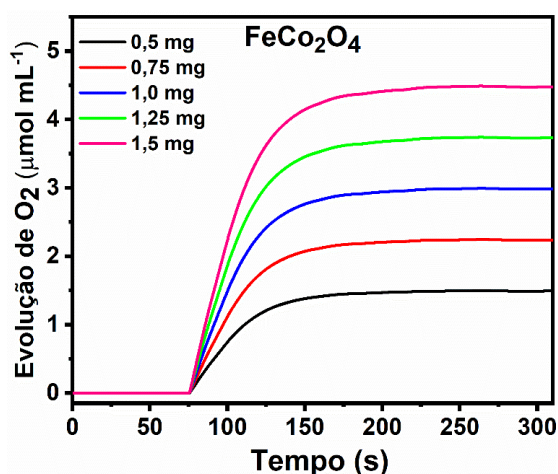
Para o estudo da atividade catalítica de oxidação da água, vários testes foram realizados a fim de estabelecer uma quantidade de catalisador que fosse considerado como padrão, a ser utilizada para outros testes subsequentes. Inicialmente, os sólidos preparados foram mantidos em suspensão, cuja concentração molar de Co e Fe foi determinada pela técnica de AAS (tabela 2). Após a realização de vários testes catalíticos (figura 3.20 A-B), os materiais em suspensão foram colocados em uma estufa para secagem em atmosfera ambiente, à temperatura de 80°C por 12 h.



**Figura 3.20** - Curva cinética de produção de oxigênio para os catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$  e  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , (A) e em suspensão (B).

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Nos testes catalíticos, observou-se que os materiais em suspensão apresentaram um tempo de indução menor do que o dos materiais sólidos; razão pela qual os tempos de indução para o cálculo do TOF e TON foram normalizados. O uso excessivo da massa do catalisador (5 mg) (figura 3.20 A) levou as curvas a ultrapassarem a capacidade do equipamento em efetuar a medida, do mesmo modo o uso de pouco catalisador fez com que o equipamento. Da mesma forma, o uso de pouco catalisador impediu que o equipamento utilizasse toda a sua capacidade de medição, conforme pode ser observado na figura 3.20 B. Com base nesses estudos, foram realizados novos testes com o material mais ativo (figura 3.21), o que possibilitou a otimização dos testes catalíticos. De acordo com os teste realizados, concluiu-se que amassa ideal seria 1,0 mg de catalisador ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ), valor que orientou os estudos subsequentes.



**Figura 3.21** - Curva cinética de produção de oxigênio para a ferrita  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  em função da quantidade do catalisador no estado sólido.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Para os catalisadores secos a  $80^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinados em diferentes temperaturas (tabela 17), soluções sólidas a 10% em massa do catalisador foram preparadas utilizando o sal  $\text{NaNO}_3$  como solvente. O mesmo procedimento foi adotado para os materiais não calcinados (tabela 18). A escolha desse sal baseou-se no ânion do sal do oxidante químico CAN (nitrato de cério (IV) amoniacal), o que garantiu a ausência de interferência na oxidação da água frente a reação modelo (figura 3.19).

**Tabela 16** - Soluções preparadas dos compostos sintetizados para catálise da água dos compostos calcinados

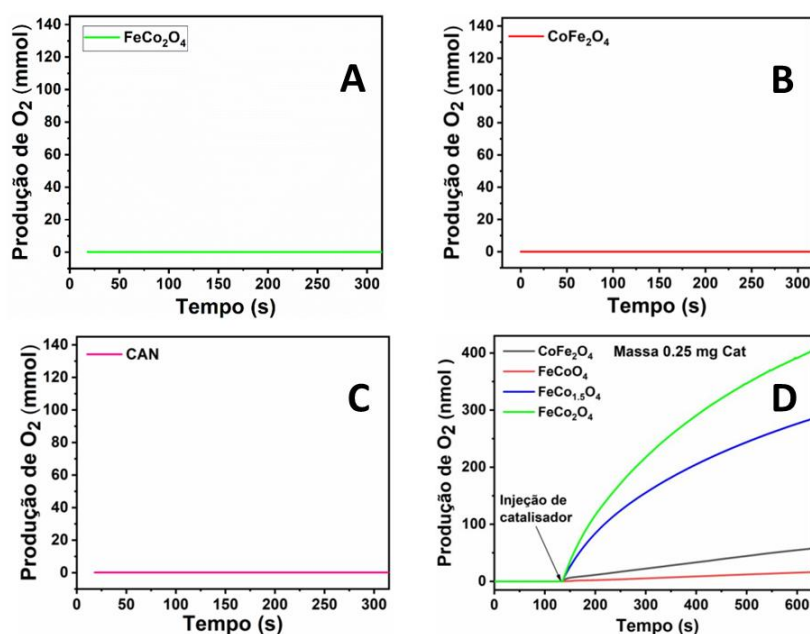
Catalisadores Preparados Calcinados	Concentração dos catalisadores (%) no solvente $\text{NaNO}_3$ (sólido)
$\text{FeCo}_2\text{O}_4_{250}$	10
$\text{FeCo}_2\text{O}_4_{350}$	10
$\text{FeCo}_2\text{O}_4_{450}$	10
$\text{FeCo}_2\text{O}_4_{650}$	10
$\text{FeCo}_2\text{O}_4_{900}$	10

As soluções foram preparadas utilizando gral e pistilo, ambos feitos de material ágata. Os materiais sólidos foram então macerado até se tornarem homogêneos, apresentando uma única cor e finamente dividido. A opção por preparar as soluções em 10 % em massa dos catalisadores teve

o objetivo de mitigar os erros de pesagem, dada a capacidade da balança, e padronizar a quantidade a ser utilizada no reator (figura 2.4). Soluções sólidas a 10% de todos os materiais sintetizados, tanto calcinados quanto para os não calcinados, foram preparadas. Além disso, ensaio em branco foram realizados tanto para o oxidante quanto para os catalisadores, como pode ser observado na figura 3.22 (A-D). Todos os catalisadores apresentaram um incremento do sinal de produção de oxigênio em relação à reação modelo (figura 3.18), tanto para os materiais com maior quantidade de cobalto ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ) quanto para o de menor quantidade de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

**Tabela 17** - Soluções preparadas dos compostos sintetizados para catálise da água dos compostos não calcinados

Catalisadores Preparados	Concentração dos catalisadores
Não Calcinados	(%) no solvente $\text{NaNO}_3$ (sólido)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	10
$\text{CoFeO}_4$	10
$\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$	10
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$	10

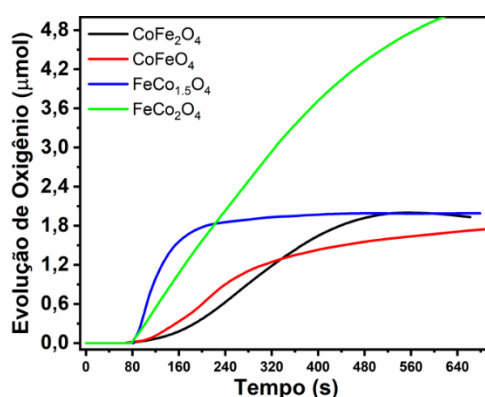


**Figura 3.22** - Curva cinética de produção de oxigênio para os catalisadores  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  Branco (A),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Branco (B), CAN Branco (C),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$  e  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (D).

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Inicialmente, experimentos de otimização foram realizados com o catalisador mais ativo, a fim de se alcançar a melhor eficiência catalítica (figura 3.23). Conforme demonstrado na figura 3.23, o catalisador  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  apresentou a melhor atividade de oxidação da água na concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  em solução de  $\text{HNO}_3$  (0,1 M, pH 1,0), em comparação a seus análogos ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ).

Como mostrado na figura 3.23, uma quantidade desprezível de  $\text{O}_2$  foi detectada na ausência de catalisador, validando o papel destes nas reações de oxidação da água. Todas as quatro amostras manifestaram atividades catalíticas pronunciadas para a oxidação da água quando normalizadas para a massa ou área de superfície dos nanocatalisadores (tabela 20). Os dados relevantes da atividade catalítica das amostras preparadas em diferentes concentrações de cobalto estão resumidos na tabela 19. Os resultados mostram que as amostras com maior teor de cobalto é a mais ativas.



**Figura 3.23** - Curva cinética de produção de oxigênio para os catalisadores  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

**Tabela 18** - Área de superfície, tamanho de poro e frequência de *turnover* TOF para as Amostras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFeO}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$

Nanocatalisadores não calcinado	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$P_s$ (nm) <sup>b</sup>	Razão de Evolução $\text{O}_2$ $\text{mmol s}^{-1}$
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$	92	10	17.50
$\text{Co}_{1.5}\text{FeO}_4$	105	7,1	10.73
$\text{CoFeO}_4$	113	8,0	0,52
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	148	5,0	1,10

Em seguida, as atividades catalíticas dos catalisadores não calcinados e calcinados em

diferentes temperaturas foram estudadas.

Conforme a figura 3.24, a temperatura de recozimento do  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  teve um grande impacto no desempenho catalítico (tabela 20). Os resultados obtidos não se relacionam apenas à estrutura e morfologia do catalisador, mas também dependem da composição da superfície rica em cobalto. Obtivemos a melhor taxa de evolução de  $\text{O}_2$  para o catalisador  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  que não foi recozido, sendo apenas seco a  $80^\circ\text{C}$  (tabela 20). Este desempenho aprimorado resultou, provavelmente, da maior quantidade de cobalto na superfície do catalisador (conforme observado por XPS, figura 3.12 B e tabela 9) e da presença de locais cataliticamente ativos mais expostos.

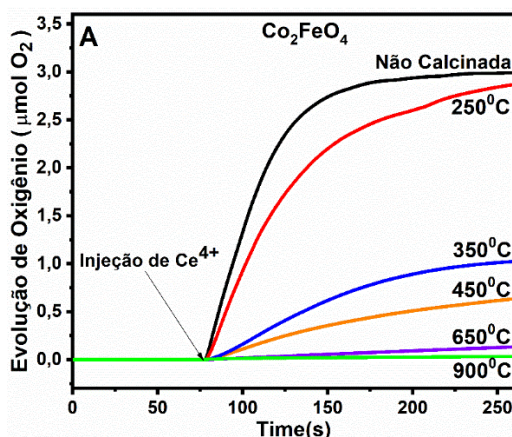
**Tabela 19** - Área de superfície, tamanho de poro e frequência de *turnover* TOF para as amostras,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (80, 250, 350, 450, 650,  $900^\circ\text{C}$ )

Nanocatalisadores calcinado temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$P_s$ (nm) <sup>b</sup>	Razão de Evolução $\text{O}_2$ ( $\text{mmol s}^{-1}$ )
Não Calcinado	92	10.0	17.50
250	89	9.60	16.50
350	62	14.5	5.90
450	56	15.1	3.53
650	32	22.0	0.767
900	2.0	2.60	0.085

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$  = Área específica da superfície; <sup>b</sup> $P_s$  = Tamanho do poro.

O processo de calcinação em diferentes temperaturas levou os materiais à desidratação irreversível, como pode ser observado nas figuras 3.2, 3.3 D-VI e 3.7. Esse processo, descoberto em estudo anterior por Zhou (2013), proporcionou uma compreensão mais precisa em um nível microscópico.

O tratamento térmico do catalisador  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  a temperaturas de 250, 350, 450, 650 e  $900^\circ\text{C}$  é suficiente para remover toda a água estrutural, o que pode ou não levar a uma transformação de fase adicional (figura 3.7), comprometendo assim o desempenho catalítico (figura 3.24 e tabela 20). Segundo Zhong *et al.* (2011), Zhao *et al.* (2008) e Zhou (2013), e uma certa quantidade de água incorporada nas fases de alguns óxidos pode favorecer a oxidação catalítica da água. O material mais ativo,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , não calcinado, pode apresentar todas essas características descritas por Marco *et al.* (2000), Deng e Tuysuz (2014), Zhou (2017) e o que corrobora com os dados de FTIR, DRX, TG/DTA e XPS obtidos nos nossos resultados.



**Figura 3.24** - Curva cinética de produção de oxigênio em função da temperatura de calcinação da ferrita  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ .

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

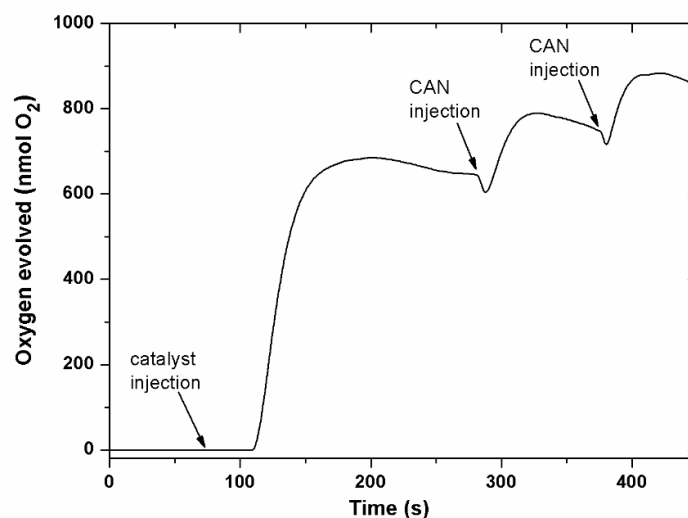
### 3.1.11 Comparação da Atividade Catalítica das Ferritas com a Literatura

Na tabela 20 estão apresentados alguns materiais que foram comparados com os sintetizados neste trabalho. Como pode ser observado, a ferrita  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (80°C) sintetizada nessas condições apresentou um melhor resultado quando comparada com outras ferritas.

Esses resultados mostram que as ferritas de cobalto são materiais promissores para estudos posteriores na área de fotocatalise da água (Zhou *et al.*, 2017, Rani *et al.*, 2020; Casbeer *et al.*, 2021). Apesar de não ter sido abordado nesse trabalho, esses materiais apresentam potencial fotocatalítico, uma vez que operam na região do visível. De acordo com os resultados do *band gap* ( $E_g$ ), todos os materiais sintetizados nesse trabalho apresentaram  $E_g$  que variou 1,0 a 1,99 eV. Esses resultados encontram-se no apêndice A (figuras 1A e 2<sup>a</sup>).

**Tabela 20** - Comparação da atividade catalítica e de produção de  $\text{O}_2$  com a literatura

Catalisadores	Atividade TOF ( $\text{mol mol}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Produção $\text{O}_2$ ( $\mu\text{mol/mol Co}$ )	Oxidante	Referência
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (80°C)	$7,4 \cdot 10^{-3}$	3,0	Ce (IV)	Nesse Trabalho
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (250°C)	$4,7 \cdot 10^{-3}$	2,9	Ce (IV)	Nesse Trabalho
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (350°C)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	Ce (IV)	Nesse Trabalho
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ (450°C)	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,6	Ce (IV)	Nesse Trabalho
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$0,81 \cdot 10^{-3}$	10,1	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Zhou et al. (2017)
$\text{Fe}_{1,1} \text{Co}_{1,9}\text{O}_4$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	14,9	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Zhou et al. (2017)
$\text{Mn}_{1,1} \text{Co}_{1,9}\text{O}_4$	$0,68 \cdot 10^{-3}$	8,6	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Zhou et al. (2017)
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	13,2	Ce (IV)	Yang et al. (2014)



**Figura 3.25** - Curva cinética de produção de oxigênio com injeção sucessiva de CAN para o catalisador FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

Na figura 45 mostra que, quando o oxidante é consumido ou saturado no reator, a adição de mais duas porções de 50  $\mu\text{L}$  ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ) de CAN (oxidante) é registrada por um aumento rápido da produção de O<sub>2</sub>. Isto sugere que, mesmo após atingir a saturação de O<sub>2</sub>, o catalisador permanece ativo e a adição de mais agente de sacrifício produz mais O<sub>2</sub>. Cabe ressaltar que a formação do O<sub>2</sub> está relacionada ao consumo de cério (razão  $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/[\text{O}_2] = 4,2$ ). Por isso, o reator é carregado com excesso de 47,6 vez de CAN por mol de catalisador. Contudo, após os ciclos catalíticos, esse reagente é consumido, atingindo a saturação de O<sub>2</sub>, sendo necessário a adição de mais CAN.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram preparados espinélios com diferentes composições de cobalto e ferro, com razões ( $[Co]/[Fe]$ ) que variaram entre 0,5 e 2,0. O espinélio com maior teor de cobalto (cobaltita  $FeCo_2O_4$ ) foi calcinado em diferentes temperaturas (250, 350, 450, 650 e 900°C), gerando cinco novas amostras.

Os espinélios  $CoFe_2O_4$ ,  $FeCoO_4$ ,  $FeCo_{1.5}O_4$  e  $FeCo_2O_4$ , sintetizados, foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (XPS, FTIR e DRX), TEM, SEM, TG/DTA, eletroquímica e análise de área específica (BET). As análises de FTIR confirmaram a presença de grupos característicos (Co-O e Fe-O) em ambientes tetraédricos e octaédricos para todos os espinélios. Os dados de DRX confirmaram a presença de índices de Miller para as cobaltitas e para as ferritas, característicos da estrutura espinélicas, de acordo com as respectivas cartas cristalográficas. Os dados de XPS confirmaram a presença dos íons  $Co^{2+}$  e  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , característicos em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

Os quatro espinélios mostraram que são espécies ativas na oxidação da água a oxigênio molecular. Os dados catalíticos da  $FeCo_2O_4$  apresentaram atividade catalítica 15 vezes superior à da ferrita análoga  $CoFe_2O_4$ .

Todas as amostras foram analisadas eletrocataliticamente para avaliação de diminuição do sobrepotencial. Os resultados das reações eletrocatalíticas indicam que a espécie  $FeCo_2O_4$  é eletrocataliticamente mais ativa e responsável pela reação de oxidação da água a oxigênio molecular. Além disso, todos os eletrodos modificados apresentaram atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação da água, sendo que o espinélio  $FeCo_2O_4$  apresentou o menor sobrepotencial (tabela 15).

Os resultados discutidos acima confirmam que as ferritas  $CoFe_2O_4$ ,  $FeCoO_4$  e as cobaltitas  $FeCo_{1.5}O_4$  e  $FeCo_2O_4$  apresentam características catalíticas promissoras para reação de oxidação da água. Os resultados sugerem, ainda, que o material que não foi tratado termicamente apresentou menor cristalinidade e se mostrou mais interessante do que os materiais com maior cristalinidade. Os resultados de UV-VIS mostram que tanto as ferritas quanto as cobaltitas podem ser usadas na reação fotocatalítica da água, pois apresentam resultados de *band gap* na região da luz visível, sendo que o *band gap* máximo encontrado para os espinélios foi de 1,99 eV.

Após as caracterizações, os espinélios foram testados na oxidação da água com um eletrodo do tipo Clark. Os resultados mostraram que todas as ferritas catalisam a oxidação da água, sendo a cobaltita, o espinélio com maior teor de cobalto ( $FeCo_2O_4$ ) é a mais ativa para oxidar a água, com TON de 1850 e TOF igual a 7,4 ( $mmol O_2 mol^{-1} Co^{-1} s^{-1}$ ).

## 5 REFERÊNCIAS

AKHTER, Shahida et al. Synthesis, structural and physical properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, n. 11, p. 1675-1681, 2011.

BIESINGER, Mark C. et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2717-2730, 2011.

BP Energy Outlook. **Considerações sobre o Brasil**. 2018. Disponível em : <http://www.bp.com/statisticalreview>. Acesso em : 20. Nov. 2019.

CASBEER, Erik; SHARMA, Virender K.; LI, Xiang-Zhong. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, 2012.

CHEREVKO, Serhiy et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru,  $\text{RuO}_2$ , Ir, and  $\text{IrO}_2$  thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. **Catalysis Today**, v. 262, p. 170-180, 2016.

CONNOR, R. B. N. E. A. N. **Ecological Sustainability: Understanding Complex Issues**. Ed. CRC Press, 2017.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Hsin Yueh, 1986.

DE KONINCK, Mathieu; POIRIER, Simon-Claude; MARSAN, Benoît.  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  used as bifunctional electrocatalyst: physicochemical properties and electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 11, p. A2103, 2006

EISENBERG, Richard. Rethinking water splitting. **Science**, v. 324, n. 5923, p. 44-45, 2009.

DELIGÖZ, H. et al. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.2$ ) nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 646-654, 2013.

DENG, Xiaohui; TÜYSÜZ, Harun. Cobalt-oxide-based materials as water oxidation catalyst: recent progress and challenges. **ACS catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3701-3714, 2014.

DENTON, Alan R.; ASHCROFT, Neil W. Vegard's law. **Physical review A**, v. 43, n. 6, p. 3161, 1991.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Annual Energy Outlook 2020 with Projections to 2050**. 2020. Disponível em: [www.eia.gov/aeo](http://www.eia.gov/aeo). Acesso em: 20. Nov. 2019.

FERREIRA, T. A. S. et al. Structural and morphological characterization of  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinels prepared by a coprecipitation method. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 2, p. 383-392, 2003.

FOLETTTO, Edson Luiz et al. Synthesis of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. **Microporous and mesoporous materials**, v. 163, p. 29-33, 2012.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, A. et al.  $\text{TiO}_2$  photoelectrochemistry and photocatalysis. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

FUKUZUMI, Shunichi; HONG, Dachao; YAMADA, Yusuke. Bioinspired photocatalytic water reduction and oxidation with earth-abundant metal catalysts. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 20, p. 3458-3467, 2013.

GAN, Jiayong; LU, Xihong; TONG, Yexiang. Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation. **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7142-7164, 2014.

GONÇALVES, Renato V. et al. Photochemical hydrogen production of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nanotubes decorated with  $\text{NiO}$  nanoparticles by modified sputtering deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 11, p. 5855-5863, 2017.

GUAN, Xiangfeng et al. Solvent-tuned synthesis of mesoporous nickel cobaltite nanostructures and their catalytic properties. **Applied Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1100, 2019.

GUEYE, M.; GUENE, M. Structural characterisation of nickel-cobalt spinel-related oxides of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.2$ ) prepared by four different routes using XRD, FTIR, UV-VIS-NIR and XPS. **Ghana Journal of Science**, v. 55, p. 27-36, 2015.

HAMDANI, M. R. N. S.; SINGH, R. N.; CHARTIER, PJJES.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Co-based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes. **International journal of electrochemical science**, v. 5, n. 4, p. 556-577, 2010.

HISATOMI, Takashi; KUBOTA, Jun; DOMEN, Kazunari. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

HOUSHIAR, Mahboubeh et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43-48, 2014.

HUANG, Jingwei et al. New insights into water oxidation reactions from photocatalysis, electrocatalysis to chemical catalysis: an example of iron-based oxides doped with foreign elements. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 15, p. 9918-9921, 2016.

HUANG, Sheng et al. CdS-based semiconductor photocatalysts for hydrogen production from water splitting under solar light. In: **Nanotechnology for Sustainable Energy**. American Chemical Society, 2013. p. 219-241.

IEA – International Energy Agency. [S.l.]. 2020.

JOYA, Khurram Saleem et al. Molecular catalytic assemblies for electrodriven water splitting. **ChemPlusChem**, v. 78, n. 1, p. 35-47, 2013.

KANAN, Matthew W.; NOCERA, Daniel G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>. **Science**, v. 321, n. 5892, p. 1072-1075, 2008.

KARAZHANOV, S. Zh et al. Comparative analysis of electronic structure and optical properties of crystalline and amorphous silicon nitrides. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 5, 2009.

LEE, Y. et al. Synthesis and Activities of Rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. **Phys.Chem. Lett.**, v. 3, p. 399-404., 2012.

LI, Shao-Gang et al. Inkjet printing of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on a mesoscopic TiO<sub>2</sub> film for highly efficient perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 17, p. 9092-9097, 2015.

LIDE., D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, n. 95th, 2014-2015.

LIU, Yingying et al. Catalytic Water Oxidation by Ruthenium (II) Quaterpyridine (qpy) Complexes: Evidence for Ruthenium (III) qpy-N, N'''-dioxide as the Real Catalysts. **Angewandte Chemie**, v. 126, n. 52, p. 14696-14699, 2014.

MACIEL, Sara Alves. **Preparação e caracterização de compósitos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>**. 2016.

MARCO, J. F. et al. Characterization of the nickel cobaltite, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, prepared by several methods: an XRD, XANES, EXAFS, and XPS study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 153, n. 1, p. 74-81, 2000.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**. 6<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MEYER, Thomas J.; SHERIDAN, Matthew V.; SHERMAN, Benjamin D. Mechanisms of molecular water oxidation in solution and on oxide surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 20, p. 6148-6169, 2017.

NAKAGOMI, Fabio et al. The influence of cobalt population on the structural properties of Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 9, 2007.

NAKAGOMI, F. et al. Cation distribution of Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A resonant X-ray diffraction study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 842, p. 155751, 2020.

NATILE, Marta Maria; GLISENTI, Antonella. Study of surface reactivity of cobalt oxides: interaction with methanol. **Chemistry of materials**, v. 14, n. 7, p. 3090-3099, 2002.

NELSON, D.L. et al. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 7. ed. Porto Alegre: Artmed, 2018.

NIKOLOV, I. et al. Electrocatalytic activity of spinel related cobaltites M<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (M= Li, Ni, Cu) in the oxygen evolution reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 429, n. 1-2, p. 157-168, 1997.

O'NEIL, Hugh St C.; NAVROTSKY, Alexandra. Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. **American Mineralogist**, v. 69, n. 7-8, p. 733-753, 1984.

PONCE, Jilberto et al. Preparation of nickel aluminum–manganese spinel oxides Ni<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for oxygen electrocatalysis in alkaline medium: Comparison of properties stemming from different preparation methods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 145, n. 1, p. 23-32, 1999.

RANA, Subhasis; PHILIP, John; RAJ, Baldev. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier Transform Infrared Transmission Spectrometry and Thermogravimetry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 264-269, 2010.

RANI, B. Jansi et al. Electrochemical water splitting exploration of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  cobaltites. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 41, p. 17679-17692, 2020.

REN, Xiao et al. Controlled growth of  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles on reduced graphene oxide for highly efficient photocatalysis. **Nanoscale**, v. 8, n. 2, p. 752-756, 2016.

REN21. **Renewables 2018 Global Status Report**. 2019. Disponível em: <https://www.ren21.net/>. Acesso em: 20. Nov. 2019.

ROSNAN, R. M. et al. Effects of Mg substitution on the structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticle ferrites. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 4, p. 047501, 2016.

SERPONE, Nick; BORGARELLO, Enrico; GRÄTZEL, Michael. Visible light induced generation of hydrogen from  $\text{H}_2\text{S}$  in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 6, p. 342-344, 1984.

SAJJIA, M. et al. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1147-1154, 2014.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Foundations of Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SHI, Jinwen; GUO, Liejin.  $\text{ABO}_3$ -based photocatalysts for water splitting. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 6, p. 592-615, 2012.

SKOOG, D.A. et al. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2007.

SING, Kenneth SW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOLER, Maria AG et al. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid. **Langmuir**, v. 23, n. 19, p. 9611-9617, 2007.

THOMAZ, Douglas Vieira et al. Electrochemical Study Of Albendazole And Mebendazole Adsorbates On Activated Charcoal Modified Electrode. **Life Science Informatics Publications**, v. 4, n. 3, p. 156-163, 2018.

TRASATTI, Sergio. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991.

TURQUAT, Ch et al. V-doped HfO<sub>2</sub>: Thermal stability and vanadium valence. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 1025-1032, 2001.

VICKERMAN, John C.; GILMORE, Ian S. (Ed.). **Surface analysis: the principal techniques**. John Wiley & Sons, 2011.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WEST, A.R. **Solid State Chemistry and its Applications**. 2<sup>a</sup> edição. Student Edition. New Delhi : John Wiley & Sons, 2014.

YANG, Yang et al. Efficient electrocatalytic oxygen evolution on amorphous nickel–cobalt binary oxide nanoporous layers. **ACS nano**, v. 8, n. 9, p. 9518-9523, 2014.

ZHAO, Lijun et al. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 2, p. 245-252, 2008.

ZHONG, Diane K. et al. Photo-assisted electrodeposition of cobalt–phosphate (Co–Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1759-1764, 2011.

ZHOU, Fengling et al. Improvement of catalytic water oxidation on MnO<sub>x</sub> films by heat treatment. **ChemSusChem**, v. 6, n. 4, p. 643-651, 2013.

ZHOU, Xichen et al. Iron–cobalt bimetal oxide nanorods as efficient and robust water oxidation catalysts. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 32, p. 10602-10610, 2017.

ZHOU, Zhongpo et al. Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 6972-6975, 2008.

## APÊNDICE

### UV-Vis

Os resultados das espectroscopias UV-Vis realizadas sobre todas as amostras podem ser vistos nas figuras 1A e 2B. Para as análises dos sólidos (pós), utilizou-se o método de reflectância difusa (RD).

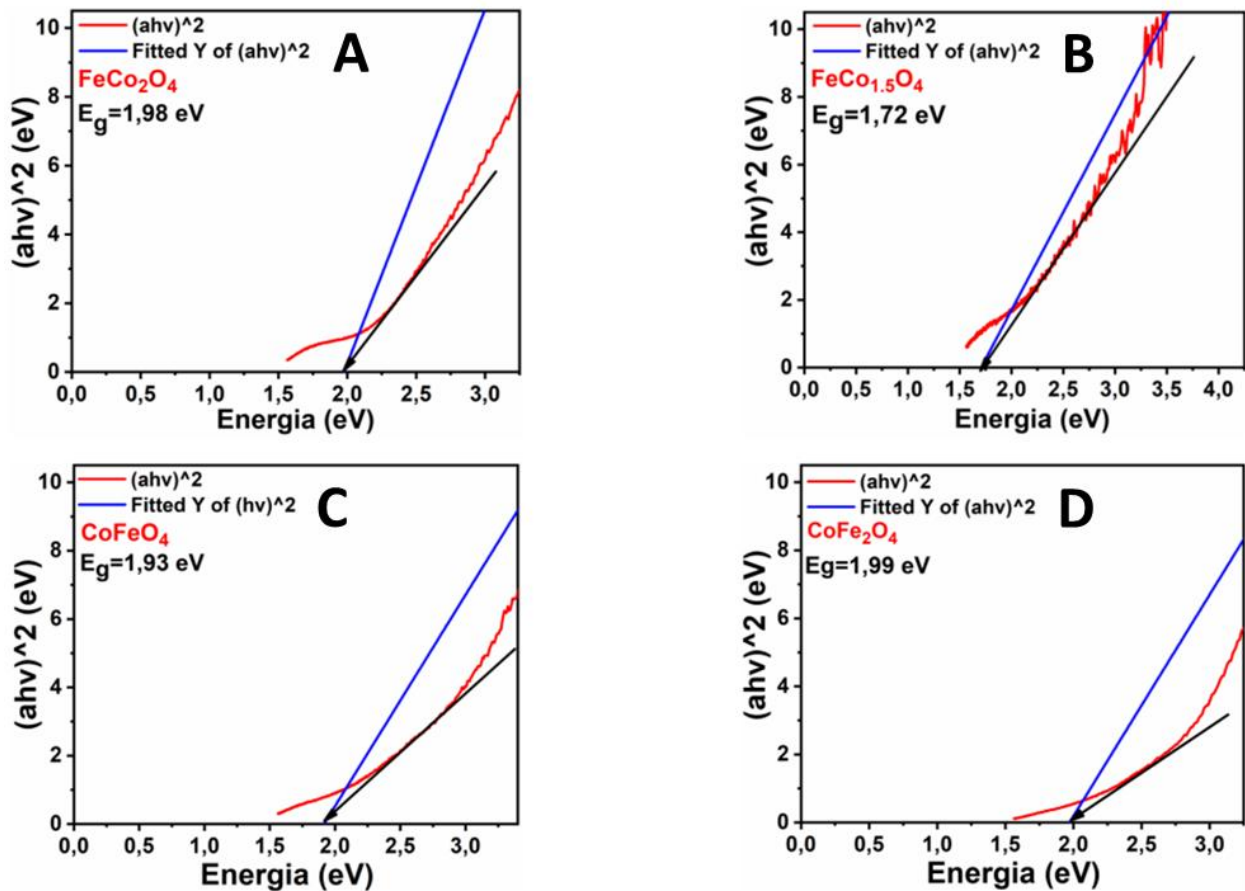
A técnica consiste basicamente na incidência de luz monocromática sobre a amostra. Esta reflete a luz difusamente como consequência dos processos de absorção e dispersão no material. Estes feixes de luz refletidos em todas as direções são direcionados ao detector por um conjunto de espelhos contidos no aparato *Praying Mantis* utilizado. As intensidades das ondas refletidas pela amostra na faixa de comprimentos de onda estudada são comparadas às do material de referência (máxima reflectância), no caso o sulfato de Bário ( $\text{BaSO}_4$ ).

Os pós foram preparados para as análises diluindo-se uma pequena porção uma quantidade do material de referência  $\text{BaSO}_4$ . A diluição é necessária para evitar a saturação do sinal das medidas, principalmente se o material é preto ou muito escuro. Assim, todas as medidas foram realizadas. Para o cálculo do *band gap* das amostras, utilizou-se um procedimento baseado na teoria de Kubelka-Munk. Esses autores desenvolveram um modelo que relaciona os coeficientes de absorção da luz ( $K$ ) e espalhamento da luz ( $S$ ) com a reflectância ( $R$ ), de acordo com a equação 1A abaixo:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad 1A$$

Para facilitar os cálculos basta seguir o tutorial abaixo:

### Dados de *band Gap* das ferritas calcinadas e não calcinadas

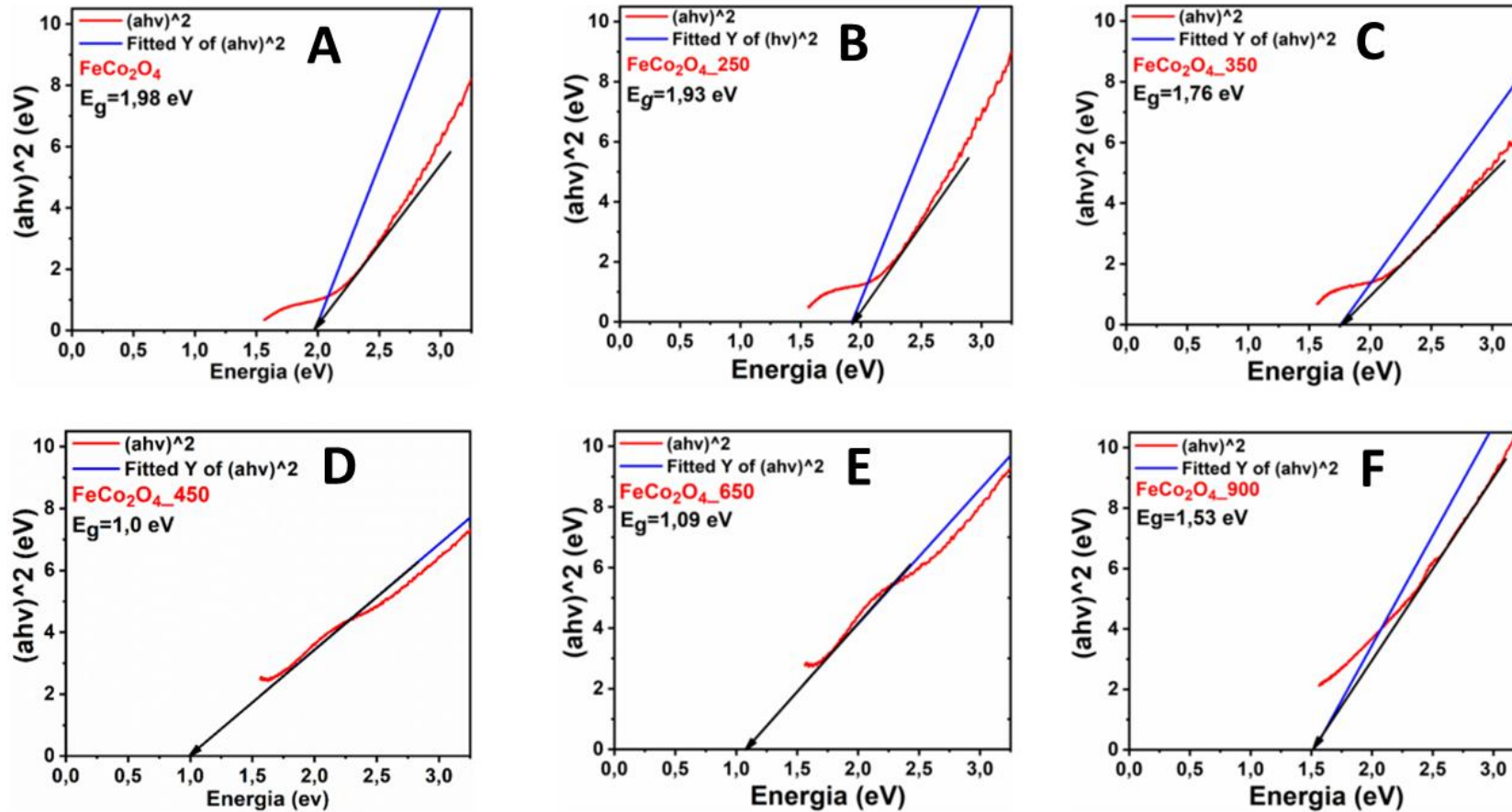


**Figura 1A** - *band gap* da ferritas ( $CoFe_2O_4$ ,  $CoFeO_4$ ,  $FeCo_{1,5}O_4$ ,  $FeCo_2O_4$ ).

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

O valor de  $E_g$  das amostras com diferentes concentrações de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ,  $CoFeO_4$ ,  $FeCo_{1,5}O_4$ ,  $FeCo_2O_4$ ) variou de 1,99 a 1,98 eV para as ferritas estequiométricas ( $CoFe_2O_4$  e  $FeCo_2O_4$ ), respectivamente, e de 1,93 e 1,72 eV para as ferritas não estequiométricas ( $CoFeO_4$ ,  $FeCo_{1,5}O_4$ ), respectivamente. Para a ferrita com maior concentração de cobalto e diferentes tratamentos térmicos, os resultados mostram que o *band gap* variou de 1,98 a 1,76 eV para as amostras 80°C (1,99 eV), 250°C (1,93 eV) e 350°C (1,76 eV). Já para as amostras de 450°C (1,0 eV), 650°C (1,09 eV) e 900°C (1,53 eV)

### Dados de *band Gap* das ferritas calcinadas e não calcinadas



**Figura 2A** - *band gap* da cobaltita  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  calcinada em diferentes temperaturas (250, 350, 450, 650 e 900 °C).

Fonte: própria, extraída do *software OriginPro 9*.

A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Z puro					
I (nm)	R (%)	R/100	hv (eV)	a	(ahv) <sup>2</sup>
800	93.32607	0.93326	1.5498	0.00239	1.36777E-5
799	93.35846	0.93358	1.55174	0.00236	1.34383E-5
798	93.33533	0.93335	1.55368	0.00238	1.36675E-5

**I (nm)** – comprimento de onda

**R %** - reflectância difusa percentual

**R/100** – Reflectância difusa

**hv eV** – Transformação do comprimento de onda para eV →  $(1239.84/\text{col}(A))$

**a** – Equação de Kubelka-Munk para encontrar F ( $R_\infty$ )

→  $((1-\text{Col}(C))^2)/(2*\text{Col}(C))$

**ahv<sup>2</sup>** – para o cálculo do GAP  $(\text{col}(E)*\text{col}(D))^m$

#### PARA PLOTAR RD

Eixo x – será a coluna A

Eixo y – será a coluna B

#### PARA O CÁLCULO DO GAP

Eixo x – será a coluna D

Eixo y – será a coluna F

Traçar a regressão linear deste gráfico e a interceptação da reta no eixo x será o valor do *band gap*.

Obs.: A constante m pode assumir certos valores dependendo da natureza da transição realizada pelo elétron, se for uma transição de banda direta permitida  $m = 2$ , e se for indireta proibida  $m = 3$ . Você deverá pesquisar na literatura qual o tipo de transição eletrônica o material em questão obedece