



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de São José do Rio Preto

Paula Glazielli Paulino Moraes

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ESPECTROSCÓPICA
E ANÁLISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DO ALUMINATO DE
COBALTO E POTENCIAL CATALÍTICO NA PREPARAÇÃO DO
BIODIESEL**

São José do Rio Preto
2014

Paula Glazielli Paulino Moraes

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ESPECTROSCÓPICA
E ANÁLISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DO ALUMINATO DE
COBALTO E POTENCIAL CATALÍTICO NA PREPARAÇÃO DO
BIODIESEL**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Físico-Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2014

Moraes, Paula Glazielli Paulino.

Síntese, caracterização estrutural, espectroscópica e análise do potencial fotocatalítico do aluminato de cobalto e potencial catalítico na preparação do biodiesel / Paula Glazielli Paulino Moraes. – São José do Rio Preto, 2014

144 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Silvania Lanfredi

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Catalisadores de cobalto. 3. Catálise heterogênea. 4. Fotocatálise heterogênea. 5. Biodiesel. I. Lanfredi, Silvania. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 541.1:542.1

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Paula Glazielli Paulino Moraes

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ESPECTROSCÓPICA
E ANÁLISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DO ALUMINATO DE
COBALTO E POTENCIAL CATALÍTICO NA PREPARAÇÃO DO
BIODIESEL**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Físico-Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP- Presidente Prudente
Orientadora

Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima
UNESP- Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Patricia Alexandra Antunes
UNOESTE- Presidente Prudente

São José do Rio Preto
23 de Abril de 2014

Ao Vitor de Medeiros Marçal, meu amigo de infância a quem eu chamava de meu “Vitinho”, e hoje é o meu amigo, meu companheiro, meu herói, meu amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo fenômeno da Vida;

À minha mãe, Vanilda Paulino, por minha educação, por cada dia de sua vida dedicado a mim e pelo amor incondicional;

À toda minha família, em especial, aos meus avós, Rosa Maria Macedo e Paulo Damasceno, por todos os cuidados e carinho para comigo, e por serem meus maiores exemplos de caráter;

Ao meu amado namorado, Vitor de Medeiros Marçal, por estar sempre comigo, por me mostrar que devemos sonhar mais do que o mundo nos permite, por ser meu grande amigo e me apoiar em todos os momentos, pela atenção, segurança e paciência;

À minha sogra, Maria Batista Medeiros da Costa Vieira, por todo carinho, por toda ajuda, até mesmo financeira, pela companhia, pelos mimos que sempre me deixaram muito feliz, mas acima de tudo, por se preocupar, por acreditar em mim e por estar sempre presente;

À grande amiga Elisa Maria, que do seu jeito me ajudou muito nessa etapa, me tirando sorrisos em momentos de apreensão e tornando o ambiente mais agradável. Agradeço ainda por todos os lanchinhos nos fins de tarde, os quais sei que foram feitos com muito carinho;

A minha orientadora Profa. Dra. Silvania Lanfredi pela grande oportunidade de aprendizado, pela estima à pesquisa, pelas orientações de grande valia e pela paciência;

Ao Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre pela oportunidade e pela contribuição para a elaboração deste e de outros trabalhos no decorrer do curso;

À profa. Dr. Patricia Alexandra Antunes e ao Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima por comporem a banca examinadora e pelas valiosas contribuições;

À todos os integrantes do grupo LaCCef pela convivência, trocas de experiência e pelos momentos de estudo e de distrações. Em especial agradeço a Eliane e ao Alan pela ajuda com a difratometria de Raios X e Refinamento de Rietveld e ao Gustavo pela ajuda e companhia no início do curso. Agradeço também as Filhas: Eliára e Manoela por proporcionarem momentos divertidos em momentos de cansaço.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Prof. Dr. Silvio Rainha e ao seu grupo de pesquisa pela disposição em ajudar com o equipamento de Análise Térmica, ao Prof. Dr. Neri Alves e a Glenda pelas medidas de MEV, à Josi Sobrinho pelas medidas de Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis, à Sabrina pelas medidas de Espectroscopia de Espalhamento Raman e ao Murilo pela ajuda quando o uso dos laboratórios didáticos foi necessário.

Ao prof. Dr. Juan Matos Lale do Instituto Venezuelano de Investigações Científicas e ao seu grupo de pesquisa- FotoCat, pela ajuda com os ensaios fotocatalíticos, pelas grandiosas discussões e pela amizade e ajuda enquanto estive na Venezuela.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e a caracterização de pós de aluminato de cobalto, com estrutura espinélio, avaliando a evolução da microestrutura, dos parâmetros cristalográficos, das ligações químicas, das propriedades eletrônicas e das cores apresentadas pelos materiais em função da temperatura de calcinação dos pós. A influência da diminuição de íons Al^{+3} nas propriedades do sistema também foi investigada. Ainda, analisou-se o potencial catalítico dos aluminatos preparados na síntese de biodiesel e o potencial fotocatalítico do CoAl_2O_4 , e do CoAl_2O_4 na presença de carbono ativado, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CA}$, na degradação do corante azul de metileno. Pós de aluminato de cobalto estequiométrico, CoAl_2O_4 , e com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, foram preparados pelo método poliol modificado e calcinados em diferentes temperaturas. Os pós foram caracterizados por medidas de análises térmicas (TG/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Visível. Os resultados mostraram uma forte influência da temperatura de calcinação nas propriedades dos pós sintetizados, sendo que o aluminato de cobalto é formado, em maior quantidade, a 1000 °C. Por outro lado, a diminuição da quantidade de íons Al^{+3} dificulta a formação dessa fase. Os espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos pós apresentaram bandas abaixo de 800 cm^{-1} relacionadas às vibrações das ligações Co–O e Al–O. Através dos refinamentos da estrutura pelo método de Rietveld verificou-se um pequeno grau de inversão da estrutura espinélio, confirmado também a partir das análises espectroscópicas. Os valores de energia de band gap estimados, usando a equação de Kubelka-Munk, e o método gráfico de Tauc estão entre 1,5 e 1,9 eV. Os espectros na região do infravermelho dos produtos da reação catalítica para produção de biodiesel mostraram pequenas modificações em relação ao espectro do óleo utilizado como reagente, que podem ser indicativas da formação de biodiesel. A maior eficiência fotocatalítica na degradação do azul de metileno foi obtida combinando o aluminato de cobalto com carbono ativado ($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CA}$).

Palavras-chave: CoAl_2O_4 ; $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$; $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$; espinélio normal; catálise heterogênea; Fotocatálise heterogênea.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of cobalt aluminate powder with spinel structure, evaluating the evolution of the microstructure, crystallographic parameters, chemical bonds, electronic properties and of colors presented by materials as a function of the calcination temperature of powders. The influence of decrease of Al^{+3} ions in the system properties was also investigated. It was analyzed the catalytic potential of the aluminates for the synthesis of biodiesel. Also, it was analyzed the photocatalytic potential of the $CoAl_2O_4$, as well as of the $CoAl_2O_4$ in the presence of activated carbon ($CoAl_2O_4/CA$) in the degradation of methylene blue dye. Powders of stoichiometric cobalt aluminate, $CoAl_2O_4$, and non-stoichiometric, $CoAl_{1.875}O_{4-\delta}$ and $CoAl_{1.75}O_{4-\delta}$, were prepared by modified polyol method and calcined at different temperatures. The powders were characterized by thermal analysis (TG/DSC), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy and Diffuse Reflectance spectroscopy in the UV-Visible region. The results showed a strong influence of the temperature of calcination over the properties of the powders. The cobalt aluminate is formed in larger quantities at 1000 °C. On the other hand, the decreasing of the amount of Al^{+3} ions difficults the formation of this phase. Infrared and Raman spectra of the powders showed bands below 800 cm^{-1} related to the vibrations of Co–O and Al–O bonds. From Rietveld structural refinement was found a small degree of spinel inversion structure also confirmed by spectroscopic analyzes. The values of band gap energy derived using Kubelka-Munk equation and Tauc graphic method are between 1.5-1.9 eV. The infrared spectra of the products of the catalytic reaction for biodiesel production showed slight modifications compared to the spectrum of the oil used as reagent, which may be indicative of the formation of biodiesel. The greater efficiency photocatalytic for degradation of methylene blue was obtained by combining of the cobalt aluminate with activated carbon ($CoAl_2O_4/CA$).

Keywords: $CoAl_2O_4$; $CoAl_{1.875}O_{4-\delta}$; $CoAl_{1.75}O_{4-\delta}$; normal spinel; heterogeneous catalysis; heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uma parte da célula unitária do espinélio normal (AB_2O_4) ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B.....	20
Figura 2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor.....	25
Figura 3 - Transesterificação de Triglicerídeos com álcool.....	28
Figura 4 - Gráfico representando o ciclo térmico do processo de pré-calcinação do pó de $CoAl_2O_4$	44
Figura 5 - Fluxograma da preparação do $CoAl_2O_4$ pelo método poliol modificado....	45
Figura 6 - Sistema para reação sob refluxo. (a) Condensador, (b) Balão de fundo redondo, (c) banho térmico, (d) termômetro, (e) placa de aquecimento e agitação magnética.....	50
Figura 7 - Curvas TG/DTG e DSC para o pó precursor de $CoAl_2O_4$	53
Figura 8 - Curvas TG/DTG e DSC para o pó precursor de $CoAl_{1,875}O_{4-\delta}$	55
Figura 9 - Curvas TG/DTG e DSC para o pó precursor de $CoAl_{1,75}O_{4-\delta}$	56
Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura para o pó precursor de $CoAl_2O_4$ calcinado a 500 °C (A) 1000 x (A') 5000 x	57
Figura 11 - Micrografias eletrônicas de varredura para o pó precursor de $CoAl_2O_4$ calcinado a 1000 °C. (B) 1000 x (B') 5000 x	58
Figura 12 - Micrografia eletrônica de varredura para o pó precursor de $CoAl_{1,875}O_{4-\delta}$ calcinado a 1000 °C	59
Figura 13 - Difratoograma de raios X do pó precursor de $CoAl_2O_4$ sem tratamento térmico	60
Figura 14 -Difratogramas de raios X do pó precursor de $CoAl_2O_4$ calcinado em diferentes temperaturas.(*) Pico $2\theta \sim 49^\circ$	61
Figura 15 - Difratoograma de raios X do pó precursor de $CoAl_{1,875}O_{4-\delta}$ sem tratamento térmico.	63
Figura 16 - Difrátogramas de raios X do pó precursor de $CoAl_{1,875}O_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas. (*) Pico $2\theta \sim 49^\circ$	64
Figura 17 - Difratoograma de raios X do pó precursor de $CoAl_{1,75}O_{4-\delta}$ sem tratamento térmico	65

Figura 18 - Difrátogramas de raios X do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas. (*) Pico $2\theta \sim 49^\circ$	66
Figura 19 - Precursor de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas por 2 h....	67
Figura 20 - Precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas por 2 h.....	69
Figura 21 - Precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas por 2 h.....	70
Figura 22 - Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito do pó precursor de CoAl_2O_4 com a temperatura de calcinação.....	71
Figura 23 - Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ com a temperatura de calcinação.....	73
Figura 24 - Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.....	75
Figura 25 - Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C por 2 horas.....	78
Figura 26 - Representação da cela unitária do precursor do CoAl_2O_4 tratado termicamente a 1000°C por 2 horas.....	81
Figura 27 - Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000°C por 2 horas.....	83
Figura 28 - Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do CoAl_2O_4 , sem tratamento térmico e calcinado em diferentes temperaturas.....	86
Figura 29 - Espectros vibracionais na região do infravermelho na região que compreende as vibrações das ligações Al–O e Co–O.....	87
Figura 30 - Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas.....	89
Figura 31 - Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas.....	90
Figura 32 - Espectro de Espalhamento Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C	91
Figura 33 - Espectro de Espalhamento Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C	92

Figura 34 - Espectro de espalhamento Raman para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C.....	94
Figura 35 - Espectros de reflectância difusa no UV-Vis para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C.....	96
Figura 36 - Espectros de reflectância difusa no UV-Vis para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C.....	98
Figura 37 - Espectros de reflectância difusa no UV-Vis para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C.....	99
Figura 38 - Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para amostras do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500,800 e 1000 °C.....	101
Figura 39 - Espectros de Infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel obtidas na presença de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C por 2h, com tempo reacional de 8h.....	104
Figura 40 - Espectros de Infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel obtidas na presença de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C por 2h, com tempo reacional de 8h.....	105
Figura 41 - Espectros de Infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel obtidas na presença de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C por 2h, com tempo reacional de 8h.....	105
Figura 42 - Cinética de adsorção no escuro do azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C e carga de catalisador igual a 0,5 g/L.....	108
Figura 43 - Cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C com carga de catalisador igual a 0,5 g/L.....	110
Figura 44 - Cinética de adsorção no escuro do azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C com carga de catalisador igual a 1,0 g/L....	111
Figura 45 - Cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C com carga de catalisador igual a 1,0 g/L e fotólise utilizando Simulador Solar.....	112
Figura 46 - Cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C com carga de catalisador igual a 1,0 g/L e fotólise utilizando lâmpada de Hg.....	114
Figura 47 - Cinética de adsorção no escuro sobre CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C e combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema do simulador solar.....	116

Figura 48 - Cinéticas de adsorção no escuro sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema do simulador solar.....	118
Figura 49 - Cinéticas de fotodegradação do Azul de Metileno sobre AC-Merck e CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando simulador solar.....	119
Figura 50 - Cinéticas de fotodegradação do Azul de Metileno sobre CA-Merck e CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando simulador solar.....	120
Figura 51 - Cinéticas de adsorção no escuro sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema equipado com lâmpada de Hg.....	123
Figura 52 - Cinéticas de fotodegradação do Azul de Metileno sobre CA-Merck e CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando lâmpada de Hg.....	124
Figura 53 - Cinéticas de fotodegradação do Azul de Metileno sobre CA-Merck e CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando lâmpada de Hg.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos reagentes de partida utilizados na preparação do pó precursor de CoAl_2O_4	42
Tabela 2 - Características dos reagentes de partida utilizados na preparação dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	46
Tabela 3 - Microdeformação Média (ε) e Coeficiente de Correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para o pó precursor de CoAl_2O_4 em função da temperatura de calcinação.....	72
Tabela 4 - Microdeformação Média (ε) e Coeficiente de Correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.....	74
Tabela 5 - Microdeformação Média (ε) e Coeficiente de Correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.....	76
Tabela 6 - Evolução da microdeformação da rede e tamanho médio de cristalito dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C.....	77
Tabela 7 - Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do CoAl_2O_4 , obtido pelo método poliol modificado e calcinado a 1000 °C por 2 horas.....	79
Tabela 8 - Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas.....	80
Tabela 9 - Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas.....	84
Tabela 10 - Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas.....	84
Tabela 11 - Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho para o pó do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas	88
Tabela 12 - Valores de <i>bandgap</i> direto para as amostras dos pós precursores de CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados a 500, 800 e 1000 °C.....	102
Tabela 13 - Adsorção no escuro de azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C.....	109
Tabela 14 - Adsorção no escuro de azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C	112

Tabela 15 - Adsorção no escuro de azul de metileno sobre CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C e combinado com CA numa razão ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema simulador solar.....	116
Tabela 16 - Parâmetros Cinéticos e equação de 1ª Ordem para o CA e os materiais binários de CoAl_2O_4 e CA.....	121
Tabela 17 - Parâmetros Cinéticos e equação de 1ª Ordem para o CA e os materiais binários de CoAl_2O_4 e CA.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
a	Parâmetro de rede
b	Parâmetro de rede
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
c	Parâmetro de rede
CA	Carbono Ativado
C_0	Concentração Inicial
$\cos\theta$	Cosseno do ângulo de difração
C_t	Concentração no tempo t
d	Distância interplanar
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
D_w	Tamanho médio de Cristalito
e^-	Elétron
E_g	Energia de <i>Bandgap</i>
eV	Elétrons-Volts
$F(R)$	Função Kubelka-Munk
g	Gramas
$h\nu$	Energia do Fóton
h^+	Buraco
IV	Região do Infravermelho
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
k	Constante de velocidade aparente de reação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minutos
mL	Mililitros
nm	Nanômetros
n	Elétrons não-ligante
POAs	Processos Oxidativos Avançados

R	Reflectância observada
R ²	Coeficiente de Correlação Linear
SC	Semicondutor
senθ	Seno do ângulo de difração
°	Grau
°C	Graus Celsius
t	Tempo
T	Transmitância
TG	Termogravimetria
UV	Região do Ultravioleta
UV-Vis	Região do Ultravioleta-Visível
V _{cel}	Volume de cela unitária
x	Grau de inversão da estrutura espinélio
α	Coeficiente de absorção
β	Largura à meia altura corrigida
δ	Compensação de carga para manter a eletroneutralidade
Δ	Aquecimento
ε	Microdeformação da rede cristalina
η _{ads}	Número de mols adsorvidos
θ	Ângulo de Difração
λ	Comprimento de onda
π	Elétrons π
σ	Elétrons σ
ω _φ	Carga de fotocatalisador
χ ²	“goodness of fit” – indicador de qualidade de refinamento

Sumário

1. JUSTIFICATIVA	18
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1 Estrutura Espinélio	19
2.2 Distribuição dos Cátions na Estrutura Espinélio	21
2.3 Aplicações de Materiais com Estrutura Espinélio	23
2.4 Fotocatálise Heterogênea	23
2.5 Catálise Heterogênea para Produção de Biodiesel	27
2.6 Métodos de Caracterização de Materiais	29
2.6.1 Análise Térmica	30
2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
2.6.3 Difração de Raios X	32
2.6.3.1 Método de Rietveld	34
2.6.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	36
2.6.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman	37
2.6.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	38
3. OBJETIVOS	40
3.1 Objetivo Geral	40
3.2 Objetivos Específicos	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Síntese	42
4.1.1 Síntese do pó precursor do aluminato de cobalto estequiométrico (CoAl_2O_4)	42
4.1.2 Síntese dos pós precursores de aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$	46
4.1.3 Calcinação dos pós precursores	47
4.2 Caracterização dos Pós	47
4.2.1 Análise Térmica (TG/DSC)	47
4.2.2 Microscopia Eletrônica de varredura	47
4.2.3 Caracterização por Difratometria de Raios X	48
4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	48
4.2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman	49
4.2.6 Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível	49
4.3 Testes Catalíticos para Produção de Biodiesel	49
4.4 Testes Fotocatalíticos	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Caracterização dos Pós de Aluminato de Cobalto	52

5.1.1	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DTG e DSC) do pó Precursor de CoAl_2O_4	52
5.1.2	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DTG e DSC) dos pós precursores de aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$	54
5.1.3	Análise Microestrutural dos pós por Microscopia Eletrônica de Varredura	57
5.1.4	Análise por Difração de Raios X do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas	60
5.1.5	Análise por Difração de Raios X dos pós precursores de aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados em diferentes temperaturas	62
5.1.6	Evolução da cor dos pós com a temperatura de tratamento térmico	67
5.1.7	Determinação do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede dos Pós de aluminato de cobalto com estequiometria CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	70
5.1.7.1	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede para o pó precursor de CoAl_2O_4 com a temperatura de tratamento térmico	70
5.1.7.2	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ com a temperatura de tratamento térmico	72
5.1.8	Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld	77
5.1.8.1	Refinamento da Estrutura Cristalina da fase CoAl_2O_4	77
5.1.8.2	Refinamentos da Estrutura Cristalina das fases $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	82
5.1.9	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	85
5.1.9.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para o pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas	85
5.1.9.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados em diferentes temperaturas	88
5.1.10	Espectroscopia de Espalhamento Raman	90
5.1.10.1	Espectroscopia de Espalhamento Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C	91
5.1.10.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C	94
5.1.11	Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível com reflectância difusa	95
5.1.11.1	Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível com reflectância difusa para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C	96
5.1.11.2	Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível com reflectância difusa para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 500, 800 e 1000 °C	97
5.1.12	Determinação da Energia de <i>Bandgap</i> óptico por espectroscopia de reflectância difusa	100
5.2	Atividade Catalítica	104
5.2.1	Avaliação da Atividade Catalítica para produção de biodiesel dos pós precursores de CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 500, 800 e 1000 °C por 2 horas	104
5.3	Atividade Fotocatalítica	107
5.3.1	Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C utilizando Simulador Solar ($\omega_{\text{p}} = 0,5 \text{ g/L}$)	107
5.3.2	Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C utilizando simulador solar ($\omega_{\text{p}} = 1,0 \text{ g/L}$)	110

5.3.3	Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C utilizando lâmpada de mercúrio ($\omega_p = 1,0 \text{ g/L}$).....	113
5.3.4	Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C e combinado com carbono ativado (CA) utilizando simulador solar ($\text{CoAl}_2\text{O}_4:\text{AC} = 10:1$).....	115
5.3.5	Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com carbono ativado (CA) utilizando Simulador solar ($\text{CoAl}_2\text{O}_4:\text{CA} = 20:1$)	117
5.3.6	Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com carbono ativado (CA) utilizando lâmpada de mercúrio ($\text{CoAl}_2\text{O}_4:\text{CA} = 20:1$)	122
6.	CONCLUSÕES	126
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
	ANEXOS.....	140

1. JUSTIFICATIVA

A conscientização da contaminação do meio ambiente tem sido cada vez mais crescente e, atualmente, a degradação ambiental é uma das maiores preocupações da humanidade. Em consequência disto, novas normas e legislações estão sendo adotadas, como por exemplo, as que exigem a incorporação de biodiesel no diesel de petróleo e o tratamento adequado de resíduos industriais. Nesse cenário, a busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas, orientadas para o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes e recuperação de águas. Portanto, a produção de biodiesel é digna de constantes estudos e otimização das metodologias de produção. Devido as suas características similares ao diesel de petróleo, em praticamente todas as propriedades, esse biocombustível pode ser usado em motores de compressão-ignição. Ainda, por apresentar várias vantagens adicionais, em comparação ao combustível fóssil, como possuir atributos ambientalmente benéficos e um ponto de fulgor mais elevado, o que lhe confere manuseio e armazenamento seguros, excelente lubricidade, dentre outras, contínuos estudos em relação à produção de biodiesel e otimização dos processos de produção são de extrema importância.

Além da produção de biodiesel, outros processos têm sido desenvolvidos e otimizados, como a descontaminação ambiental, a partir da catálise heterogênea, utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos vêm se destacando por serem tecnologias limpas e eficientes, pois podem degradar moléculas orgânicas, ao invés de simplesmente removê-las de fase, como geralmente ocorrem nos processos convencionais, por exemplo, em adsorção e arraste.

Na catálise heterogênea, os óxidos de metais mistos vêm desempenhando um papel de grande importância. Óxidos metálicos contendo íons de metais de transição são materiais versáteis, os quais têm sido extensivamente estudados devido às suas inúmeras aplicações como sensores químicos, catalisadores heterogêneos, semicondutores, etc. Dentre esses materiais, aluminatos com estrutura tipo espinélio têm recebido bastante atenção, uma vez que aluminatos nanocristalinos possuem importantes aplicações em várias áreas tais como, catálise heterogênea, pigmentos, sensores, além de serem reportados como bons fotocatalisadores.

Neste contexto, o presente trabalho consiste no estudo do processamento, caracterização, propriedades e análise do potencial fotocatalítico do aluminato de cobalto, bem como a análise do potencial catalítico desse material na preparação de biodiesel.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Estrutura Espinélio

Muitos óxidos metálicos mistos, que possuem estrutura do tipo espinélio, apresentam interessantes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Os óxidos do tipo espinélio são uma classe de compostos isoestruturais relacionada ao composto MgAl_2O_4 (espinélio mineral), que foi o primeiro a ser descoberto, e podem ser generalizados pela fórmula AB_2O_4 , onde A e B representam os cátions da estrutura [1, 2]. A maioria dos óxidos com estrutura tipo espinélio é formada pela combinação de cátions A^{2+} e B^{3+} , estes podem ser descritos como $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$. No entanto, existem vários espinélios que são formados pela combinação de cátions A^{4+} e B^{2+} , ou seja, $\text{A}^{4+}\text{B}_2^{2+}\text{O}_4$ [2]. Atualmente, a estrutura do tipo espinélio é conhecida pela sua funcionalidade. Muitos estudos mostram que determinados compostos com esta estrutura apresentam aplicações de importante interesse tecnológico, tais como pigmentos [3], refratários [4], catalisadores [5], eletrodos [6], supercondutores [6, 7], varistores [8], dispositivos magnéticos [9], entre outros.

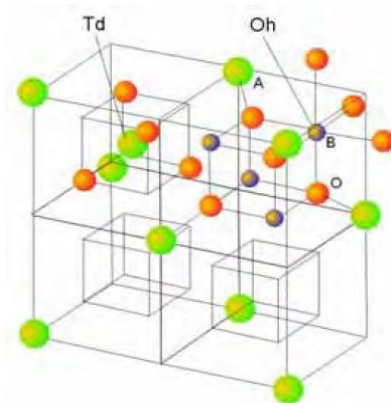
Os espinélios são óxidos complexos com estrutura regular, que consiste de uma célula cúbica de face centrada de empacotamento denso e grupo espacial $Fd3m$. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros. Essa estrutura possui 96 interstícios entre os ânions, sendo 64 tetraédricos e 32 octaédricos. No entanto, apenas 24 desses interstícios são ocupados por cátions, sendo que 8 cátions ocupam os tetraédricos e 16 ocupam os octaédricos [2, 10, 11]. Na maioria das vezes, os espinélios são formados pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico) [10]. Todavia, a fórmula do espinélio pode ser de ordem distinta. Dois tipos de espinélio podem ocorrer, o normal e o inverso [2, 12].

No espinélio normal ($A[B_2]O_4$), os cátions bivalentes ocupam sítios tetraédricos e os trivalentes os sítios octaédricos. Enquanto que, no espinélio inverso ($B[AB]O_4$), os cátions bivalentes e metade dos cátions trivalentes estão nos sítios octaédricos e a outra metade dos cátions trivalentes nos sítios tetraédricos [2, 12].

Em uma estrutura do tipo espinélio normal, os cátions bivalentes (Co^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , etc) estão rodeados por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , etc) estão cercados por seis íons de oxigênio nos vértices de um octaedro [10]. Assim, 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions A^{+2} e metade dos octaédricos são ocupados por cátions B^{+3} . Sua célula unitária é formada por 8 subcélulas, sendo que, cada célula unitária contém 32 íons oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Logo, para cada subcélula desta estrutura, existem três cátions, um bivalente e dois trivalentes, em um sítio tetraédrico e dois octaédricos, respectivamente [11].

A Figura 1 apresenta uma estrutura do tipo espinélio normal, na qual os cátions A^{+2} ocupam nos interstícios tetraédricos e os cátions trivalentes B^{+3} ocupam os interstícios octaédricos [2].

Figura 1- Uma parte da célula unitária do espinélio normal (AB_2O_4) ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B [2].



Fonte: Shriver (2008, p. 631)

O aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$) é um óxido com estrutura do tipo espinélio normal, na qual os íons Co^{+2} ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos intersticiais e os íons Al^{+3} ocupam metade dos sítios octaédricos. Este óxido tem recebido atenção devido às suas várias aplicações tecnológicas, e comumente é utilizado como um

sensor de umidade, pigmento luminescente e como material elétrico e magnético, bem como na preparação de filmes finos [2, 13].

2.2 Distribuição dos Cátions na Estrutura Espinélio

Atualmente, o espinélio é conhecido pela sua funcionalidade, pois há um grande número de compostos que possuem este tipo de estrutura e apresentam aplicações de importante interesse tecnológico. A distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos desempenha um importante papel na determinação da aplicabilidade destes materiais. Isto porque, muitas propriedades dos espinélios são sensíveis à distribuição de cátions na estrutura. Assim, o conhecimento dessa distribuição é muito importante para o controle e previsão de várias propriedades desses compostos. Neste sentido, a cristalografia, com o estudo da distribuição dos cátions na estrutura dos espinélios, tem sido sistematizada de forma intensiva [14].

Arean e colaboradores [15] estudaram os espinélios CoAl_2O_4 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ preparados pelo método sol-gel e observaram que estes materiais são versáteis, tendo amplo número de aplicações tecnológicas como pigmentos, sensores ou catalisadores heterogêneos. A análise da distribuição dos cátions, entre os sítios tetraedrais e octaedrais nesses espinélios, mostrou que essa distribuição pode ser modificada por meio de mudanças adequadas da composição química e, ainda, que muitas propriedades físicas e químicas desses materiais são função da distribuição dos cátions na estrutura.

Além da composição química, o processo ordem-desordem de cátions na estrutura do tipo espinélio normal é sensível a temperatura e, a fração dos sítios tetraédricos ocupados por cátions trivalentes (grau de inversão) se aproxima de $2/3$ com o aumento da temperatura. O'Neill [16], em seu trabalho, investigou a distribuição dos cátions em função da temperatura para o aluminato de cobalto com estrutura tipo espinélio e observou que a altas temperaturas, frações limitadas dos íons Co^{+2} e Al^{+3} , podem mudar as suas posições estruturais. Na maioria das amostras de espinélios, o grau de inversão (x) situa-se entre 0 e $2/3$ para espinélios normais e entre $2/3$ e 1 para espinélios inversos [14].

Em geral, a distribuição de cátions nos espinélios pode ser explicada em termos do tamanho dos cátions, eletronegatividade e efeito do campo ligante dos metais de transição. No entanto, este não é o caso para o CoAl_2O_4 , pois este composto é do tipo espinélio normal, onde Al^{+3} tem preferência pelos sítios octaédricos e o Co^{+2} pelos sítios tetraédricos, em contradição a todos os efeitos: tamanho dos cátions ($r\text{Al}^{+3} = 53 \text{ pm} < r\text{Co}^{+2} = 65 \text{ pm}$, quando estes estão hexacoordenados e $r\text{Al}^{+3} = 39 \text{ pm} < r\text{Co}^{+2} = 58 \text{ pm}$, quando estes estão tetracoordenados) [2], eletronegatividade ($x\text{Co} = 1,47 < x\text{Al} = 1,54$) e campo ligante do Co^{+2} [14]. Entretanto, nos óxidos com estrutura espinélio, o fator estérico também é importante para a distribuição dos cátions nos sítios, como por exemplo, os espinélios de FeAl_2O_4 , CuAl_2O_4 e CoAl_2O_4 , em que o menor cátion, Al^{+3} prefere os sítios octaédricos aos sítios tetraédricos. O tamanho dos cátions e a energia de estabilização do campo cristalino sugerem que Fe^{+2} , Cu^{+2} e Co^{+2} devem preferir o sítio octaédrico, porém a presença do alumínio, contraria este comportamento [17]. Nakatsuka *et. al.* [14] também estudaram a razão desta peculiar distribuição do CoAl_2O_4 . Eles investigaram, por meio do método de refinamento de estrutura de Rietveld, a relação entre o grau de inversão e as distâncias interatômicas, onde, com base nos resultados dos refinamentos, calcularam as variações dos comprimentos de ligação em cada sítio como uma função de x , através de equações lineares determinadas utilizando o método dos mínimos quadrados. Desse estudo, esses autores concluíram que para $x = 1$, ou seja, para CoAl_2O_4 com uma estrutura de espinélio totalmente inverso ($^{\text{IV}}(\text{Al})^{\text{VI}}[\text{CoAl}]\text{O}_4$), o comprimento da ligação $\text{Al}-\text{O}$ com o cátion Al^{3+} ocupando os sítios tetraédricos se tornaria muito longa e haveria um aumento na repulsão dos cátions nos sítios octaédricos, devido ao enfraquecimento do efeito de blindagem dos oxigênios. Assim, pode-se inferir que o CoAl_2O_4 adota uma distribuição normal dos cátions, de modo a evitar esses dois fatores de desestabilização energética que ocorreriam caso esse óxido tivesse uma estrutura de espinélio inverso [14].

No entanto, apesar do grande interesse devido às suas propriedades físicas, pouca informação está disponível na literatura sobre o aluminato de cobalto, CoAl_2O_4 e materiais contendo cobalto. Muitos aspectos em relação à estrutura eletrônica e distribuição dos cátions não são bem compreendidos ou até mesmo desconhecidos [17].

2.3 Aplicações de Materiais com Estrutura Espinélio

Óxidos de metais de transição com estrutura tipo espinélio são importantes em muitos campos de aplicações, devido, principalmente, às suas propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas, e à sua elevada resistência térmica. Com isso, esses óxidos são comumente usados como semicondutores, sensores, bem como na catálise heterogênea ^[18]. Devido à sua alta atividade catalítica, os óxidos com estrutura tipo espinélio têm sido empregados em diferentes reações catalíticas, tais como, desidratação, hidrogenação ^[19], oxidação do CO, combustão catalítica de hidrocarbonetos e na cloração do metano ^[20]. Ainda, como catalisadores, os espinélios possuem importante aplicação na área ambiental, atuando em reações de transesterificação para produção de biodiesel ^[5], bem como na fotodegradação de contaminantes orgânicos ^[21].

2.4 Fotocatálise Heterogênea

A contaminação ambiental, principalmente de efluentes líquidos, acelerada pelo desenvolvimento industrial, tem sido um dos maiores problemas da humanidade. O tratamento de efluentes e a recuperação das águas são essenciais, visto que o consumo e o fornecimento de água limpa e potável são requisitos principais para a manutenção da saúde da população. Como resultado da crescente conscientização ambiental, diversos processos e tecnologias de tratamento têm sido pesquisados e desenvolvidos. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando por serem tecnologias limpas e eficientes. Estes são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante, capaz de reagir com uma série de compostos químicos potencialmente tóxicos, podendo convertê-los a produtos inócuos, tais como dióxido de carbono e água ^[22].

Entre os Processos Oxidativos Avançados, a Fotocatálise Heterogênea (FH) tem se mostrado promissora na oxidação/degradação de contaminantes orgânicos, visando o controle ambiental ^[22]. O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um sólido semicondutor com um fóton de luz ultravioleta (UV). Este processo baseia-se na irradiação de um semicondutor inorgânico (em geral, TiO_2 é o

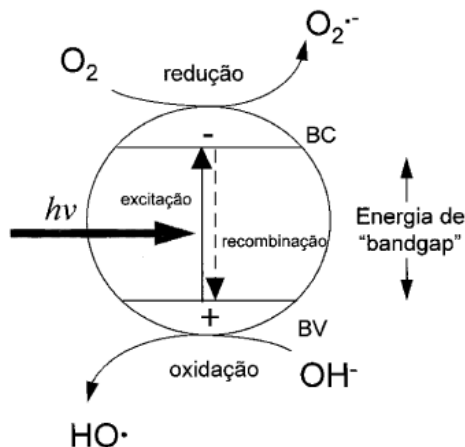
mais utilizado), através da luz solar ou artificial. Sólidos semicondutores, que atuam como fotocatalisadores apresentam duas regiões energéticas: a banda de valência (BV), região de mais baixa energia, em que os elétrons não possuem livre movimentação e a banda de condução (BC), região de mais alta energia, onde os elétrons são livres para se moverem através da estrutura. Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia [22, 23]. Quando um semicondutor absorve energia ($h\nu$) igual ou superior à energia de seu “band-gap”, ocorre excitação eletrônica, promovendo o elétron da BV para a BC, gerando um par elétron-buraco (e^-/h^+) conforme apresentado na equação 1 [23, 24].



Onde SC representa a partícula do semicondutor, $h\nu$ a radiação incidente, $e_{(BC)}^-$ o elétron livre na banda de condução e $h_{(BV)}^+$ o buraco positivo na banda de valência do semicondutor. Estes buracos podem possuir potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco, o qual resulta na liberação de calor. Assim, o oxigênio desempenha importante função, apresentando-se como um sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ e, dando origem ao íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que também é um agente oxidante [22- 26].

A Figura 2 mostra uma representação esquemática de excitação de uma partícula de um semicondutor através de radiação, indicando suas bandas de condução (BC) e de valência (BV) e a formação de radicais livres, responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas.

Figura 2- Esquema representativo da partícula de um semiconductor [22].



Fonte: Nogueira (1998, p. 70)

As reações de oxidação entre o buraco da banda de valência e espécies como H₂O e OH⁻ na superfície da partícula do semiconductor, para gerar radicais hidroxila, são apresentadas nas equações 2 e 3 [22, 23, 26].



No entanto, sabe-se que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila gerado pelos buracos da banda de valência, mas também através de radicais hidroxila e outras espécies radicalares derivadas de oxigênio, que captura os elétrons fotogerados da banda de condução. A formação do íon radical superóxido é apresentada na equação 4 [22, 23].



A geração do O₂•⁻ desencadeia uma série de reações que levam a formação de espécies com potenciais de oxidação consideráveis e que podem auxiliar na degradação dos contaminantes orgânicos, como notado nas seguintes reações [22, 23].





O processo de fotocatalise heterogênea pode se dar de duas maneiras: com a presença de finas partículas de catalisadores suspensas no meio reacional ou na forma imobilizada. Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. Dentre estes, pode-se citar reatores do tipo batelada, reator fotocatalítico na forma de espiral em torno da fonte luminosa, reatores cilíndricos empacotados, reatores de leito fixo, entre outros. Além disso, encontra-se na literatura reatores que utilizam mais de uma lâmpada e diferentes tipos de fluxo interno [23]. Em geral, os reatores mais utilizados no processo de fotocatalise heterogênea baseiam-se em partículas de semicondutores sólidos dispersas na fase líquida, sendo irradiadas direta ou indiretamente por luz UV. Para se obter um sistema homogêneo usa-se agitadores magnéticos ou mecânicos. Além disso, o sistema é composto de aeração artificial, que além de captar os elétrons ainda auxilia a dispersão do catalisador [27].

Estudos mostram que os semicondutores podem degradar muitos tipos de poluentes orgânicos, tais como, detergentes, corantes, pesticidas e componentes orgânicos voláteis sob irradiação UV. Diversos óxidos e sulfetos semicondutores (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, ZnS, CdS) têm sido estudados para esses fins. Dentre estes, os mais utilizados na fotocatalise heterogênea são a titânia (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO). Ainda, a esses óxidos são realizadas algumas modificações, tais como, adição de íons dopantes ou deposição metálica, a fim de aumentar sua fotoeficiência. Outra maneira de possivelmente potencializar a atividade fotocatalítica dos semicondutores utilizados na fotocatalise heterogênea consiste na adição de um co-adsorvente inerte,

geralmente uma espécie carbônica, como por exemplo grafeno e carbono ativado (CA) [26, 28, 29].

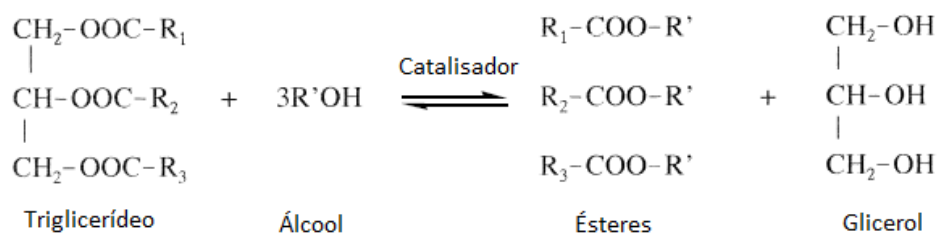
Além disso, a pesquisa de novos materiais, principalmente os com estrutura tipo espinélio, para uso em fotocatalise heterogênea com alto desempenho, tem sido alvo de interesse nos últimos anos [21].

2.5 Catálise Heterogênea para Produção de Biodiesel

Nos últimos anos há uma forte tendência à heterogeneização, tentando-se tornar processos catalíticos industriais homogêneos em heterogêneos. Isto porque catalisadores sólidos apresentam maior facilidade operacional, como por exemplo, maior intervalo de temperatura, facilidade na separação de produtos e catalisadores, além de poderem ser reutilizáveis e não apresentarem muitos problemas quanto ao descarte [30]. Devido a inúmeras aplicações em diversas áreas da indústria química, os catalisadores heterogêneos, à base de óxidos metálicos, têm despertado grande interesse. Muitos óxidos contendo íons de metais de transição têm sido utilizados em inúmeros processos industriais como oxidações, reduções e catálises ácidas ou básicas [31]. A catálise heterogênea, para produção de biodiesel, tem sido muito investigada e os óxidos metálicos vêm desempenhando um papel de grande importância nesse processo.

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável, ambientalmente benigno e que pode substituir eficientemente o diesel fóssil, fornecendo uma possível solução frente à crise de esgotamento de petróleo e degradação ambiental. Este biocombustível é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos e, tradicionalmente é produzido através de uma reação de transesterificação de óleos e gorduras com álcool. Nesta reação, um mol de triglicerídeo reage com três mols de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol anidro, na presença de catalisador homogêneo ou heterogêneo, gerando ésteres de ácidos graxos e glicerol, de acordo com a Figura 3 [32, 33].

Figura 3- Transesterificação de Triglicerídeos com álcool ^[34].



Fonte: Ma (1999, p. 7)

Essa reação pode ser influenciada por vários aspectos, incluindo a razão molar de óleo/álcool, temperatura reacional, pureza dos reagentes, acidez do óleo vegetal ou gordura animal, o tipo e quantidade de catalisador, entre outros. O catalisador empregado pode ser homogêneo ou heterogêneo, que por sua vez podem ser ácidos ou básicos ^[34].

Os catalisadores homogêneos ácidos mais usados são os ácidos sulfúrico e clorídrico. Este tipo de catalisador é recomendado quando o óleo de partida possui uma alta acidez ou grandes quantidades de água. Apesar da conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (biodiesel) ser alta, o tempo de reação é longo, exige temperaturas e pressões elevadas, e uma alta proporção entre óleo e álcool. Outros problemas relacionados a estes tipos de catalisadores são a corrosão e a necessidade de neutralização no final da reação ^[34].

Por se tratar de um processo simples, a catálise homogênea básica ainda prevalece como a tecnologia mais empregada pela indústria. Os catalisadores básicos são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos às instalações industriais do que os catalisadores ácidos convencionais. Os catalisadores homogêneos básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio e potássio. A catálise homogênea básica proporciona uma conversão muito elevada, exigindo condições reacionais brandas e equipamentos simples. No entanto, a remoção dos catalisadores do produto gerado é difícil e exige uma grande quantidade de água de lavagem, produzindo grandes volumes de efluentes. Além disso, os óleos de partida devem ser isentos de água e ácidos graxos livres, bem como o álcool utilizado na reação deve ser anidro, pois a água e a neutralização dos ácidos graxos livres permitem a formação de sabão, diminuindo assim o rendimento em biodiesel e dificultando a separação dos produtos ^[32, 34].

De forma a minimizar os problemas encontrados nos processos homogêneos, tentativas de usar catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para produção de biodiesel, tem sido realizadas. Estes catalisadores geralmente simplificam o pós-tratamento dos produtos, pois podem ser facilmente separados ao final da reação, diminuindo a geração de efluentes. Além disso, tais catalisadores não fornecem reações de saponificação e podem ser reutilizados. No entanto, a transesterificação catalisada heterogeneamente, normalmente, requer condições de operação mais severas, com temperaturas e pressões relativamente elevadas, sendo o desempenho dos catalisadores heterogêneos geralmente menor do que os homogêneos. Em geral, a atividade do catalisador sólido é uma função de sua área superficial específica, densidade e força dos sítios ativos, o que estão intimamente relacionadas com as características estruturais, morfológicas, bem como com a composição química dos mesmos. A utilização de catalisadores heterogêneos, para produzir biodiesel, requer uma boa compreensão dos fatores que governam sua reatividade. Assim, para melhorar o desempenho destes catalisadores é essencial compreender as correlações entre as forças dos sítios ácidos e básicos e a atividade catalítica [32, 33]. Embora apresentem atividades mais baixas, quando comparados com os catalisadores tradicionais, na literatura tem sido reportados inúmeros catalisadores heterogêneos, como por exemplo, as zeólitas [35], titano-silicatos [36], óxidos e carbonatos de metais alcalinos [37, 38], óxidos de metais de transição [39], dentre outros.

Apesar de vários estudos sobre as propriedades dos catalisadores a base de cobalto, poucas informações são conhecidas sobre o potencial catalítico do CoAl_2O_4 na produção de biodiesel.

2.6 Métodos de Caracterização de Materiais

As propriedades dos materiais estão intimamente relacionadas com as características estruturais, morfológicas, texturais, etc. bem como com a composição química dos mesmos. Visto que um catalisador é desenvolvido visando sua aplicação e que um bom catalisador deve reunir algumas propriedades fundamentais, é importante, após a preparação de um catalisador, obter informações sobre suas características físicas e químicas. Isto é de extrema importância, não somente para

as atividades científicas, mas também para a operação eficiente dos processos industriais.

Catalisadores óxidos do tipo espinélio têm sido caracterizados por diversas técnicas visando compreender, principalmente, a estrutura dos catalisadores. Neste trabalho, os materiais sintetizados foram investigados por Análise térmica (TG/DSC), Microscopia Eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível.

2.6.1 Análise Térmica

A análise térmica é definida como um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação é acompanhada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a mesma é submetida a um programa controlado de temperatura. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas pode-se citar a Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG/DTG), a Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [40, 41]. No entanto, nesse trabalho, somente as técnicas de TG/DTG e DSC foram aplicadas.

A propriedade física acompanhada pela termogravimetria é a massa. Assim, essa técnica fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas. As curvas obtidas fornecem dados quantitativos sobre a composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado. Já a DTG é a derivada primeira da curva TG, onde as variações de massa da curva TG são representadas por picos com áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente mais fáceis e com melhor resolução. Apesar da curva DTG trazer as mesmas informações que a curva TG, através dela é possível, a partir da altura do pico, à qualquer temperatura, obter a razão de Δm (variação de massa) naquela temperatura, obter também as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão e perceber o instante em que a velocidade de reação é máxima. Ainda, na maioria das vezes, é possível calcular a Δm no caso de sobreposições de reações [41].

A Calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. De acordo com o método de medição utilizado, existem duas modalidades desta técnica, são elas: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados, em condições isotérmicas, e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. No caso da DSC com fluxo de calor, a amostra e o material de referência são colocados em porta amostras idênticos, localizados sobre um disco termoelétrico e aquecidos por uma única fonte de calor [40, 41].

Através dessas técnicas podem-se acompanhar os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como, transições de fase, reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc, capazes de causar variações de calor. Em geral, os fenômenos ligados a efeitos endotérmicos são: transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição, enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [40].

Em vários estudos é comum a associação de duas ou mais técnicas termoanalíticas. É importante, por exemplo, a associação de dados provenientes dos ensaios de TG/DTG e DSC, para melhor caracterizar os materiais, visto que a TG/DTG indica eventos térmicos relacionados a variações de massa, enquanto que a DSC detecta eventos associados ou não à perda de massa. Assim, para melhor interpretação dos resultados e evitar possíveis equívocos é imprescindível a comparação das curvas TG/DTG e DSC obtidas nas mesmas condições experimentais [41].

2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica tem sido uma ferramenta utilizada em várias áreas de concentração, pois abrange um conjunto de técnicas que possibilitam não só a

caracterização da morfologia do material, mas também a composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécimes biológicas. Assim, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) vem a ser um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos [42].

No microscópio eletrônico de varredura há a incidência de um feixe de elétrons em um ponto da superfície da amostra, e então sinais eletrônicos emitidos pelo material são coletados e apresentados [42, 43]. O princípio de funcionamento, para análise da morfologia dos materiais, com a captura de micrografias, se dá basicamente, da seguinte forma: um canhão de elétrons produz um feixe de elétrons dentro de uma coluna sob vácuo. Em seguida, o feixe de elétrons é focado e dirigido de modo a incidir em uma pequena área da amostra. As bobinas de varredura permitem que o feixe varra uma pequena região da superfície da amostra. E então, os elétrons retroespalhados de pequeno ângulo interagem com as saliências da superfície e dão origem a elétrons secundários, estes, por sua vez, provocam um sinal eletrônico, o qual origina uma imagem com uma profundidade de campo até cerca de 300 vezes a de um microscópio óptico. A resolução de muitos MEV's é de cerca de 5 nm, com uma larga gama de ampliações (cerca de 15 a 100000 vezes) [43].

As amostras podem ser analisadas usando MEV padrão ou recobertas com ouro ou outro metal pesado para obter uma melhor resolução e qualidade do sinal emitido. Isso é especialmente importante se a amostra de material for não condutora. Além disso, informações qualitativas e quantitativas sobre a composição da amostra também podem ser obtidas quando o MEV é equipado com um espectrômetro de raios X (EDS) [43].

2.6.3 Difração de Raios X

Uma das técnicas que mais contribuiu para o conhecimento sobre as estruturas cristalinas foi a difração de Raios X. Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda na ordem de 10^{-10} a 10^{-8} m, comprimentos estes próximos aos das distâncias entre os planos cristalográficos. A técnica de difração de Raios X consiste na incidência de um feixe de Raios X sobre a amostra, segundo um

ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} devem satisfazer a lei de Bragg (equação 11) [44, 45].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar (multiplicada por 2, pois as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos) e θ é o ângulo de incidência do feixe. Além de permitir a identificação de fases presentes nos materiais, a técnica de difratometria de Raios X possibilita a determinação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede, a partir do alargamento dos picos de difração. Neste trabalho, os valores do tamanho médio de cristalito foram determinados pela equação de Scherrer [44, 45] (equação 12).

$$D_w = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (12)$$

Onde D_w é o tamanho médio de cristalito, k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas ($k = 0,89$), λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$), β é a largura a meia altura corrigida do pico e θ o ângulo correspondente à difração. Já a determinação da microdeformação da rede cristalina dos compostos investigados foi realizada pela equação de Williamson-Hall [46, 47] (equação 13).

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = 2\varepsilon \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) + \frac{k}{D} \quad (13)$$

Onde ε é a microdeformação da rede, que pode ser encontrada pelo coeficiente angular da reta do gráfico de $\beta \cos\theta/\lambda$ vs. $2\sin\theta/\lambda$.

Ainda, outra maneira de se obter informações estruturais dos compostos, através dos dados de difração de Raios X, é por meio do refinamento estrutural de Rietveld.

2.6.3.1 Método de Rietveld

Comumente, a caracterização por difração de raios X é usada para obter informações em relação a indexação de fases cristalinas do material, parâmetros de cela unitária, análise quantitativa de fases, etc. Sendo que, para alcançar cada um desses objetivos, existe pelo menos um método diferente. No entanto, em 1969, Hugo M. Rietveld ^[48] apresentou um método inovador de refinamento de estrutura cristalina (método de Rietveld) capaz de fornecer informações em relação aos dados citados acima, ou seja, esse método permite realizar simultaneamente refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, entre outras.

O método de Rietveld consiste em um ajuste de um padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com o seu padrão de difração medido experimentalmente. Assim, o padrão calculado é obtido pela introdução das informações sobre simetria de grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas e ocupação dos átomos, sendo ajustado de forma que seja o mais próximo do observado. Assim, os parâmetros da estrutura cristalina, como outros parâmetros relacionados às características físicas da amostra, bem como o alargamento instrumental, são refinados de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproxime o melhor possível do difratograma observado ^[49, 50].

O padrão de difração observado é obtido pela intensidade dos pontos medidos (y_{oi}) no processo experimental, com varredura passo-a-passo e variação no eixo 2θ ($\Delta 2\theta$) constante. Já o difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_{ic}), nas mesmas posições dos pontos observados. Por sua vez, as intensidades calculadas (y_{ic}) são obtidas a partir dos valores calculados do fator de estrutura (F_K), por meio de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões de Bragg mais o “background”, conforme a equação 14 ^[48, 49, 51].

$$y_{(ic)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} \quad (14)$$

onde s representa o fator de escala, κ representa os índices de Miller, hkl, para cada reflexão de Bragg, F_K (ou F_{hkl}) representa o fator de estrutura para a K -ésima

reflexão de Bragg, a função $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é uma função de perfil da reflexão, P_k representa uma função de orientação preferencial, $I_{i(\text{back})}$ é a intensidade do “background” para o i -ésimo ponto e L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade.

Para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_{ic} , a qual é comparada com a intensidade observada y_{io} , sendo que variações nos parâmetros podem causar alterações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. Assim, os parâmetros serão variados de forma a fazer com que a diferença entre a intensidade observada e a calculada ($y_{oi}-y_{ic}$) atinja um valor mínimo. O refinamento dos parâmetros se dá através do método de mínimos quadrados e a quantidade a ser minimizada é a soma dos quadrados da diferença entre a intensidade observada e a calculada (equação 15).

$$M = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ic})^2 \quad (15)$$

Nessa equação, o peso w é dado, normalmente, pelo inverso da intensidade observada para evitar que picos com baixa intensidade e resolução atrapalhem a convergência do processo de minimização.

O fator de estrutura, F_k , é a função de onda dos raios X espalhados pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. Esse fator é definido pela equação 16.

$$F_k = F_{hkl} \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)] \quad (16)$$

Esta expressão representa o fator de estrutura para a reflexão (hkl) considerando os efeitos da temperatura, onde x_n , y_n e z_n são as coordenadas da posição do n -ésimo átomo da cela unitária, N_n é o fator de ocupação para o n -ésimo sítio atômico, f_n é o fator de espalhamento para n -ésimo átomo da cela unitária em repouso e B é o deslocamento do átomo devido à temperatura.

A qualidade de um refinamento é verificada através de alguns índices. Os parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_i^{exp} e y_i^{cal} em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp} , que podem ser definidos como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

De forma que N representa o número de pontos *i* e P representa o número de parâmetros refinados. O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador dessa equação é igual a função de minimização (equação 15). Enquanto que R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} . Dois outros indicadores numéricos também apresentam importâncias significativas, o *R-Bragg* (R_{Bragg}), que é usado para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado e o "goodness of fit" (χ^2) definido por $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$, que deve ser, ao final do refinamento, próximo a 1,0 [48, 49, 52].

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas, ocupação relativa), foi possível construir a estrutura cristalográfica dos compostos investigados utilizando o programa Diamond 3.2®.

2.6.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Em geral, o termo espectroscopia tem sido utilizado para designar métodos em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas. No espectro eletromagnético, a região de infravermelho (IV) se estende desde a região extrema do vermelho onde o olho humano não consegue mais responder (14300 cm^{-1}), até a região das microondas (20 cm^{-1}). No entanto, a maioria das aplicações da espectroscopia na região do infravermelho compreende a faixa de 4000 a 200 cm^{-1} . A espectroscopia de absorção na região do infravermelho consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada [53].

Quando um movimento molecular normal, como uma vibração, rotação, rotação/vibração, ou combinação, diferença, ou harmônica dessas vibrações normais

resulta numa mudança no momento dipolar da molécula, a molécula absorve radiação proveniente da região do infravermelho. Assim, para uma espécie molecular absorver radiação infravermelha é preciso que sofra uma variação no momento dipolar, como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente então, o campo alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula e ocasionar variações em seu movimento. Logo, a espectroscopia na região do infravermelho mede diferentes tipos de vibrações entre átomos, de acordo com suas ligações interatômicas, observando-se a absorção dessa radiação. Portanto, o objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um dado material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho [54].

Essa técnica tem como vantagem a facilidade de preparação da amostra, a possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos ou amostras líquidas, bem como o custo, o tamanho e a versatilidade do equipamento necessário para as análises, quando comparado com outros métodos espectroscópicos.

2.6.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Atualmente, a espectroscopia Raman vem se destacando dentre as técnicas usadas na investigação da estrutura microscópica da matéria. Essa técnica tem sido aplicada a análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos. Em espécies inorgânicas, estudos de Raman são, normalmente, fontes de informação úteis no tocante à composição, à estrutura e à estabilidade de compostos de coordenação [55].

Em 1928, o físico indiano C. V. Raman descobriu o efeito que hoje leva seu nome. Raman observou que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente e, ainda, que os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento [55, 56]. De acordo com a teoria do espalhamento Raman, esse fenômeno é resultado do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas, que estão associadas com a absorção no infravermelho [55].

Para obtenção de espectros Raman de uma amostra, a mesma é irradiada com uma fonte laser potente de radiação monocromática (o que torna mais fácil encontrar os fótons que mudam de frequência) no visível ou no infravermelho próximo. Durante essa irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em um certo ângulo com um espectrômetro apropriado [55, 56]. O processo de espalhamento Raman, ou espalhamento inelástico, envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, sendo que, enquanto a ligação volta ao seu estado normal, a radiação é reemitida. Na sua forma distorcida, a molécula fica temporariamente polarizada, ou seja, ela cria momentaneamente um momento dipolar induzido que desaparece por relaxação ou reemissão [55].

O espalhamento inelástico de luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracional excitado (Espalhamento Stokes), sendo a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado correspondente à energia necessária para excitar esse nível vibracional dessa molécula. Por outro lado, quando uma molécula já se encontra vibracionalmente excitada e retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado (Espalhamento anti-Stokes) [56]. No entanto, geralmente, as linhas anti-Stokes são notadamente menos intensas que as linhas Stokes correspondentes, já que na região anti-Stokes a intensidade de uma linha é diretamente proporcional à respectiva população do nível vibracional. Por essa razão, apenas a parte Stokes de um espectro é normalmente usada [55, 56].

2.6.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Medidas de absorção baseadas em radiação ultravioleta e visível encontram vasta aplicação para identificação e determinação de um grande número de espécies orgânicas e inorgânicas. A espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-Vis) envolve a absorção de radiação eletromagnética por átomos e moléculas na faixa de comprimento de onda compreendida entre 160 e 780 nm [55].

A espectroscopia de absorção está baseada na medida de transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções compreendidas em células transparentes com um caminho óptico de b cm. A concentração (c) de um analito absorvente está relacionada linearmente com a absorbância, de acordo com a Lei de Lambert-Beer representada abaixo pela equação 19 [55].

$$A = \epsilon bc \quad (19)$$

Onde A é a absorbância, sendo $A = -\log T$, ϵ é a absortividade molar, b é o caminho óptico e c é a concentração do analito na solução em análise.

A absorção da radiação ultravioleta ou visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação. Dessa forma, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligações nas espécies em estudo. A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Assim, os elétrons são promovidos de seu estado fundamental para um estado excitado, de mais alta energia. Dentre as possíveis transições eletrônicas decorrentes de interações da radiação na faixa do UV-Vis, pode-se citar as que envolvem elétrons π , σ e n , elétrons d e f e transferência de carga [55].

Em geral, a obtenção de espectros na região do UV-Vis de amostras sólidas, através de técnicas convencionais, é mais dificultada quando comparada com amostras líquidas. Os sólidos, principalmente os que possuem elevada área superficial, dão origem a espectros de baixa qualidade, normalmente devido ao espalhamento de luz. Além disso, frequentemente, a absorção de UV-Vis é realizada com a amostra dispersa em meio líquido, o que pode levar a precipitação se o tamanho das partículas não é suficientemente pequeno. Neste sentido, a utilização da Espectroscopia de Reflectância Difusa para estudo e caracterização de sólidos se faz importante [57].

A espectroscopia de reflectância difusa [57, 58, 59] é uma técnica padrão na determinação das propriedades de absorção de materiais cristalinos ou amorfos. Quando um material sólido é iluminado utilizando um espectrofotômetro de reflectância, uma parte da radiação incidente penetra na amostra e uma parte é refletida pela superfície. A porção que penetra na amostra, por sua vez, é dispersada por um grande número de pontos na sua trajetória, assim como é transmitida através

das partículas. Apenas a parte da radiação que é devolvida para a superfície da amostra e volta para fora é considerada reflexão difusa. Ou seja, pode ocorrer reflexão especular, onde a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. Dessa forma, a intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência não absorvedora da radiação e a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda [60].

Essa técnica consiste em um método de investigação simples e não destrutivo. Possui potencial no estudo das propriedades de materiais suportados, além de permitir a determinação da energia de band gap de compostos sólidos [57, 58].

3. OBJETIVOS

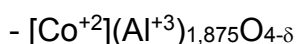
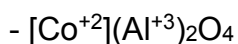
3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo da síntese de pós de aluminato de cobalto com estrutura espinélio a partir da caracterização estrutural e espectroscópica, avaliando a evolução da microestrutura, dos parâmetros cristalográficos, das ligações químicas e das propriedades eletrônicas com a temperatura de calcinação dos pós, bem como, a influência da diminuição de íons Al^{+3} nas propriedades do sistema. Ainda, analisar os potenciais catalítico na síntese de biodiesel e fotocatalítico na degradação de um contaminante orgânico, dos pós preparados.

3.2 Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos está focado na síntese de pós monofásicos e nanoestruturados de Aluminato de cobalto de estrutura tipo espinélio, utilizando o método de preparação via rota química denominado Método Poliol Modificado.

- Preparar pós cerâmicos nanoestruturados de aluminatos de cobalto, através do Método Poliol Modificado, com as seguintes estequiometrias:



- $[\text{Co}^{+2}](\text{Al}^{+3})_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$

- Caracterizar os pós precursores de aluminato de cobalto por termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Realizar a análise microestrutural dos pós por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Investigar, a partir de medidas de difração de raios X, a evolução do nível de microdeformação da rede durante o processo de crescimento de partículas;
- Determinar, a partir do refinamento, pelo método de Rietveld, os parâmetros cristalográficos;
- Construir, a partir dos dados cristalográficos obtidos no refinamento, a célula cristalográfica do aluminato de cobalto, utilizando o programa Diamond 3.2;
- Analisar a evolução das ligações químicas utilizando espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
- Analisar as espécies de cobalto presentes nos materiais por espectroscopia Raman;
- Determinar a localização dos íons de cobalto nos sítios da estrutura cristalina, bem como o valor de band gap utilizando espectroscopia na região do UV-Visível;

O segundo conjunto de objetivos está focado na análise do potencial fotocatalítico do pó sintetizado de CoAl_2O_4 e do seu potencial catalítico na preparação de biodiesel, tendo como objetivos específicos:

- Investigar o potencial catalítico das nanopartículas de aluminato de cobalto na obtenção de biodiesel, a partir de óleo vegetal via rota etílica;
- Investigar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de aluminato de cobalto, a partir da reação de degradação do corante Azul de Metileno. Ainda, verificar a influência da adição de carbono ativado (CA), formando compostos binários $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CA}$, na atividade fotocatalítica do sistema.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o Método poliol Modificado ^[61] para a síntese dos pós de aluminato de cobalto. Tal método apresenta como vantagens a presença de reduzida fração orgânica e a possibilidade de preparação de quantidades razoáveis

de material em uma batelada, além de insumos de baixo custo e possibilidade de preparação de pós monofásicos e nanométricos [62]. O procedimento experimental foi dividido em 5 etapas, são elas: Síntese dos pós precursores, realizando uma pré calcinação; calcinação dos pós precursores em diferentes temperaturas, de 500 °C até 1000 °C; caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais obtidos; testes para avaliação do potencial catalítico do aluminato de cobalto na preparação de biodiesel e testes para avaliação do potencial fotocatalítico do CoAl_2O_4 , bem como do material binário $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CA}$.

4.1 Síntese

4.1.1 Síntese do pó precursor do aluminato de cobalto estequiométrico (CoAl_2O_4)

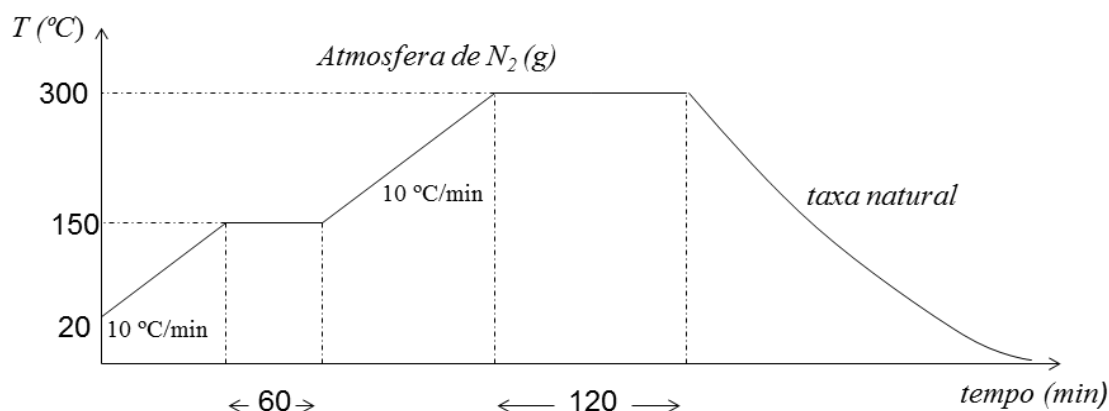
Os reagentes de partida para a síntese do pó precursor de CoAl_2O_4 , a partir do método poliál modificado foram: ácido nítrico (HNO_3), nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Suas origens e características estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1- Características dos reagentes de partida utilizados na preparação do pó precursor de CoAl_2O_4 .

Reagentes	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Origem	Pureza
Ácido nítrico	HNO_3	63,010	NUCLEAR	99,5 %
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,070	NUCLEAR	P.A
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,130	VETEC	98 %
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,030	VETEC	99 %

Os cálculos estequiométricos foram realizados para obter 50 g do material. Assim, as quantidades pré estabelecidas dos sais precursores dos metais foram dissolvidos em ácido nítrico. Após essa dissolução, foram adicionados, com o auxílio de uma proveta, 100 mL de etileno glicol. A solução foi então aquecida até aproximadamente 180 °C, sob agitação. Com o aumento gradual da temperatura ocorreu a liberação de um gás de cor castanho-avermelhada, devido à decomposição dos grupos NO_x , provenientes do ácido nítrico, similar ao processo que se desenvolve na síntese via Método Pechini [63]. Após a completa evaporação desse gás foi observada a formação de um gel polimérico, onde este foi sujeito a uma pré-calcinação. Esse ciclo de aquecimento foi realizado em duas etapas de calcinação, em atmosfera de N_2 com fluxo de 300 ml/min. A partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min até 150 °C. Neste ponto a temperatura foi mantida constante por uma hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida nesse patamar por duas horas para eliminação parcial dos elementos que não pertencem à estequiometria do composto estudado, como moléculas de CO , CO_2 e H_2O . Após este ciclo, o forno foi resfriado a uma taxa natural, mantendo o fluxo de nitrogênio. Durante esse processo de pré-calcinação ocorre à eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se o pó precursor na forma de carvão poroso de coloração escura. A rampa térmica para esse processo é representada na Figura 4.

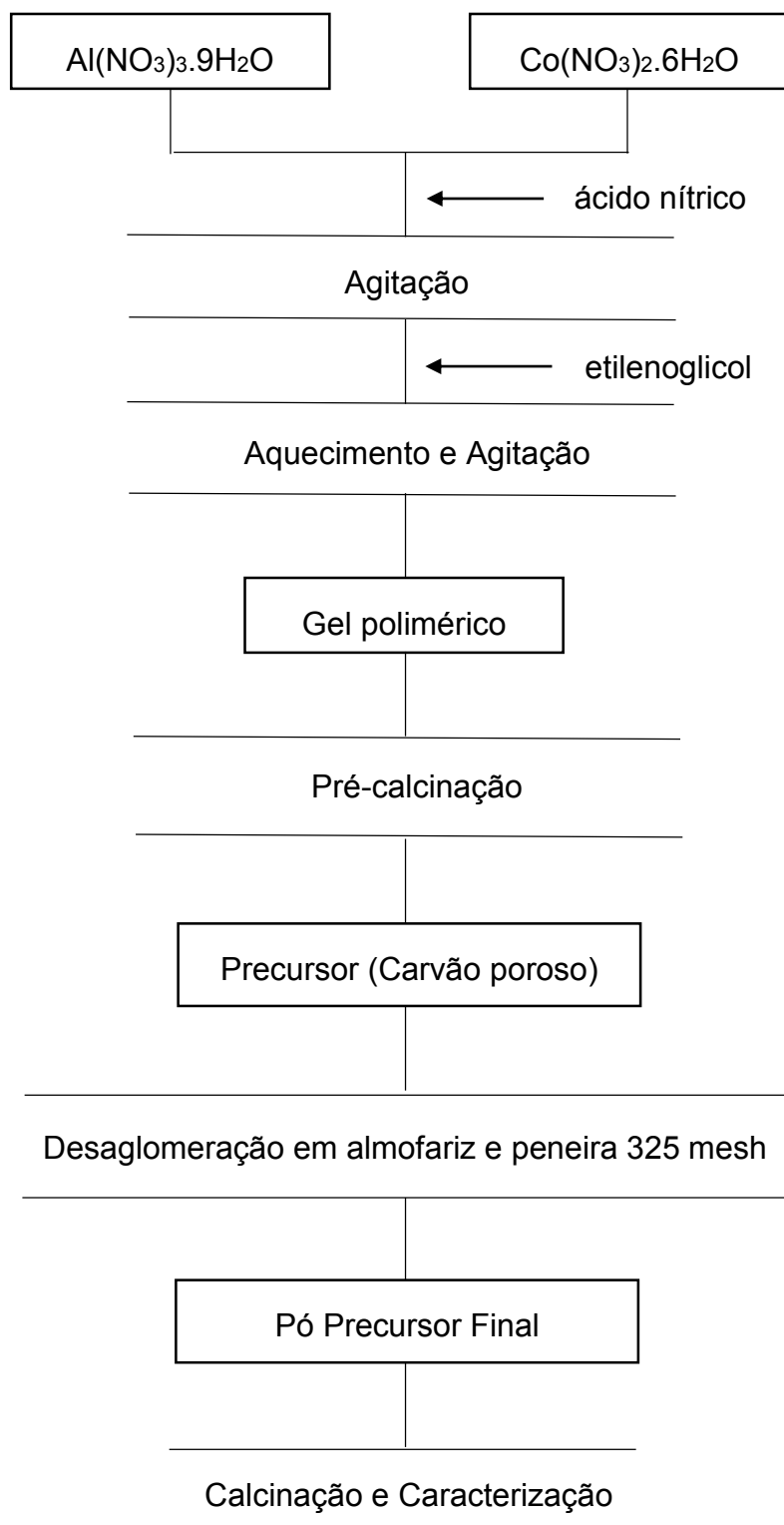
Figura 4- Gráfico representando o ciclo térmico do processo de pré-calcinação do pó de CoAl_2O_4 .



O material foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh. Após estas etapas de desaglomeração e peneiramento, obteve-se um pó de coloração escura e de aspecto fino e homogêneo, sendo denominado de precursor. O precursor foi então calcinado em diferentes temperatura em atmosfera de ar estático.

O fluxograma das etapas de preparação do pó precursor é apresentado na Figura 5.

Figura 5- Fluxograma da preparação do CoAl_2O_4 pelo método poliol modificado.



4.1.2 Síntese dos pós precursores de aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$

Para a síntese dos pós precursores do aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, procedeu-se da mesma maneira que na síntese do aluminato de cobalto estequiométrico (CoAl_2O_4). Também utilizou-se o método poliol modificado, seguido das etapas de pré-calcinação, desaglomeração, peneiramento, e por fim, calcinação dos pós. No entanto, a diferença está nos reagentes de partida utilizados na preparação dos materiais, onde para os aluminatos de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, o precursor do metal de transição utilizado foi o óxido de cobalto II, III (Co_3O_4). Assim, os reagentes de partida para a síntese dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, a partir do método poliol modificado foram: ácido nítrico (HNO_3), nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), óxido de cobalto II, III (Co_3O_4) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Suas origens e características estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2- Características dos reagentes de partida utilizados na preparação dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$.

Reagentes	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Origem	Pureza
Ácido nítrico	HNO_3	63,010	NUCLEAR	99,5 %
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,070	NUCLEAR	P.A
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,130	VETEC	98 %
Óxido de Cobalto II,III	Co_3O_4	240,800	VETEC	99 %

4.1.3 Calcinação dos pós precursores

Após o processo inicial, o pó precursor obtido foi tratado termicamente em diferentes temperaturas, entre 500 °C e 1000 °C, por 2 horas, em um forno do tipo câmara da marca INTI Forno FL-1300/20. As calcinações foram realizadas em uma única etapa em atmosfera estática de ar. O resfriamento foi realizado a taxa natural do forno.

4.2 Caracterização dos Pós

Os pós de aluminato de cobalto obtidos foram investigados por meio de Análise térmica (TG/DSC), Microscopia Eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis).

4.2.1 Análise Térmica (TG/DSC)

As medidas de análise térmica (TG/DSC) foram realizadas a partir dos pós precursores dos aluminatos de cobalto, utilizando um analisador térmico Universal modelo V45A da TA *Instruments*, sendo a velocidade de aquecimento de 10 °C/min, numa faixa de temperatura de ~25 °C a 1200 °C, em atmosfera de ar comprimido, previamente filtrado. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, situado no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de varredura

A análise microestrutural dos pós de aluminato de cobalto foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15 equipado com um detector de elétrons secundários (SE). Este equipamento está disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV), sob supervisão do Prof. Dr. Neri Alves, localizado no

Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP. As análises foram realizadas em alto vácuo e temperatura constante. As amostras dos pós foram suspensas em álcool etílico sob ultrassom. Em seguida, cada suspensão foi depositada em uma lamínula de vidro, onde tiveram a sua superfície metalizada com uma fina camada de ouro em um Sputtering da marca Quorum, modelo Q150ES. Por fim, a lamínula com a suspensão da amostra metalizada foi fixada com uma fita condutora de carbono dupla face no *stub* (porta amostra).

4.2.3 Caracterização por Difratometria de Raios X

Após os tratamentos térmicos, os pós de aluminato de cobalto obtidos foram caracterizados por difração de raios X, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$), operando-se a 40kV e 30mA, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com velocidade de varredura de $0,50^\circ/\text{min}$, passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 2,40 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30mm. Este equipamento está disponível no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural: DRX e FTIR, coordenado pela Profa. Dra. Silvania Lanfredi e pelo Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

A determinação dos parâmetros estruturais foi realizada pelo método de refinamento estrutural de Rietveld, empregando o programa FullProf. O tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede foram determinados pelas equações de Scherrer, utilizando o programa Jade 8 Plus, e Williamson-Hall, respectivamente.

4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A análise das ligações químicas dos materiais obtidos foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa, e está disponível no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural: DRX e FTIR, coordenado pela Profa. Dra.

Silvania Lanfredi e pelo Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

O intervalo espectral de medida foi de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 16 cm^{-1} e 100 scans. As amostras dos pós de CoAl_2O_4 foram diluídas em KBr na proporção de 1:100.

4.2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrógrafo micro-Raman da marca Renishaw, modelo in-Via, usando um laser de íon Argônio operando no comprimento de onda de $514,5 \text{ nm}$. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente na faixa entre 150 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e com potência máxima incidida nas amostras da ordem de $1,5 \text{ }\mu\text{W}$. O equipamento está disponível no Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia coordenado pela Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

4.2.6 Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível

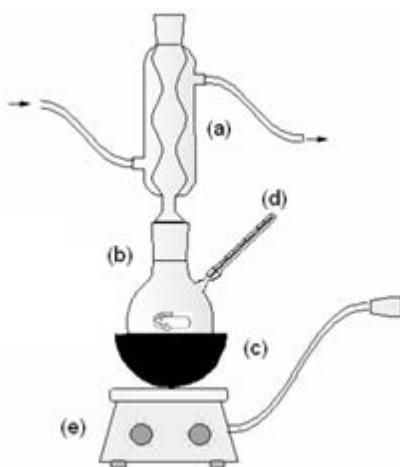
As medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Visível dos pós de aluminato de cobalto foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo UV/Vis/NIR da marca Varian modelo Cary 500 Scan, equipado com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral de medida foi de $200-900 \text{ nm}$. Para a análise foi empregado o sulfato de Magnésio como referência de reflexão total. O equipamento encontra-se disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ)- UNESP-Araraquara-SP.

4.3 Testes Catalíticos para Produção de Biodiesel

Para estudo da atividade catalítica dos nanopós de aluminato de cobalto na produção de biodiesel, partiu-se da reação de transesterificação etílica do óleo de soja refinado comercial. Primeiramente, o catalisador CoAl_2O_4 foi tratado termicamente a

uma temperatura de 200 °C por 1h, afim de se remover moléculas de água adsorvidas, bem como outras impurezas na superfície do material, de forma a liberar os sítios ativos ali presentes. A reação foi conduzida em um sistema, como o mostrado na Figura 6. O sistema é constituído de um balão de fundo redondo equipado com condensador, termômetro e agitador magnético, e foi montado no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP. A mistura reacional foi agitada a pressão atmosférica, aquecida a 78 °C sob refluxo por um período de 8 horas. Ao sistema reacional foram adicionadas as quantidades de óleo e álcool de acordo com a razão molar óleo/álcool 1:40 e 5% de catalisador (m/m) em relação à massa de óleo. Para a confirmação da conversão do óleo de soja em biodiesel, de maneira qualitativa, utilizou-se a técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.

Figura 6- Sistema para reação sob refluxo. (a) Condensador, (b) Balão de fundo redondo, (c) banho térmico, (d) termômetro, (e) placa de aquecimento e agitação magnética.



4.4 Testes Fotocatalíticos

As atividades fotocatalíticas dos pós de aluminato de cobalto estequiométrico (CoAl_2O_4) e dos materiais binários CoAl_2O_4 -CA (Aluminato de cobalto combinado com carvão ativado) foram avaliadas pela reação de degradação do corante azul de metileno (molécula poluente), utilizando-se dois tipos de fotoreatores: um simulador solar (Anexos B) equipado com uma lâmpada de Xenon que emite 90 % da radiação

na faixa do espectro eletromagnético do visível com fluxo fotônico total de $4,15 \times 10^{19}$ fótons/cm² s, e um fotoreator equipado com uma lâmpada de mercúrio (Hg) (Ver Anexos B) que emite maior parte da radiação no comprimento de onda de ~380 nm com um fluxo fotônico total de $1,23 \times 10^{17}$ fótons/cm² s. O carbono ativado utilizado para compor os materiais binários foi o carbono ativado comercial da marca Merck.

Previamente, foi realizado ensaios de adsorção no escuro, onde as amostras suspensas na solução de azul de metileno foram mantidas no escuro durante 60 minutos para a completa adsorção, atingindo o estado de equilíbrio antes da irradiação.

Testes fotocatalíticos foram realizados a 25 °C com diferentes cargas de Aluminato de Cobalto estequiométrico, sob agitação em 125 mL de uma solução de azul de metileno com uma concentração de 12,5 ppm. Um estudo preliminar foi realizado utilizando-se 62,5 mg de CoAl₂O₄ calcinado a 500 °C, correspondendo a uma carga de catalisador (ω_{ϕ}) igual a 0,5 g/L, e empregando-se Simulador Solar como fonte de irradiação. Afim de se melhorar a atividade do aluminato dobrou-se a carga do catalisador e os demais experimentos foram realizados com 125 mg de CoAl₂O₄ ($\omega_{\phi} = 1$ g/L).

Para os materiais binários, inicialmente utilizou-se uma proporção em peso de CoAl₂O₄:AC igual a 10:1, sendo que para os demais experimentos diminuiu-se a massa de carbono ativado e passou-se a utilizar uma razão CoAl₂O₄:AC igual a 20:1.

Durante os experimentos, alíquotas da solução do corante foram coletadas de tempos em tempos. Para separar o sólido da solução de azul de metileno aplicou-se um protocolo de centrifugação correspondente a 2000 rpm por 5 minutos. Após a centrifugação as alíquotas da solução de azul de metileno foram filtradas e analisadas por espectroscopia de UV-Vis no comprimento de onda de 664 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), utilizando um espectrômetro da marca Elmer, modelo K-35. Esses ensaios foram realizados no Laboratorio de Catalisis, Fotocatalisis y Química Verde do Departamento de Fotocatalisis y Energías Alternatuvas do Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas- Caracas-Venezuela, coordenado pelo Prof. Dr. Juan Mato Lale.

Os parâmetros cinéticos foram determinados por meio de representação gráfica da concentração do corante em função do tempo para uma reação de primeira ordem, de acordo com a equação $\ln(C_0/C_t) = kt + a$, onde k é a constante de velocidade

aparente da reação, t é o tempo de reação, C_0 e C_t são a concentração inicial e a concentração no tempo t .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Pós de Aluminato de Cobalto

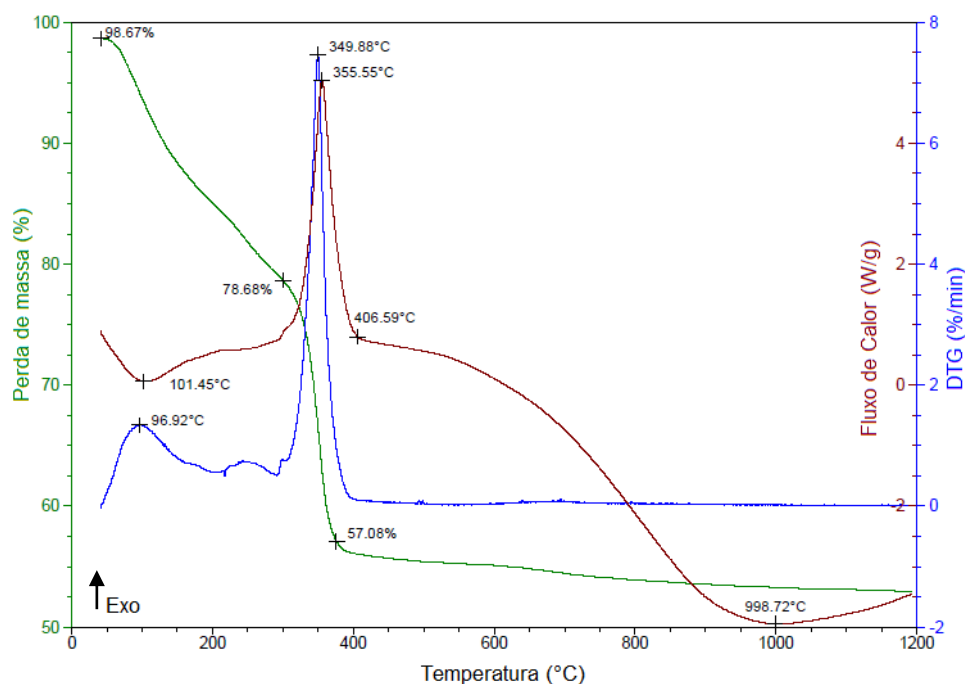
5.1.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DTG e DSC) do pó Precursor de CoAl_2O_4

A estabilidade térmica dos pós precursores dos aluminatos de cobalto sintetizados foi estudada por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As curvas termogravimétrica (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e a calorimétrica exploratória diferencial (DSC) para o pó precursor do aluminato de cobalto estequiométrico (CoAl_2O_4) são apresentadas na figura 7.

Analisando a figura 7 pode-se observar, na curva TG, basicamente, 3 processos de perda de massa, totalizando uma perda de massa de aproximadamente 44 %. O primeiro intervalo de perda de massa está compreendido de $\sim 75^\circ\text{C}$ até $\sim 300^\circ\text{C}$ e está associado à perda de moléculas de H_2O de hidratação da amostra, a eliminação de água de cristalização e alguns gases adsorvidos, como por exemplo CO_2 , e ao início da decomposição dos nitratos provenientes dos reagentes de partida. Esse primeiro processo corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 20 % e pode ser confirmado pela curva DSC que mostra um processo endotérmico neste mesmo intervalo de temperatura [64, 65].

Figura 7- Curvas TG/DTG e DSC para o pó precursor de CoAl_2O_4 .



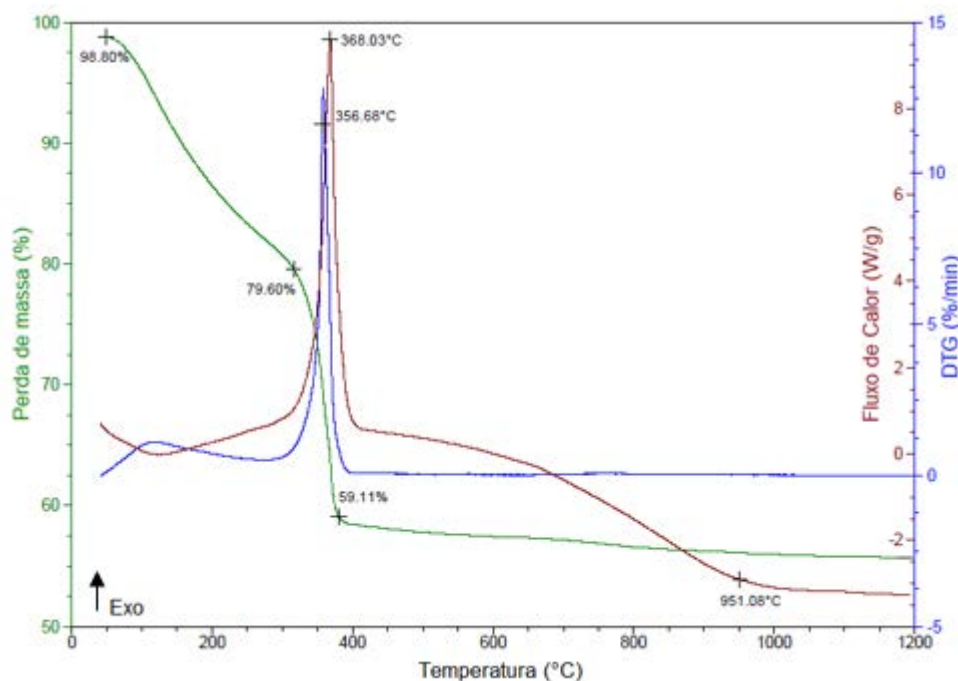
A segunda região de perda de massa está compreendida entre, aproximadamente, 300 °C e 410 °C. Nesse intervalo ocorreu uma perda de massa de cerca de 22 %, na qual, de acordo com a curva DSC, está relacionada a um processo exotérmico e, possivelmente, é consequência da autocombustão envolvendo os grupos nitratos presentes no pó precursor e material orgânico proveniente do etilenoglicol utilizado como reagente de par [64- 66]. Em seguida, inicia-se o processo de cristalização da fase espinélio a partir de 400 °C. Esse fenômeno ocorre progressivamente, sem uma transição brusca, o que pode ser explicado pelo fato da amostra não ter sofrido uma transição de fase muito rápida, não havendo necessidade de difusão atômica, o que pode estar associado a homogeneidade da amostra [65, 66]. Por fim, o fenômeno endotérmico em torno de 990 °C na curva DSC, acompanhado de uma perda de massa não significativa, pode ser atribuído a uma pequena perda de oxigênio e consequente redução da espécie Co^{+3} , do Co_3O_4 , a Co^{+2} , formando CoO [67, 68]. Isto sugere que abaixo de 1000 °C há a presença de uma pequena quantidade da fase Co_3O_4 . No entanto, a quantidade de Co_3O_4 , como um produto residual, parece ser desprezível, sendo que a perda de massa característica da redução desse óxido, em torno de 990 °C, não foi observada na curva DTG para esse material.

5.1.2 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DTG e DSC) dos pós precursores de aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$

As curvas TG, DTG e DSC para os pós precursores dos aluminatos de cobalto não estequiométricos, $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$, são apresentadas nas figuras 8 e 9, respectivamente.

O comportamento térmico do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ é semelhante ao comportamento térmico do pó precursor do aluminato de cobalto estequiométrico. Assim, na figura 8 também pode-se observar 3 processos de perda de massa, onde o primeiro é endotérmico, verificado na curva de DSC, e pode estar associado a eliminação de moléculas de água e de alguns gases. O segundo processo de perda de massa ocorre entre, aproximadamente, 300 °C e 400 °C. Nesse intervalo, é possível observar na curva TG que ocorre uma perda de massa brusca, em torno de 20 %, associada a um processo exotérmico na curva DSC, que pode estar relacionada a autocombustão do nitrato de alumínio e do etilenoglicol utilizados como reagentes de partida. Verifica-se também, na curva DSC, um pico endotérmico entre 900 °C e 1000 °C, associado a uma perda de massa na curva TG, em torno de 2%, que possivelmente, corresponde a redução do Co_3O_4 a CoO . Esse processo, assim como para a amostra de CoAl_2O_4 , não pôde ser observado na curva DTG. Além disso, a perda de massa total foi em torno de 43 % e a formação da fase do aluminato de cobalto se deu de forma gradual, sem uma transição de fase brusca [64-68].

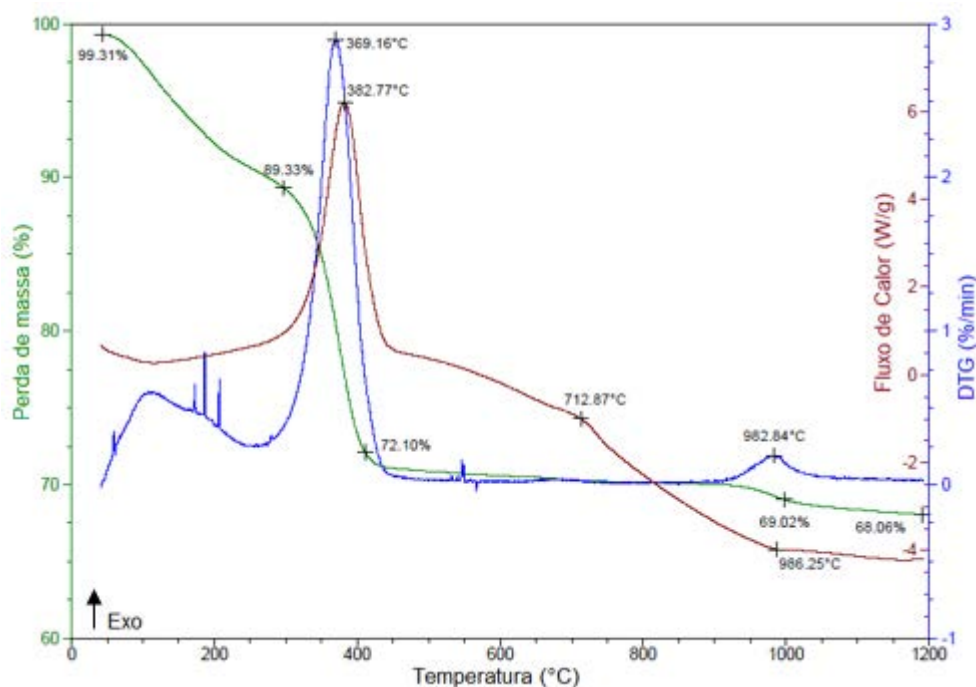
Figura 8- Curvas TG/DTG e DSC para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$



O comportamento térmico do pó precursor do aluminato de cobalto com estequiometria $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ apresentou algumas diferenças em relação aos pós precursores de CoAl_2O_4 e $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$.

Na curva TG da figura 9 também é possível observar um processo de perda de massa relacionado a eliminação de moléculas de água, o qual é confirmado na curva DSC que mostra um processo endotérmico no intervalo de $\sim 75^\circ\text{C}$ até cerca de 300°C . Ainda, pode-se verificar uma segunda região de perda de massa compreendida entre 300°C e 400°C referente a decomposição de grupos NO_x e matéria orgânica. Nesse intervalo, a perda de massa é relativamente rápida e está relacionada a um processo exotérmico verificado na curva DSC [64-66]. No entanto, as perdas de massa para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ são menores em relação às perdas dos pós precursores de CoAl_2O_4 e $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, isto pode estar relacionado a menor quantidade de nitrato de alumínio utilizado na síntese do precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, em relação aos outros aluminatos. A perda de massa total verificada para esse material foi de aproximadamente 32 %.

Figura 9- Curvas TG/DTG e DSC para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$



Assim como para os outros aluminatos de cobalto, sintetizados nesse trabalho, as curvas TG e DSC do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ mostram que não há uma formação brusca da fase espinélio do aluminato. Porém, observa-se a existência de um pequeno pico exotérmico adicional na curva de DSC em torno de 700 °C, sem perda de massa, que pode ser relacionado à cristalização da alumina (Al_2O_3) [67, 69, 70], indicando que esse material é menos homogêneo quando comparado ao CoAl_2O_4 e $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, apresentados anteriormente. Há também a presença de um pico endotérmico em torno de 990 °C na curva DSC que, provavelmente, corresponde ao processo de perda de massa devido à redução do Co_3O_4 a CoO [67, 68]. Diferentemente dos pós precursores de CoAl_2O_4 e $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, esse último processo pôde ser observado na curva DTG do precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, sugerindo que esse material, nas temperaturas entre 900 °C e 1000 °C, apresenta uma maior quantidade de Co_3O_4 .

5.1.3 Análise Microestrutural dos pós por Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos pós foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). De um modo geral, as imagens mostram aglomerados de partículas menores, formando partículas maiores e irregulares, com uma forma não definida.

As figuras 10 e 11 mostram as micrografias do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C e 1000 °C, respectivamente.

Figura 10- Micrografias eletrônicas de varredura para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C. (A) 1000 x (A') 5000 x.

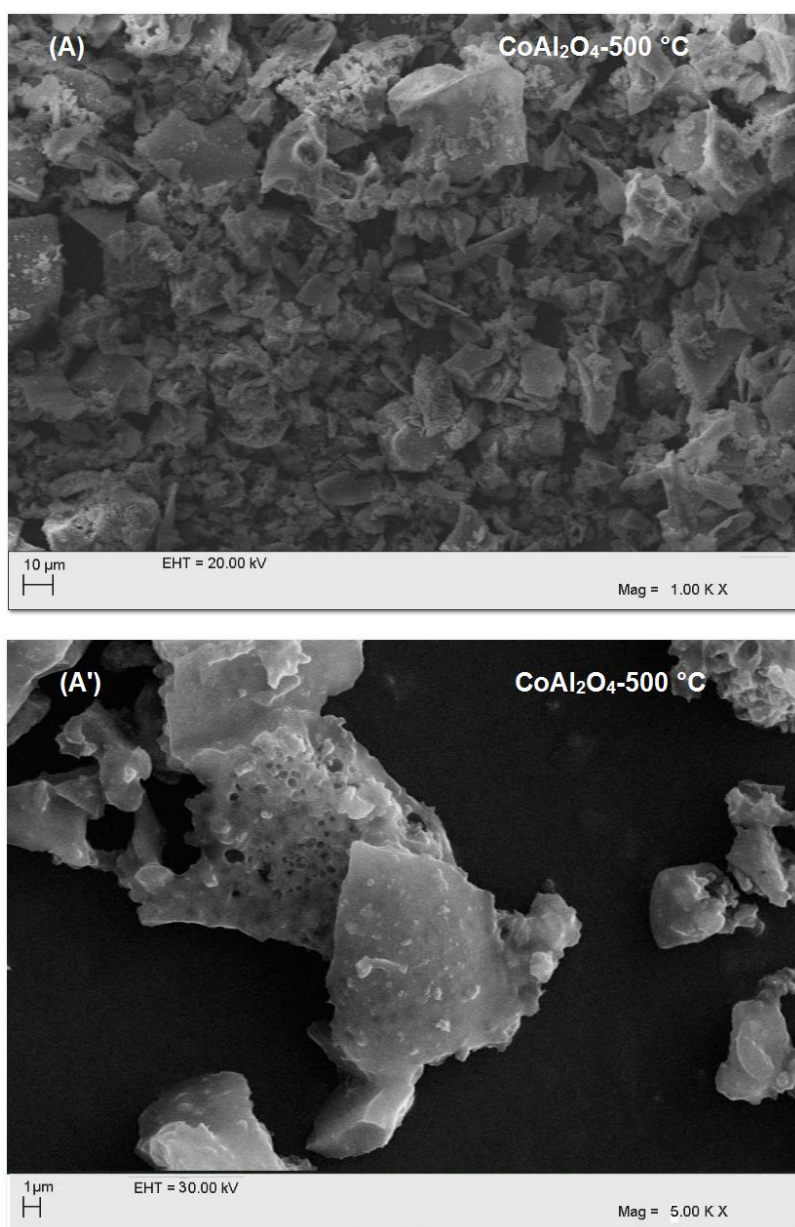
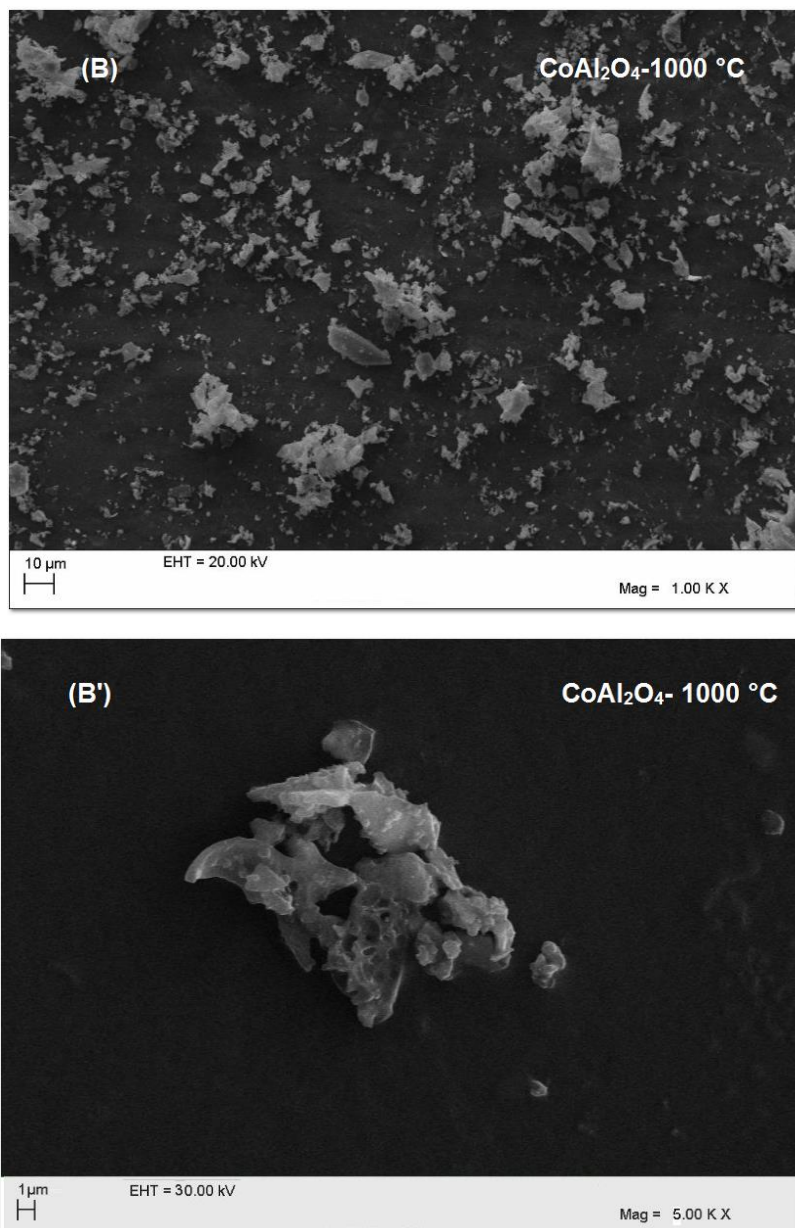


Figura 11- Micrografias eletrônicas de varredura para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C . (B) 1000 x (B') 5000 x.

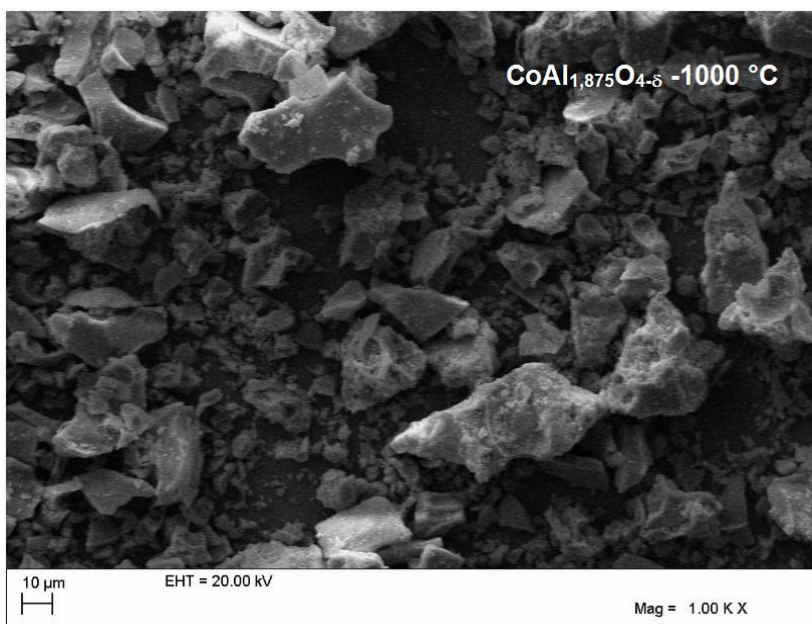


Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura, para o pó precursor de aluminato de cobalto estequiométrico (CoAl_2O_4), mostram que independentemente da temperatura de calcinação há a presença de partículas irregulares na forma e no tamanho. Para ambas temperaturas de calcinação observa-se a obtenção de um material poroso, o que é importante quando se objetiva a preparação de sólidos para uso em catálise, visto que dentre outras coisas, a atividade de um catalisador está ligada à porosidade [32]. Ainda, pode-se perceber que o pó precursor de CoAl_2O_4

calcinado a uma temperatura mais elevada exibe partículas menos aglomeradas, em comparação com a amostra calcinada a 500 °C. Resultados semelhantes foram obtidos por alguns autores na literatura, que inclusive sintetizaram o aluminato de cobalto por diferentes métodos [18, 19, 71, 72].

Para as fases não estequiométricas do aluminato de cobalto, $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, observou-se padrões de micrografias muito similares aos obtidos para os pós de CoAl_2O_4 . As imagens de microscopia eletrônica de varredura para essas fases mostraram uma série de aglomerados porosos, compostos por partículas de tamanhos e morfologias diferentes. No entanto, notou-se, através das micrografias, que os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados a 1000 °C, são formados por aglomerados de partículas maiores em relação aos pós de CoAl_2O_4 calcinados à mesma temperatura. Como exemplo, na figura 12 é mostrada uma micrografia do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000 °C. A presença de aglomerados maiores possivelmente é consequência da não estequiometria das fases e/ou do uso dos diferentes precursores de cobalto nas sínteses, visto que, para a síntese do aluminato de cobalto estequiométrico utilizou-se o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, já as fases $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ foram preparadas com Co_3O_4 .

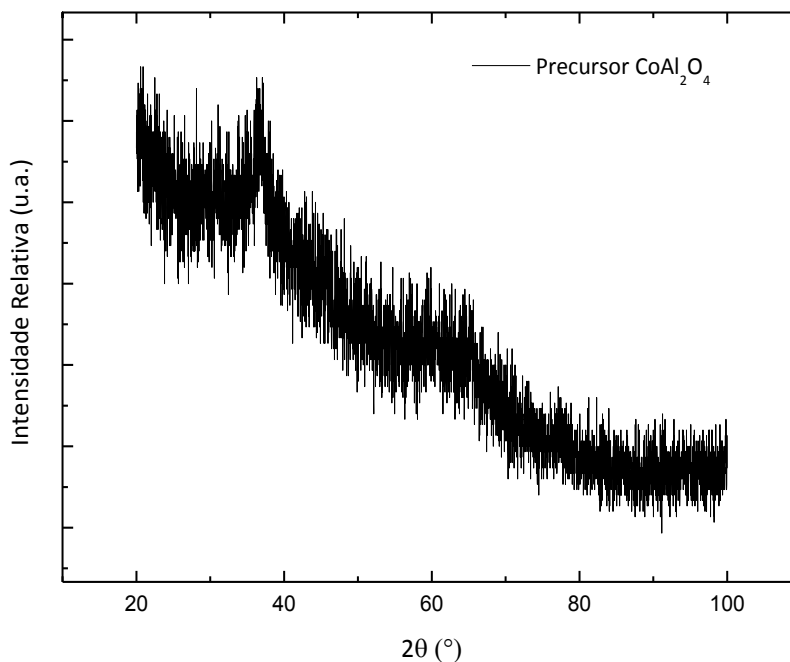
Figura 12- Micrografia eletrônica de varredura para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000 °C



5.1.4 Análise por Difração de Raios X do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas

De acordo com a caracterização estrutural, por difratometria de raios X, o pó precursor do aluminato de cobalto estequiométrico, CoAl_2O_4 , sem tratamento térmico, preparado pelo método poliol modificado, a partir dos nitratos de cobalto II e alumínio III, exibe baixa cristalinidade, apresentando somente halos característicos de materiais com caráter amorfo. O difratograma obtido para o pó precursor do CoAl_2O_4 é mostrado na Figura 13.

Figura 13- Difratograma de raios X do pó precursor de CoAl_2O_4 sem tratamento térmico.

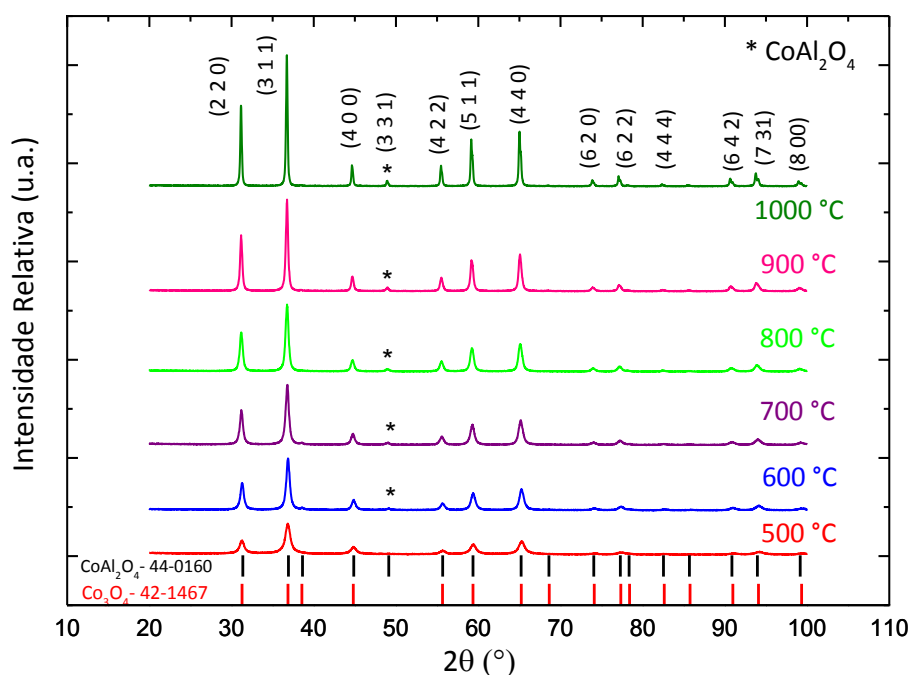


O caráter amorfo é caracterizado pelo intenso alargamento dos picos de difração, sem reflexões definidas, o que pode estar associado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de microdeformação da rede, fator de escala de tamanho de cristalito e desordem estrutural [73].

A evolução do grau de cristalinidade do pó precursor de CoAl_2O_4 , calcinado em diferentes temperaturas, pode ser observada nos difratogramas apresentados na Figura 14. Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se um aumento da cristalinidade, verificada pela diminuição da largura dos picos de difração e um

aumento da intensidade relativa. Este fato ocorre devido à diminuição do caráter amorfo, com o aumento do tamanho médio de cristalito, bem como a diminuição no grau de desordem.

Figura 14- Difratogramas de raios X do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas.
(*) Pico $2\theta \sim 49^\circ$.



O CoAl_2O_4 apresenta uma estrutura do tipo espinélio normal, de simetria cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ (n° 227), com parâmetros de rede iguais a $a=b=c = 8,104 \text{ \AA}$ (JCPDS 44-0160 – Anexos A) [74], onde os cátions Co^{+2} estão coordenados tetraedricamente e os cátions Al^{+3} ocupam posições octaédricas. No entanto, é importante levar em consideração que o aluminato de cobalto, CoAl_2O_4 e o óxido de cobalto II, III, Co_3O_4 , bem como outros espinélios semelhantes de cobalto e alumínio, possuem padrões de difração muito similares, devido ao fato de se apresentarem com a mesma estrutura cúbica ($Fd3m$) do tipo espinélio, apenas diferindo ligeiramente no tamanho dos parâmetros de rede [18].

Assim, a evolução dos difratogramas de raios X do pó precursor de CoAl_2O_4 , em função da temperatura de calcinação, foi interpretada da seguinte forma: O pó precursor calcinado a 500°C provavelmente é composto por CoO e Co_3O_4 ($a = 8,084 \text{ \AA}$ - JCPDS 42-1467 – Anexos A) policristalinos e Al_2O_3 amorfo, pois com o aumento

da temperatura de tratamento térmico o óxido de cobalto II é parcialmente oxidado a Co_3O_4 de acordo com a equação 20 [72].



A fase Co_3O_4 é estável em atmosfera de ar até 700 °C, a partir dessa temperatura o óxido de cobalto II, III começa a decompor-se em CoO, em razão da redução do Co^{+3} a Co^{+2} . Esse processo é apresentado na equação 21 e geralmente completa-se a 900 °C [72].

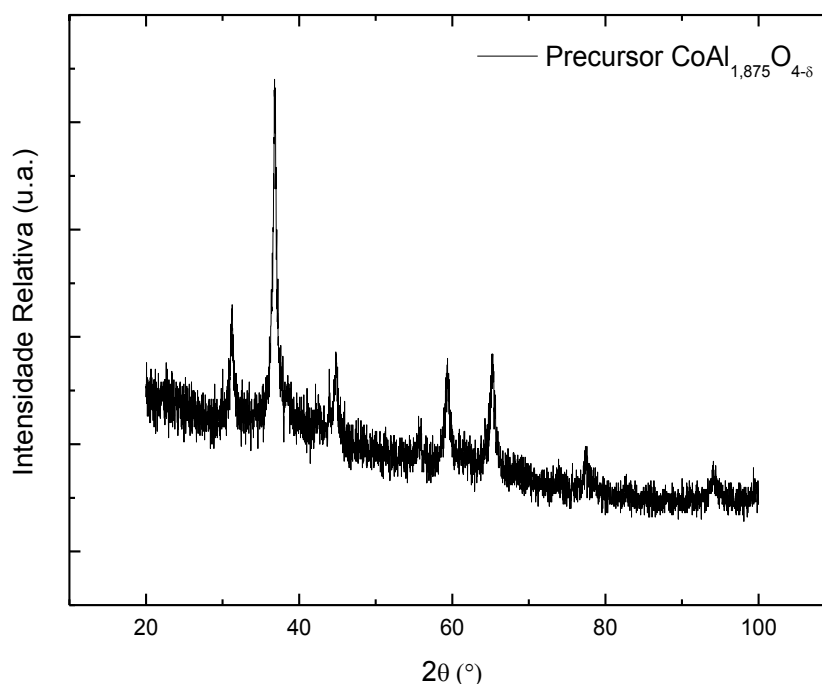


Observa-se na Figura 14 que a 600 °C há o aparecimento de um pico de baixa intensidade em $2\theta = 49^\circ$, correspondente a família de planos cristalográficos (3 3 1), o qual confirma a formação da fase CoAl_2O_4 e se torna mais definido à medida que a temperatura de calcinação aumenta. A partir de 600 °C o CoO passa a reagir com o óxido de alumínio, Al_2O_3 , dando origem ao aluminato de cobalto. Com o aumento da temperatura esse processo se intensifica, uma maior quantidade de CoAl_2O_4 é formada e uma coloração azul passa a ser notada [18]. Portanto, pode-se constatar que a partir de 600 °C há a formação de uma série de soluções sólidas com estrutura espinélio, variando de Co_3O_4 a CoAl_2O_4 . Ainda, acima de 900 °C, quando a redução do Co (III) a Co (II) está completa, provavelmente a maioria das espécies de cobalto no material está na forma Co^{+2} , indicando que o aluminato de cobalto calcinado a 1000 °C pode ser considerado monofásico.

5.1.5 Análise por Difração de Raios X dos pós precursores de aluminato de cobalto com estequiometrias $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,750}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados em diferentes temperaturas

O difratograma de raios X obtido para o pó precursor do aluminato de cobalto com estequiometria $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, sem tratamento térmico, preparado pelo método polirol modificado a partir do Co_3O_4 e do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ é mostrado na Figura 15.

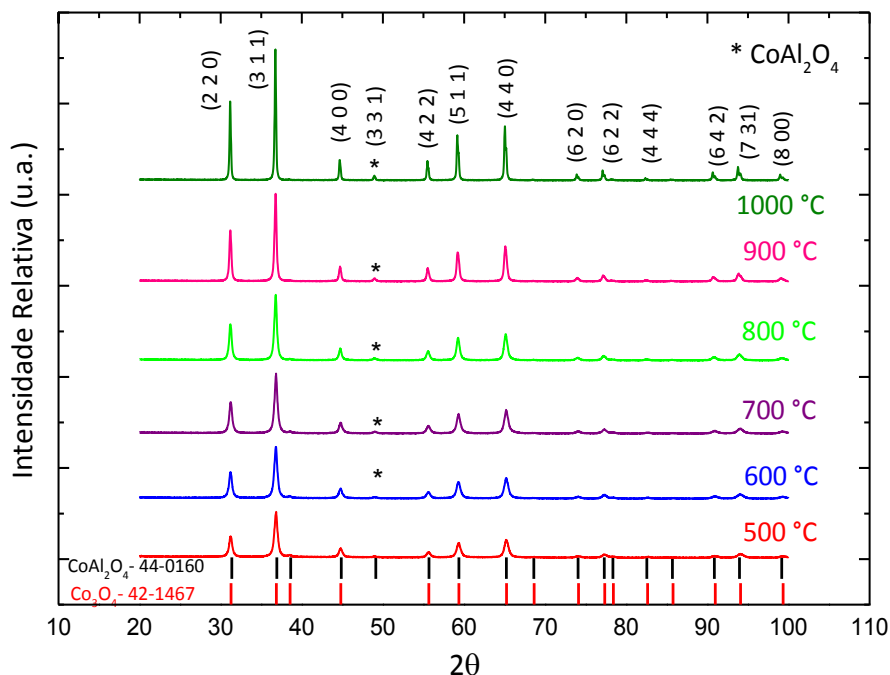
Figura 15- Difratoograma de raios X do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ sem tratamento térmico.



O padrão de difração de raios X do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, sem tratamento térmico, mostra baixa cristalinidade, com picos de difração superpostos a halos provenientes de matéria orgânica não decomposta, mostrando um caráter amorfo. Os picos em $2\theta = 31,3^\circ$, $36,8^\circ$, $44,8^\circ$, $59,3^\circ$, $65,2^\circ$ e $78,4^\circ$ podem ser indexados com os planos cristalográficos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1), (4 4 0) e (6 2 2), respectivamente, os quais são relacionados com os picos do padrão de difração de raios X do Co_3O_4 , de estrutura tipo espinélio ^[74], utilizado como reagente de partida para a síntese do aluminato.

A Figura 16 mostra a evolução do grau de cristalinidade do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ com a temperatura de tratamento térmico.

Figura 16- Difratomogramas de raios X do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas. (*) Pico $2\theta \sim 49^\circ$.

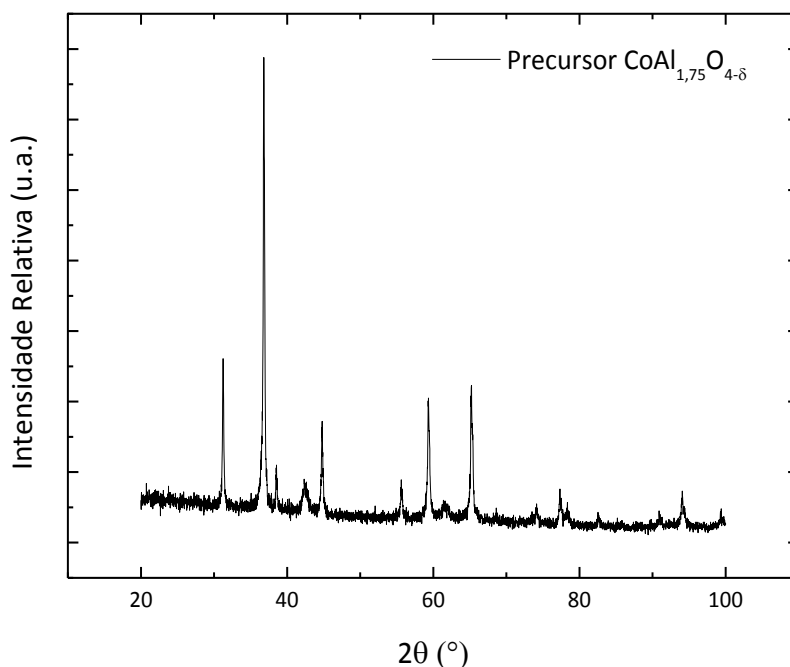


Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação há um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura dos picos de difração, e um aumento da intensidade relativa, caracterizando a diminuição do caráter amorfo que ocorre devido a variações no tamanho de cristalito, bem como diminuição no grau de desordem.

Como reportado na seção 5.1.4 as fases cúbicas Co_3O_4 e CoAl_2O_4 possuem padrões de difração de raios X semelhantes, dificultando a identificação das fases presentes no material, como pode ser visto na Figura 16. A partir da temperatura de calcinação de 600°C observa-se o aparecimento de um pico de difração de baixa intensidade em $2\theta = 49^\circ$, referente a fase CoAl_2O_4 , formada a partir da associação do CoO e da alumina. Com o aumento da temperatura, devido à redução dos íons Co^{+3} a Co^{+2} esse pico vai se tornando mais definido. Pode-se considerar também, que para os pós precursores calcinados a 900°C e 1000°C , ocorre uma maior formação do aluminato de cobalto, visto que nestas temperaturas uma maior quantidade de Co_3O_4 foi reduzido a CoO , que na sequência reage com a alumina dando origem ao aluminato.

Algumas diferenças foram notadas quando se diminui a quantidade de íons alumínio, de 1,875 mols para 1,75 mols, na estrutura do aluminato de cobalto. De acordo com a Figura 17, pode-se observar que o pó precursor do aluminato com estequiometria $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ apresenta-se mais cristalino, quando comparado ao aluminato com estequiometria $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$. Isso pode estar relacionado ao fato do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ ter uma maior razão Co/Al, e possivelmente uma maior quantidade de óxido de cobalto II, III (Co_3O_4) em relação ao precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$.

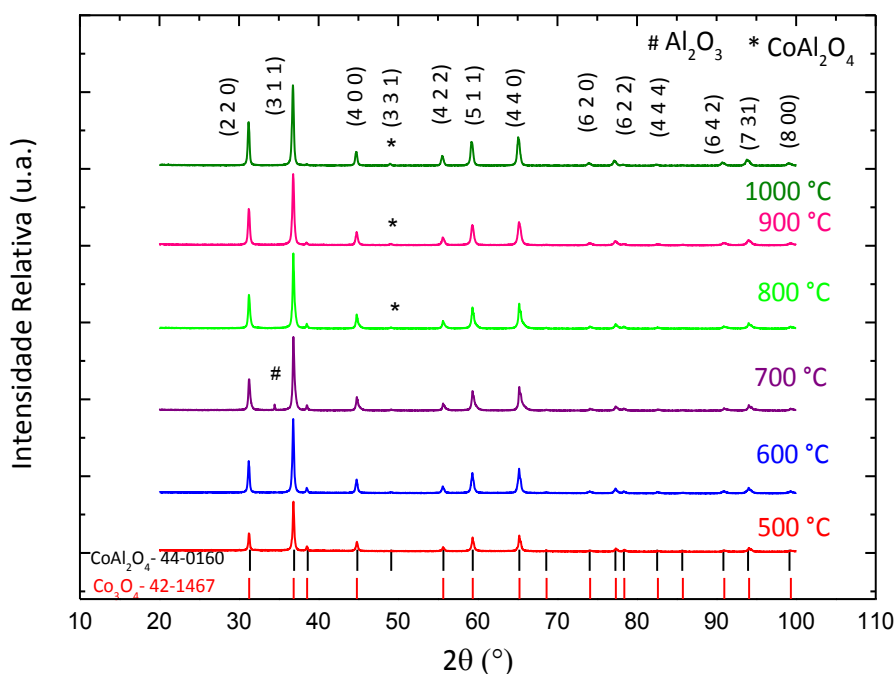
Figura 17- Difratoograma de raios X do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ sem tratamento térmico



A evolução do grau de cristalinidade do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, com a temperatura de tratamento térmico é mostrada na Figura 18. De acordo com esta figura, os difratogramas são muito semelhantes, e não foi possível observar um estreitamento dos picos de difração à medida que a temperatura de calcinação foi aumentada. Isto sugere que não houve um aumento da cristalinidade do material em função da temperatura de tratamento térmico. Nota-se também que o pico em $2\theta = 49^\circ$, referente a fase do aluminato de cobalto, aparece somente para os materiais calcinados a temperaturas mais elevadas, a partir de 800°C , temperaturas superiores àquela do aluminato com estequiometria $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, onde a 600°C esse pico já

pôde ser detectado. Esse fenômeno pode estar associado ao fato do cobalto, na forma de Co_3O_4 , estar atuando como formador de rede, ocupando sítios octaédricos [75], uma vez que a diminuição da quantidade de cátions Al^{+3} leva a um menor número de átomos de alumínio substituindo o Co na rede cristalina. Possivelmente, a diminuição do número de mols de alumínio não favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do aluminato de cobalto, necessitando de uma maior temperatura e/ou tempo de calcinação, para que haja uma maior substituição dos íons Co^{+3} pelos íons Al^{+3} .

Figura 18- Difratogramas de raios X do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas. (*) Pico $2\theta \sim 49^\circ$.



Ainda, o fato de o Co^{+3} estar atuando como formador de rede pode levar também à formação do óxido de alumínio cristalino no material, isto pode ser verificado pelo pequeno pico adicional em $2\theta = 34^\circ$, para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 700°C . Geralmente, como confirmado pela medida de análise térmica para esse pó (Figura- 9, seção 5.1.2), em torno dessa temperatura a alumina está passando do estado amorfo para o cristalino [70]. Esse pico adicional não aparece nos difratogramas para amostras calcinadas nas temperaturas mais elevadas, pois provavelmente o CoO reagiu com Al_2O_3 e a fase aluminato de cobalto foi formada nas temperaturas subsequentes.

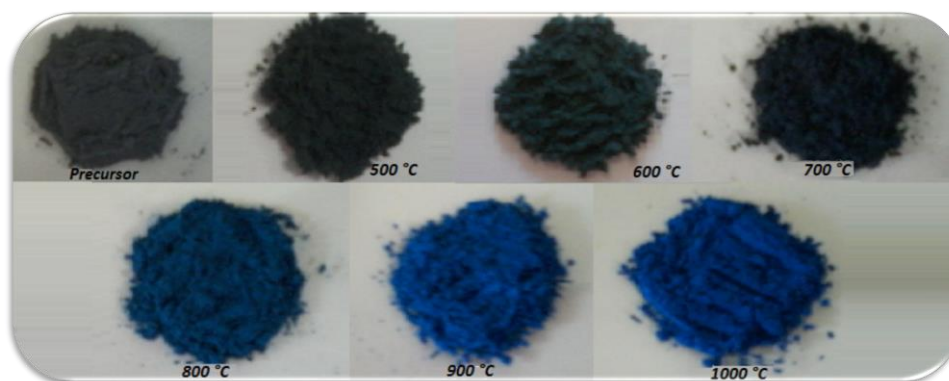
5.1.6 Evolução da cor dos pós com a temperatura de tratamento térmico

Em se tratando de espinélios de cobalto, a análise por difração de raios X não é suficiente para identificar as fases existentes nesses materiais, apenas as mudanças de fase. Contudo, a coloração dos pós sintetizados pode ser um indicador das formas que o cobalto pode se apresentar nesses materiais [18, 64, 76-78]

O Aluminato de Cobalto, CoAl_2O_4 , com estrutura do tipo espinélio normal, caracteriza-se por ser um pigmento cerâmico termicamente e quimicamente estável de intensa coloração azul, conhecido como *Azul de Thénard's* [18, 64].

Na figura 19 é apresentada a evolução da cor do CoAl_2O_4 sintetizado com a temperatura de tratamento térmico. Pode-se perceber que o aumento da temperatura leva ao aparecimento de uma coloração azul. Para o pó precursor calcinado a temperatura de 700 °C a cor azul já pode ser evidenciada, enquanto que para os pós calcinados em temperaturas inferiores a 700 °C, o material apresenta uma coloração marrom esverdeada.

Figura 19- Precursor de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas por 2 h.

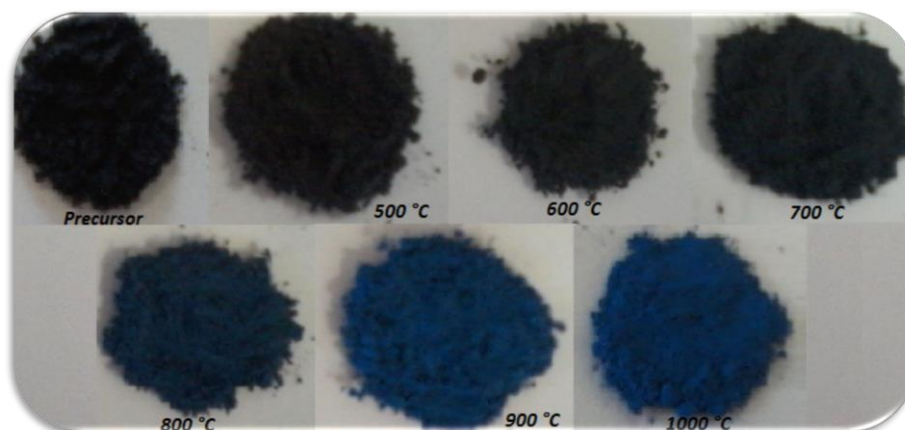


A cor em pigmentos cerâmicos é proveniente de um íon cromóforo (metais de transição), que absorve radiação visível de forma seletiva. A obtenção das cores, nesses materiais, pode ser influenciada não somente pela sua composição química, pureza, método de síntese e estrutura cristalina, mas também pelos defeitos estruturais, a morfologia das partículas, bem como a ocupação dos sítios [1, 67]. Assim, a cor nos espinélios pode ser gerada de acordo com a ocupação dos cátions de metais de transição em sítios tetraédricos, o que favorece a reflectância da cor azul, e

octaédricos, favorecendo a reflectância das cores amarela e vermelho [1, 64]. Para os pós de CoAl_2O_4 sintetizados, a coloração escura provém do Co_3O_4 , enquanto que a coloração marrom esverdeada pode estar relacionada com a presença de CoO . Já a cor azul é devido a interação entre CoO e Al_2O_3 , com a formação do aluminato de cobalto, CoAl_2O_4 , de estrutura espinélio, sugerindo a presença do cobalto na forma Co^{+2} e ocupando sítios tetraédricos [76-78]. Logo, pode-se constatar que a evolução da cor apresentada pelos pós, com a temperatura de calcinação, está de acordo com a interpretação dos difratogramas realizada na Seção 5.1.4. No entanto, apesar do pó precursor tratado termicamente a 600 °C não ter apresentado uma coloração azul, observa-se na sua caracterização estrutural por difração de raios X (Figura 14) o aparecimento do pico de difração que confirma a presença da fase de aluminato de cobalto, porém, esta deve estar em pequena quantidade no material, não manifestando a cor azul nessa temperatura de calcinação.

Por outro lado, os pós de aluminato de cobalto com estequiometria $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, preparados a partir do Co_3O_4 , como precursor do metal de transição, exibem coloração mais escura em relação ao aluminato de cobalto estequiométrico, preparado a partir dos nitratos dos metais. As Figura 20 e 21 mostram a evolução da cor, com a temperatura de calcinação, dos aluminatos com estequiometria $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, respectivamente. Assim como discutido acima, a cor preta dos pós provém do óxido de cobalto II, III (Co_3O_4), enquanto que a cor marrom esverdeada provém do óxido de cobalto II (CoO), e a coloração azul é devido a formação do aluminato de cobalto.

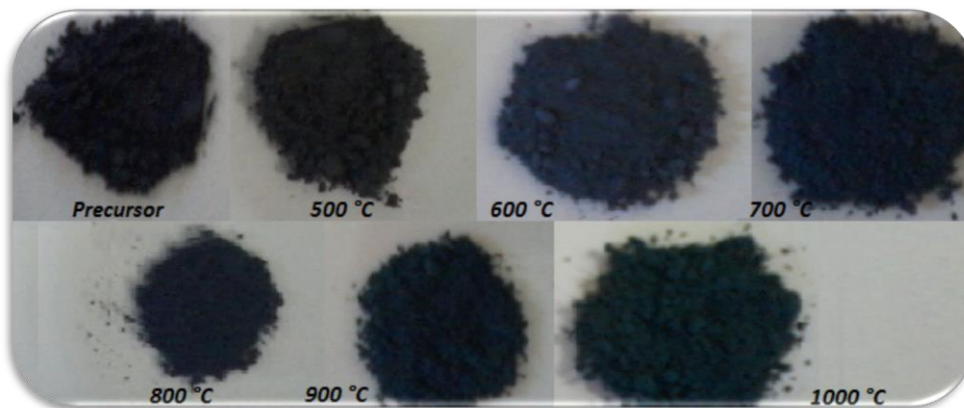
Figura 20- Precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas por 2 h.



Pode-se notar que para o aluminato de cobalto com estequiometria $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, a cor azul somente aparece a partir de 800 °C. Abaixo dessa temperatura são obtidos materiais enegrecidos. Os pigmentos onde o cobalto passa a ser o formador de rede, ou seja, ocupar sítios octaédricos, possuem tonalidades escuras, o que está relacionado com a posição e estado de oxidação do cobalto [75, 79]. Possivelmente, com o aumento da temperatura de calcinação, ocorre a redução do íon Co^{+3} para Co^{+2} , dando origem a cor verde escuro a 700 °C, sendo que a 800 °C uma leve coloração azul começa a aparecer. Como a diferença entre a estabilidade dos íons Co^{+3} e Co^{+2} é pequena, eles podem coexistir simultaneamente na estrutura, ocupando tanto os sítios tetraédricos como os octaédricos [75]. Nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C os materiais apresentam-se azuis, indicando que nestas temperaturas a espécie Co^{+2} está presente em maior quantidade, em relação ao Co^{+3} , e coordenada tetraedricamente. Contudo, para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 600 °C e 700 °C também verificou-se o aparecimento do pico de difração que confirma a formação da fase do aluminato de cobalto (Figura 16), todavia a cor azul não é identificada devido à pequena quantidade dessa fase nas amostras calcinadas nessas temperaturas. No entanto, para o aluminato com estequiometria $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, a cor azul não é notada e a 1000 °C é obtido um material de coloração escura de tonalidade verde oliva. Com o aumento da razão molar Co/Al é necessário uma temperatura mais elevada para reduzir o cátion Co^{+3} a Co^{+2} e para interação do CoO com Al_2O_3 , levando a formação do CoAl_2O_4 , devido a uma maior quantidade de Co_3O_4 em relação a

alumina estar presente. Assim, pode-se inferir que quantidades muito pequenas de aluminato de cobalto foram formadas para esses materiais.

Figura 21- Precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas por 2 h.



5.1.7 Determinação do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede dos Pós de aluminato de cobalto com estequiometria CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$

A partir dos valores de largura média a meia altura dos picos de difração, determinados pelo programa Jade 8 Plus, calculou-se o tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede cristalina dos pós de aluminato de cobalto sintetizados. Para o cálculo da microdeformação foram selecionados os planos cristalográficos referentes a todos os picos de difração entre o intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, como mostrado nas Figuras 14, 16 e 18.

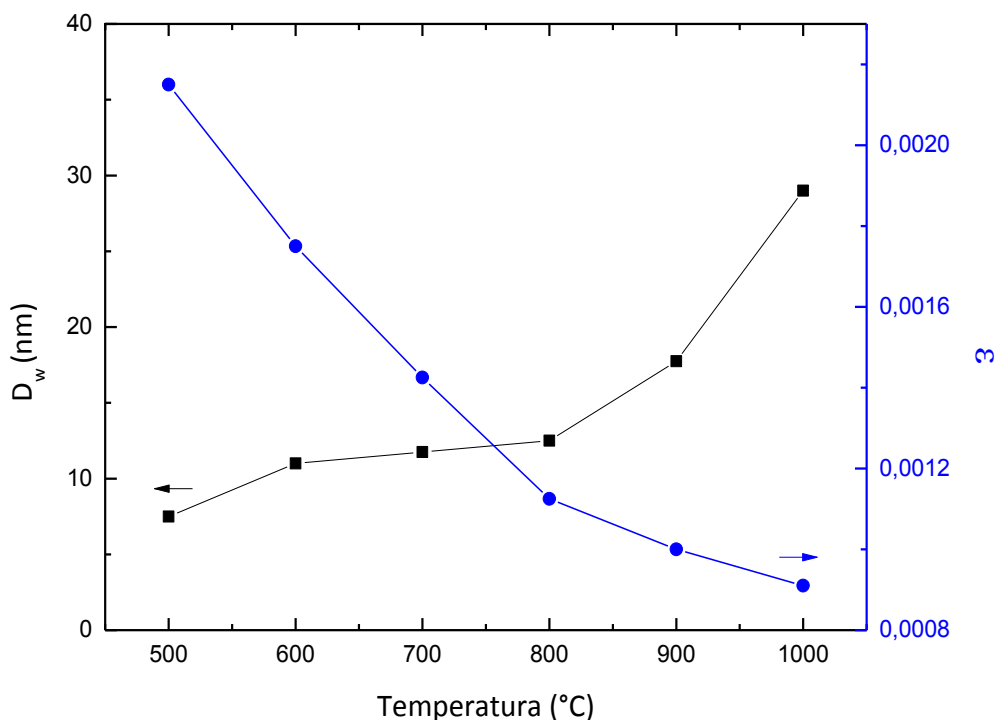
5.1.7.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede para o pó precursor de CoAl_2O_4 com a temperatura de tratamento térmico

A Figura 22 mostra a evolução do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para o pó precursor de CoAl_2O_4 com o aumento da temperatura de calcinação. Observa-se que o valor do tamanho médio de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina. Isto pode estar relacionado com o aumento da

cristalinidade e a consequente diminuição do grau de desordem relacionada à diminuição das tensões internas no cristal à medida que ele cresce [68].

Convém destacar que todas as amostras apresentam uma expansão da rede cristalina, caracterizada pelo sinal positivo da microdeformação [47].

Figura 22- Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito do pó precursor de CoAl_2O_4 com a temperatura de calcinação.



O coeficiente de correlação linear do gráfico de Williamson-Hall indica se o material possui, ou não, uma homogeneidade na distribuição do tamanho de cristalito e da microdeformação da rede. Na tabela 3 são mostrados os valores de microdeformação e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para todos os planos (h,k,l) do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas.

Tabela 3- Microdeformação Média (ε) e Coeficiente de Correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para o pó precursor de CoAl_2O_4 em função da temperatura de calcinação.

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Microdeformação (ε)	Coeficiente de Correlação linear (R^2)
500	0,00215	0,255
600	0,00175	0,866
700	0,00143	0,902
800	0,00112	0,903
900	0,00100	0,934
1000	0,0009	0,981

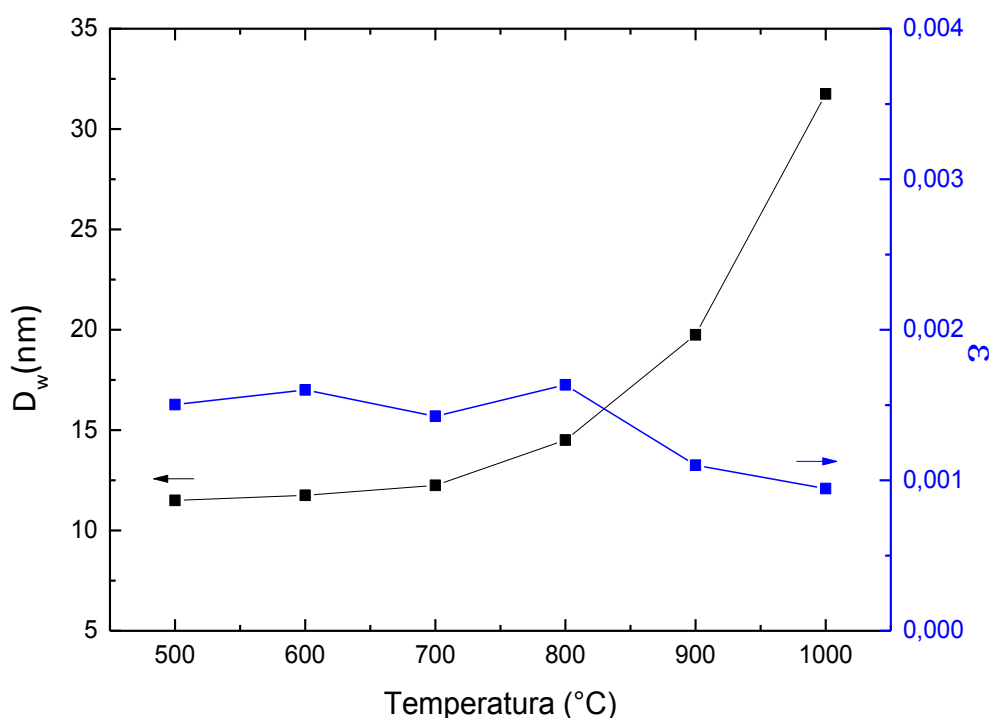
Pode-se observar que, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, há um aumento da correlação linear dos pontos do gráfico de Williamson-Hall, indicando que o aumento da temperatura de tratamento térmico leva a materiais com distribuição de tamanho de cristalito e microdeformação mais homogêneos. Um maior índice de correlação linear foi obtido para o material calcinado a 1000°C , indicando que essa temperatura de calcinação origina um material com menor dispersão de microdeformação e com cristalitos aproximadamente isotrópicos no tamanho [47, 68]. Resultados semelhantes foram obtidos por Taguchi *et. al.* [68], os quais estudaram os efeitos da variação da temperatura de calcinação nas propriedades cristalográficas do aluminato de cobalto sintetizado via método hidrotérmico.

5.1.7.2 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ com a temperatura de tratamento térmico

A evolução do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, com o aumento da temperatura de calcinação, é mostrada na Figura 23. Verifica-se que no intervalo de temperatura entre 500°C e 800°C há um pequeno aumento do tamanho médio de cristalito, sendo que os valores da microdeformação da rede são próximos. Provavelmente, neste intervalo de temperatura, o Co_3O_4 utilizado na síntese como precursor do cobalto, está começando

a ser reduzido a CoO, e apenas uma pequena quantidade da fase aluminato de cobalto foi formada. Assim, o cobalto, em sua maioria, encontra-se na forma Co^{+3} , sendo que a 800 °C esse metal ainda está atuando como formador da rede, não havendo portanto modificações significativas no tamanho médio de cristalito e na microdeformação da rede.

Figura 23- Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ com a temperatura de calcinação.



Por outro lado, para os pós calcinados nas temperaturas mais elevadas, uma maior quantidade de CoO reagiu com a alumina e uma maior quantidade de aluminato de cobalto foi formada, levando a um aumento do tamanho médio de cristalito, sendo que a 1000 °C o valor de D_w é ainda maior, enquanto que a microdeformação diminuiu. Para esta temperatura, sugere-se que a fase majoritária no material seja o aluminato de cobalto, onde a formação desse óxido leva a um menor grau de desordem, com consequente aumento do tamanho médio de cristalito e diminuição da microdeformação da rede.

A análise dos gráficos de Williamson-Hall indica que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma distribuição da microdeformação e do tamanho de cristalito mais homogênea, verificada pelo aumento do coeficiente de correlação linear (R^2).

Portanto, o material calcinado a 1000 °C possui uma menor dispersão dos valores de microdeformação e tamanho de cristalito. Isso pode ser verificado na Tabela 4, onde são mostrados os valores de microdeformação e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para todos os planos (h,k,l) do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, calcinado em diferentes temperaturas.

Tabela 4- Microdeformação Média (ε) e Coeficiente de Correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.

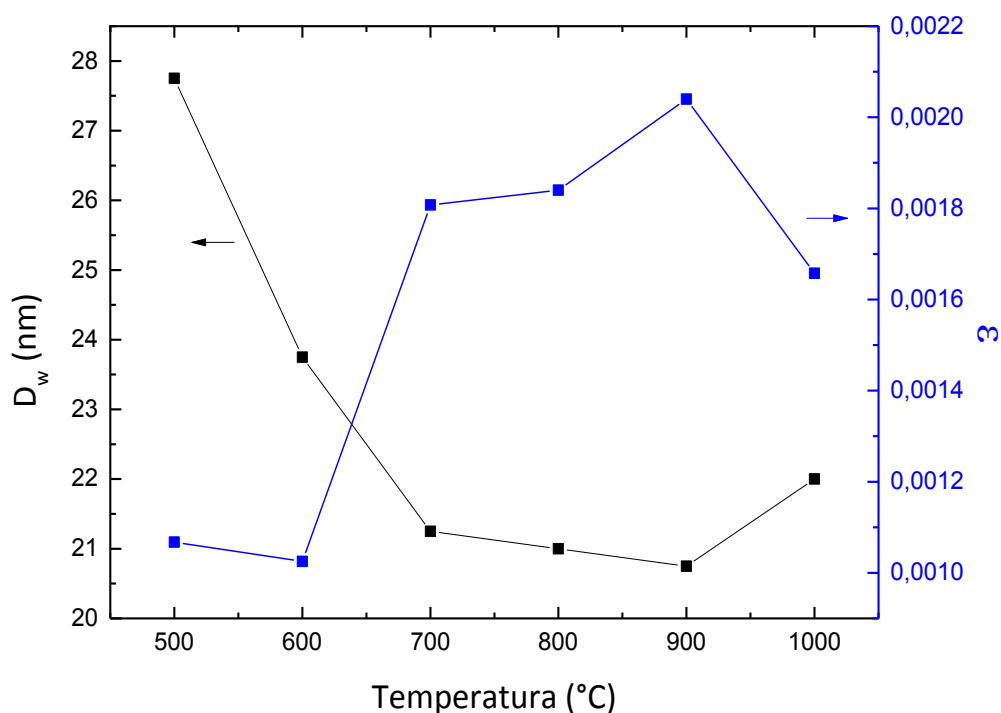
Temperatura de Calcinação (°C)	Microdeformação (ε)	Coeficiente de Correlação linear (R^2)
500	0,00150	0,621
600	0,00162	0,784
700	0,00146	0,907
800	0,00163	0,910
900	0,00110	0,940
1000	0,0009	0,988

Um comportamento distinto, em relação aos valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede, foi obtido para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas, quando comparado com o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$. A figura 24 mostra a evolução do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ com o aumento da temperatura de calcinação.

De um modo geral, pode-se observar que até 900 °C, o tamanho médio de cristalito diminui em função do aumento da temperatura de tratamento térmico, enquanto a microdeformação da rede aumenta. Provavelmente, este comportamento está ligado a não estequiometria da fase, e se dá devido ao fato de o Co_3O_4 , utilizado na síntese como precursor do cobalto, estar atuando como formador da rede cristalina, e a medida que a temperatura de calcinação aumenta, este vai sendo reduzido a CoO . Deste modo, defeitos como vacâncias de metal podem ser formados para manter a neutralidade de cargas, levando a uma maior desordem do sistema, com um maior grau de microdeformação da rede e menor tamanho médio de cristalito [68]. Contudo,

para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ há um aumento do tamanho médio de cristalito e uma diminuição da microdeformação da rede. Essas mudanças na microestrutura do material, quando calcinado acima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ podem estar relacionadas a uma maior formação da fase aluminato de cobalto, sugerindo que a formação desse óxido leva a uma maior organização do sistema.

Figura 24- Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.



Assim como para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, a análise dos gráficos de Williamson-Hall para o pó de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ sugere que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma distribuição da microdeformação e do tamanho de cristalito mais homogênea. Isso pode ser verificado pelos valores do coeficiente de correlação linear, obtidos dos gráficos de Williamson-Hall, mostrados na Tabela 5, juntamente com os valores de microdeformação da rede.

Tabela 5- Microdeformação Média (ε) e Coeficiente de Correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ em função da temperatura de calcinação.

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Microdeformação (ε)	Coeficiente de Correlação linear (R^2)
500	0,00107	0,549
600	0,00103	0,821
700	0,00181	0,886
800	0,00184	0,906
900	0,00201	0,966
1000	0,00166	0,973

Com o intuito de se verificar a influência da diminuição do número de mols de cátions alumínio III, comparou-se os valores de tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para os pós de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 $^{\circ}\text{C}$, visto que nessa temperatura acredita-se haver uma maior quantidade da fase de aluminato de cobalto formada. A evolução da microdeformação da rede e do tamanho médio de cristalito dos pós precursores dos aluminatos de cobalto não-estequiométricos, calcinados a 1000 $^{\circ}\text{C}$ com a diminuição da concentração de cátions Al^{+3} é mostrada na Tabela 6.

De acordo com os dados da tabela 6, o valor do tamanho médio de cristalito diminui com a diminuição da concentração de cátions Al^{+3} , enquanto que a microdeformação da rede aumenta, indicando um aumento no grau de desordem. Isto pode estar relacionado a formação de defeitos devido a deficiência de cátions Al^{+3} no sistema ^[68]. Ainda, assim como verificado pela coloração dos pós, o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000 $^{\circ}\text{C}$ possui uma maior quantidade de aluminato de cobalto formada, em relação ao pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado na mesma temperatura. A formação da fase de aluminato de cobalto favorece a organização do sistema, por isso, o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ apresentou menores valores de microdeformação e maiores tamanhos médios de cristalito.

Tabela 6- *Evolução da microdeformação da rede e tamanho médio de cristalito dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C.*

Estequiometria	Microdeformação (ε)	Tamanho médio de cristalito (nm)
$\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$	0,0009	31,75
$\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	0,00166	22,00

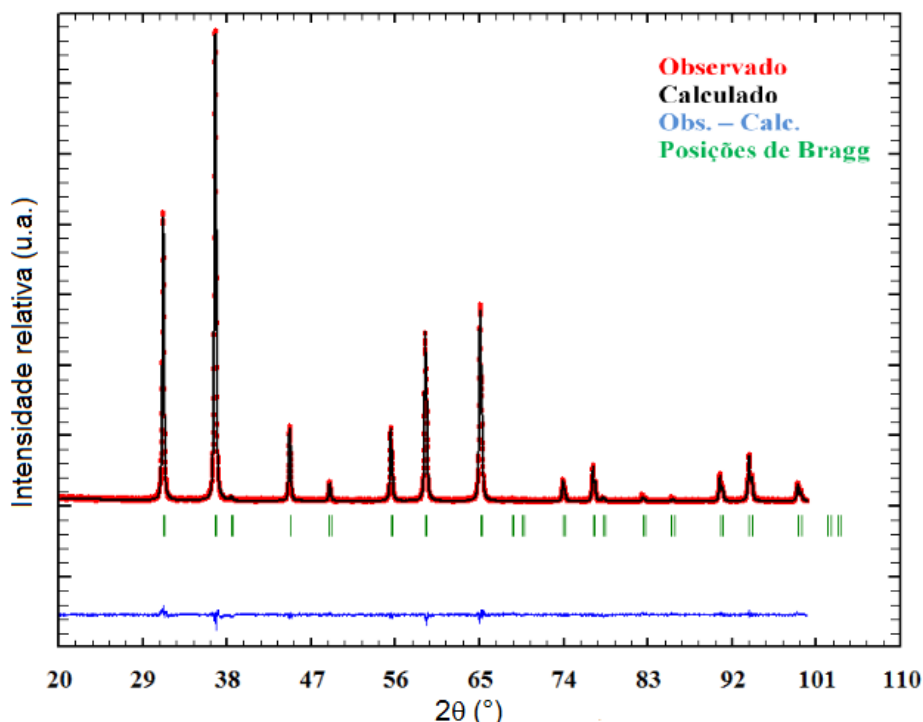
5.1.8 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

O refinamento estrutural foi realizado utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite *FullProff* considerando o grupo espacial $Fd3m$ (n° 227), sendo a difração de raios X indexada com base na unidade de cela cúbica. Apesar dos compostos sintetizados poderem apresentar uma série de soluções sólidas, neste primeiro momento nos refinamentos considerou-se a fase aluminado de cobalto como única fase existente.

5.1.8.1 Refinamento da Estrutura Cristalina da fase CoAl_2O_4

A Figura 25 mostra, como exemplo, o Gráfico de Rietveld observado, calculado e suas diferenças, obtido a partir do refinamento estrutural do precursor do CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C por 2 horas.

Figura 25- Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C por 2 horas.



Uma boa correlação do ajuste do perfil entre a curva teórica e experimental foi obtida para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C por 2 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração sugere a obtenção do pó de CoAl_2O_4 monofásico e cristalino. Os parâmetros de cela, obtidos para o pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado a 1000°C , são próximos aos encontrados na literatura para esse material [74]. Os dados cristalográficos e os índices R_{Bragg} , R_{F} , R_{exp} , cR_{p} e cR_{wp} e χ^2 , obtidos a partir desse refinamento, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7- Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do CoAl_2O_4 , obtido pelo método poliol modificado e calcinado a 1000 °C por 2 horas

Dados Cristalográficos	
Temperatura de Calcinação	1000 °C
Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo Espacial	Fd3m (227)
a=b=c (Å)	8,10201
V (Å ³)	531,640
Índices do Refinamento	
Programa	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico ($H^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W$)	Pseudo-Voigt
U	0,03363
V	-0,02669
W	0,03905
R _{Bragg} (%)	2,57
R _F (%)	3,61
R _{exp} (%)	7,55
cR _p (%)	8,01
cR _{wp} (%)	9,49
χ^2	1,85

Todos os indicadores estatísticos de qualidade do refinamento estrutural, encontrados para o pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas, apresentam valores satisfatórios, indicando que o modelo estrutural adotado é adequado.

Os valores dos parâmetros de rede, bem como o volume da cela unitária, determinados a partir do refinamento pelo método de Rietveld para o pó precursor do CoAl_2O_4 , calcinado em várias temperaturas, são listados na Tabela 8.

Tabela 8- Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas.

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	$a=b=c$ ($\text{\AA}$)	V ($\text{\AA}^3$)
500	8,07839	527,200
600	8,08820	529,121
700	8,09043	529,559
800	8,09413	530,287
900	8,09745	530,939
1000	8,10201	531,940

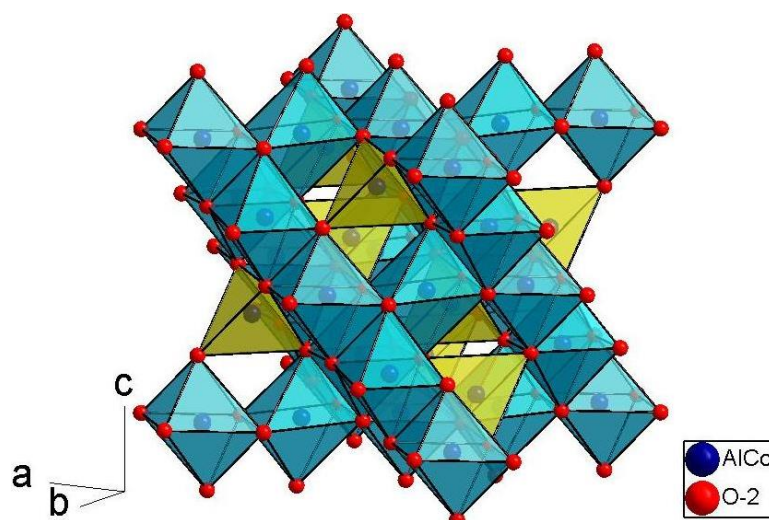
A partir da Tabela 8 pode-se observar que os valores dos parâmetros de rede e o volume de cela para o pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado nas temperaturas mais baixas (500 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$ e 700 $^{\circ}\text{C}$) são menores que os valores teóricos do espinélio de CoAl_2O_4 ($a=b=c= 8,104 \text{ \AA}$ e $V_{\text{cel}}= 532,23 \text{ \AA}^3$) [74], porém se aproximam do valor teórico da rede não substituída do espinélio Co_3O_4 ($a=b=c= 8,084 \text{ \AA}$ e $V_{\text{cel}}= 528,24 \text{ \AA}^3$) [74]. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico há um aumento dos parâmetros de rede e do volume de cela, sendo que a amostra calcinada a 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 2 horas possui valores bem próximos aos parâmetros de rede reportados na literatura para esse material [16, 64].

Os espinélios de cobalto e alumínio, com Al^{+3} e Co^{+3+} em sítios octaédricos e Co^{+2} em sítios tetraédricos, possuem menores parâmetros de rede, correspondente, em geral, a um valor intermediário entre os parâmetros de rede do Co_3O_4 e do CoAl_2O_4 . Portanto, pode-se inferir que a baixas temperaturas o Co^{+2} foi parcialmente oxidado a Co^{+3} , uma vez que possui elevada tendência a formador de rede, ocupa os sítios octaédricos. Assim, nas temperaturas ente 500-700 $^{\circ}\text{C}$ os compostos podem ser descritos pela fórmula geral $(\text{Co}^{+2})[\text{Co}^{+3}\text{Al}^{+3}]\text{O}_4$ [64], originando estruturas com parâmetros de rede menores, quando comparados aos valores do aluminato de cobalto com estrutura do tipo espinélio normal. No entanto, como já reportado anteriormente, acima de 700 $^{\circ}\text{C}$ o Co^{+3} começa a ser reduzido a Co^{+2} , que migra para os sítios tetraédricos formando a fase espinélio normal do CoAl_2O_4 . Consequentemente, o aumento linear dos parâmetros de rede é aparentemente devido ao aumento do componente CoAl_2O_4 . Assim, como também verificado pela

coloração azul intensa, podemos supor que o pó precursor calcinado a 1000 °C possui uma maior quantidade da fase CoAl_2O_4 [17, 64].

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas, ocupação relativa), foi possível construir a estrutura cristalográfica dos compostos investigados utilizando o programa Diamond 3.2®. A representação da cela unitária do pó precursor de CoAl_2O_4 tratado termicamente a 1000 °C por 2 horas é mostrada na Figura 26.

Figura 26- Representação da cela unitária do precursor do CoAl_2O_4 tratado termicamente a 1000 °C por 2 horas.



A caracterização estrutural dos materiais investigados mostrou que o melhor grau de refinamento foi obtido com ambos os sítios octaédrais e tetraédrais ocupados por íons Co^{2+} e Al^{3+} , indicando que pode haver um certo grau de inversão da estrutura tipo espinélio. Assim, pode-se dizer que a estrutura dos compostos investigados pode ser expressa pela fórmula geral $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$, onde A representa os íons de Co^{+2} , B os íons Al^{+3} e x o grau de inversão, ou seja, o grau de inversão para esse caso é igual a ocupação dos cátions de Al^{+3} nos sítios tetraédricos [80]. Todas as amostras apresentaram um pequeno grau de inversão da estrutura espinélio, sendo que para a amostra calcinada a 600 °C $x = 0,197$, e para amostra calcinada a 1000 °C, $x = 0,229$, resultados semelhantes foram obtidos por Kurajica *et. al.* [64]. Esses autores também

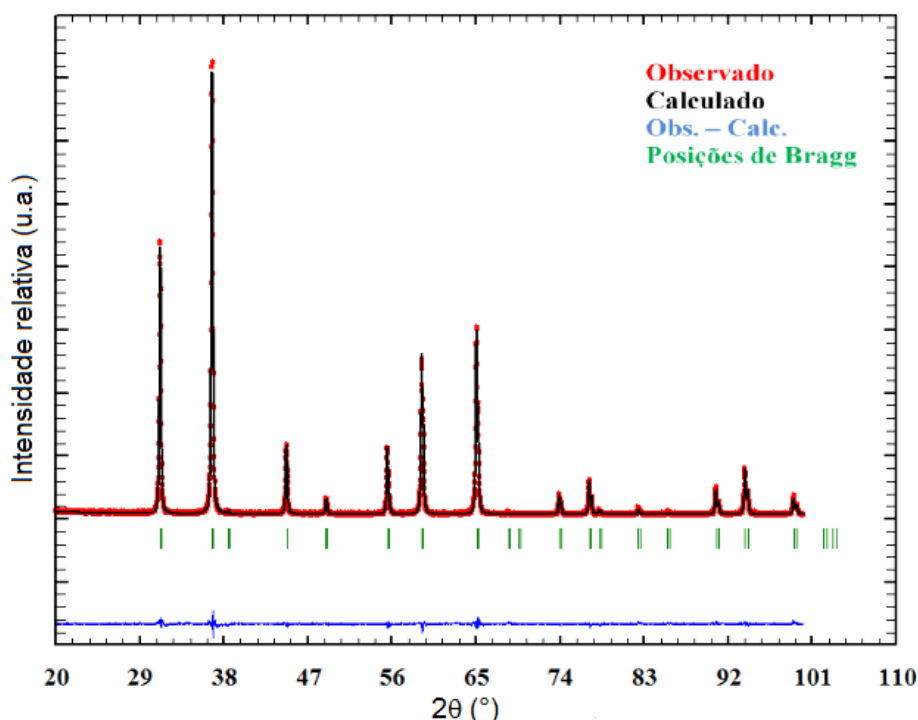
constatarem que o aumento da temperatura de calcinação leva a um aumento no grau de inversão da estrutura do aluminato de cobalto. De acordo com Zayat e Levy, isso ocorre devido a condições oxidantes durante a formação da fase espinélio [65]. No entanto, os valores do grau de inversão obtidos, são menores que 2/3, indicando que as amostras mantêm as suas características de espinélio normal [14].

Apesar do refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, apontar que a ocupação dos sítios tetraédricos pelos íons Co^{+2} diminui em função do aumento da temperatura de calcinação do pó precursor do aluminato de cobalto, a intensidade da coloração azul aumenta. Isto porque, em contra partida à diminuição de Co^{+2}O_4 , a quantidade da fase CoAl_2O_4 cristalina aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Comportamentos semelhantes também foram relatados por autores na literatura [64, 68].

5.1.8.2 Refinamentos da Estrutura Cristalina das fases $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$

Para os aluminatos de cobalto não-estequiométricos sintetizados a partir do óxido de cobalto II,III, uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, também foi obtida através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Na Figura 27 é mostrado o gráfico de Rietveld observado, calculado e suas diferenças, obtido após refinamento estrutural do precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000 °C por 2 horas.

Figura 27- Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000 °C por 2 horas



Todos os indicadores estatísticos de qualidade do refinamento estrutural encontrados para os pós precursores do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados em diferentes temperaturas, apresentam valores satisfatórios, indicando que o modelo estrutural adotado é adequado.

De acordo com o refinamento, os valores dos parâmetros de rede, bem como o volume da cela unitária, para o pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. Isto pode estar relacionado à redução do Co^{+3} a Co^{+2} e consequente formação do aluminato de cobalto com estrutura espinélio, à medida que a temperatura de calcinação aumenta.

Os parâmetros e o volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, em função da temperatura de tratamento térmico, podem ser visualizados na Tabela 9. Pode-se perceber que a amostra calcinada a 1000 °C possui parâmetros bem próximos aos reportados na literatura para esse material [74].

Tabela 9-Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	$a=b=c$ [Å]	V [Å ³]
500	8,08678	528,844
600	8,08777	529,037
700	8,09106	529,684
800	8,09542	530,540
900	8,09906	531,255
1000	8,10107	531,778

Resultados semelhantes foram obtidos para fase $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, onde os parâmetros de rede, bem como o volume de cela unitária aumentam a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. No entanto, valores menores desses parâmetros, em comparação com o sistema $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, foram encontrados para essa fase. Os parâmetros de rede e o volume de cela do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinado em diferentes temperaturas, são listados na Tabela 10.

Tabela 10- Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	$a=b=c$ (Å)	V (Å ³)
500	8,08218	527,942
600	8,08448	528,215
700	8,08502	528,497
800	8,08666	538,591
900	8,08752	528,820
1000	8,09895	531,234

5.1.9 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas para identificar as ligações químicas dos pós de espinélio obtidos.

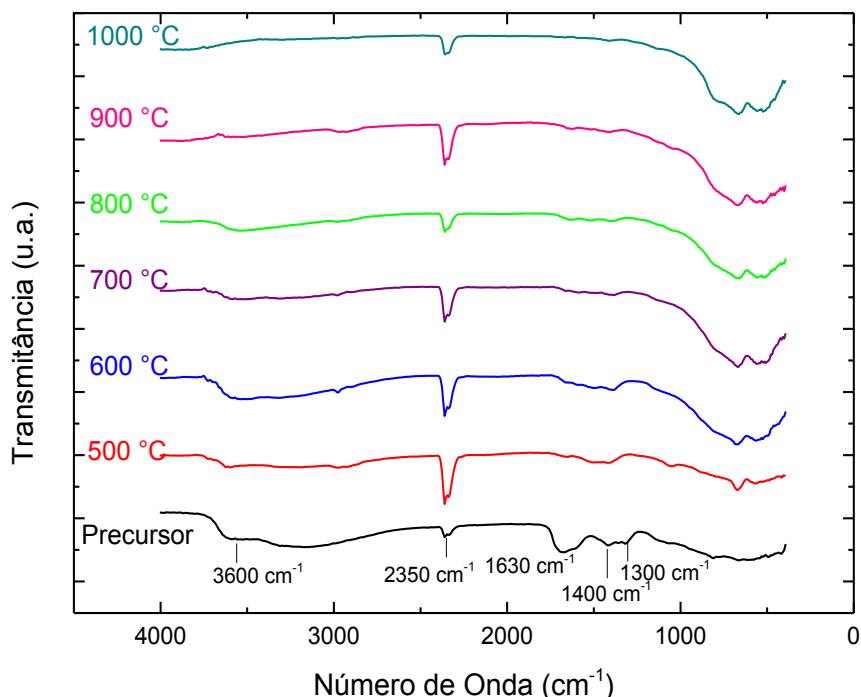
5.1.9.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para o pó precursor do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas

Os espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do CoAl_2O_4 , sem tratamento térmico e calcinado em diferentes temperaturas por 2 horas são apresentados na Figura 28.

Essencialmente, os espectros das amostras apresentam bandas largas em torno de 3600 cm^{-1} e uma banda mais estreita em 1630 cm^{-1} , relacionadas com os modos de estiramento $\nu(\text{OH})$ e deformação $\delta(\text{OHO})$, que podem ser atribuídas à moléculas de água provavelmente adsorvidas na superfície dos pós. À medida que a temperatura de calcinação aumenta é possível observar que essas bandas diminuem de intensidade [81].

Em todas as amostras investigadas pode-se observar bandas em torno de 2350 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono $\nu_s(\text{C=O})$, presente na atmosfera de medida [81]. No intervalo de 1300 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} , as bandas de pequena intensidade, podem ser associadas às ligações $\nu_s(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{C-O})$ e $\nu_s(\text{C=O})$, o que indica a presença de uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor. Essas vibrações diminuem de intensidade conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico, e são desprezíveis para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [85].

Figura 28- Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do CoAl_2O_4 , sem tratamento térmico e calcinado em diferentes temperaturas

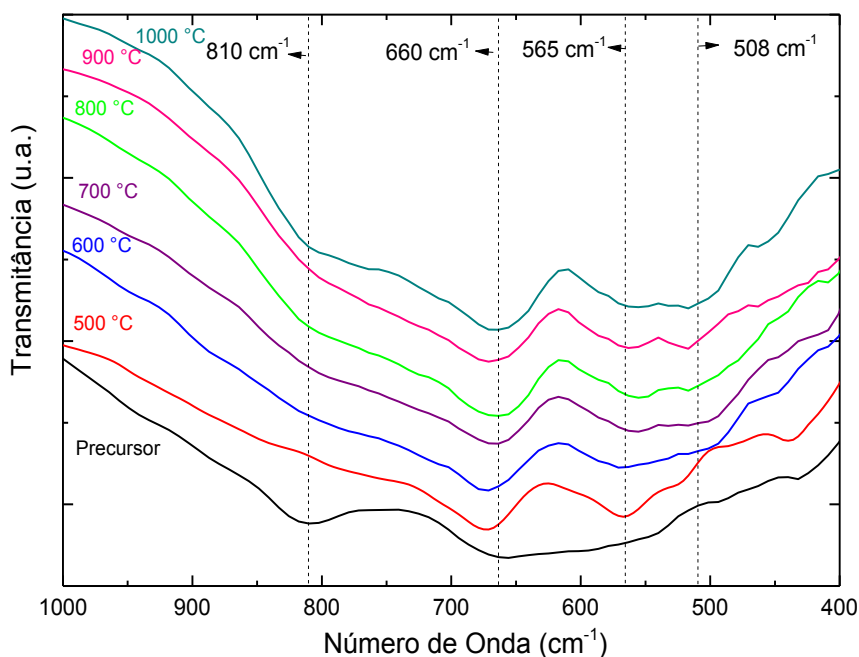


Ainda, os espectros mostram bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , características de CoAl_2O_4 com estrutura tipo espinélio, que apresentam-se melhor definidas à medida que a temperatura de calcinação aumenta. A região entre 1000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , a qual compreende as vibrações das ligações Al–O e Co–O, foi ampliada e está mostrada na Figura 29, para melhor visualização.

Como reportado na caracterização estrutural por difração de raios X, os compostos apresentam um certo grau de inversão, com os íons alumínio ocupando sítios tetraédricos e octaédricos. Entretanto, a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem se mostrado bastante eficiente e importante na determinação do sítio de ocupação do íon Al^{+3} , pois as bandas de deformação e estiramento ocorrem em diferentes posições se o íon estiver tetra ou hexacoordenado [82]. Na literatura [80, 83], é relatado que para o espinélio normal, quatro vibrações (ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4) são ativas na rede, onde as duas bandas de alta frequência, ν_1 e ν_2 , são essencialmente relacionadas às vibrações de grupos octaédricos na rede, e as duas bandas de baixa frequência, ν_3 e ν_4 , correspondem às vibrações complexas. Estas vibrações envolvem a participação de ambos os cátions octaédricos e tetraédricos,

sendo que cátions octaédricos possuem uma influência predominante em ν_3 e o tetraédrico em ν_4 . No entanto, em geral, o aparecimento dessa última é mais raro [80]. Assim, pode-se inferir que as bandas em torno de 660 e 565 cm^{-1} (ν_1 e ν_2) estão relacionadas aos modos de estiramento da ligação Al–O em poliedros, onde o íon Al^{+3} se apresenta em um sítio octaédrico (AlO_6) [82-84]. As bandas encontradas na região 508 cm^{-1} podem ser atribuídas tanto às ligações Al–O [84, 86], quanto à vibração de alongamento da ligação Co–O dos tetraedros de CoO_4 [83, 84]. Ainda, há o aparecimento de um ombro na região logo acima de 800 cm^{-1} , que pode ser relacionado aos íons Al^{+3} em coordenação tetraédrica, sugerindo um pequeno grau de inversão na estrutura espinélio [82]. Essa banda torna-se mais definida a medida que a temperatura de calcinação aumenta, indicando um aumento do grau de inversão, esses resultados corroboram com os resultados obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld.

Figura 29- Espectros vibracionais na região do infravermelho na região que compreende as vibrações das ligações Al–O e Co–O.



As atribuições das bandas de absorção observadas na região entre 4000 e 400 cm^{-1} para o pó precursor do CoAl_2O_4 , calcinado em diferentes temperaturas, estão listadas na Tabela 11.

Tabela 11- Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho para o pó do CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas.

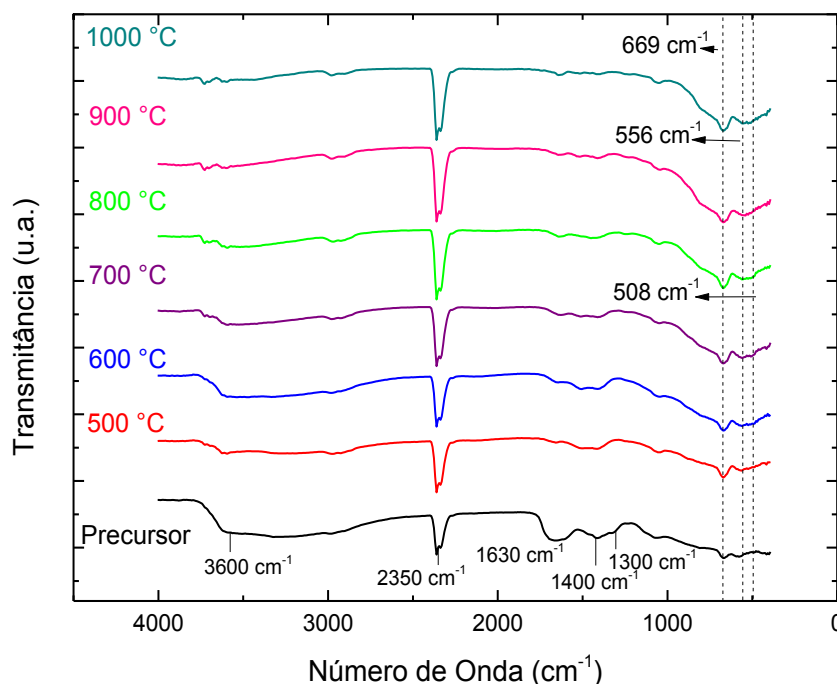
Bandas de Absorção (cm^{-1})	Atribuição	Ref.
500-510	$\nu_s(\text{Al-O})$ (AlO6)/ $\nu_s(\text{Co-O})$ (CoO4)	[83, 84, 86]
560-680	$\nu_s(\text{Al-O})$ (AlO6)	[82, 83]
700-900	$\nu_s(\text{Al-O})$ (AlO4)	[82]
1300-1500	$[\nu_s(\text{C=O}), \nu_s(\text{C-C}), \nu_s(\text{C-O})]_{\text{Adsorvido}}$	[85]
2350	$\nu_s(\text{C=O})$	[85]
3600 e 1630	$[\nu_s(\text{O-H}), \delta(\text{OHO})]_{\text{Adsorvido}}$	[81]

5.1.9.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados em diferentes temperaturas

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados em diferentes temperaturas por 2 horas são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Os espectros das amostras apresentam bandas em torno de 3600 cm^{-1} e $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ relacionadas com os modos de estiramento $\nu(\text{OH})$ e deformação $\delta(\text{OHO})$. Em todas as amostras investigadas pode-se observar bandas em torno de 2350 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono $\nu_s(\text{C=O})$, presente na atmosfera de medida. No intervalo de 1300 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} , as bandas de pequena intensidade podem ser associadas às ligações $\nu_s(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{C-O})$ e $\nu_s(\text{C=O})$, o que indica a presença de uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor. Ainda, os espectros mostram bandas abaixo de 800 cm^{-1} , características de ligações metal-oxigênio.

Figura 30- Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas

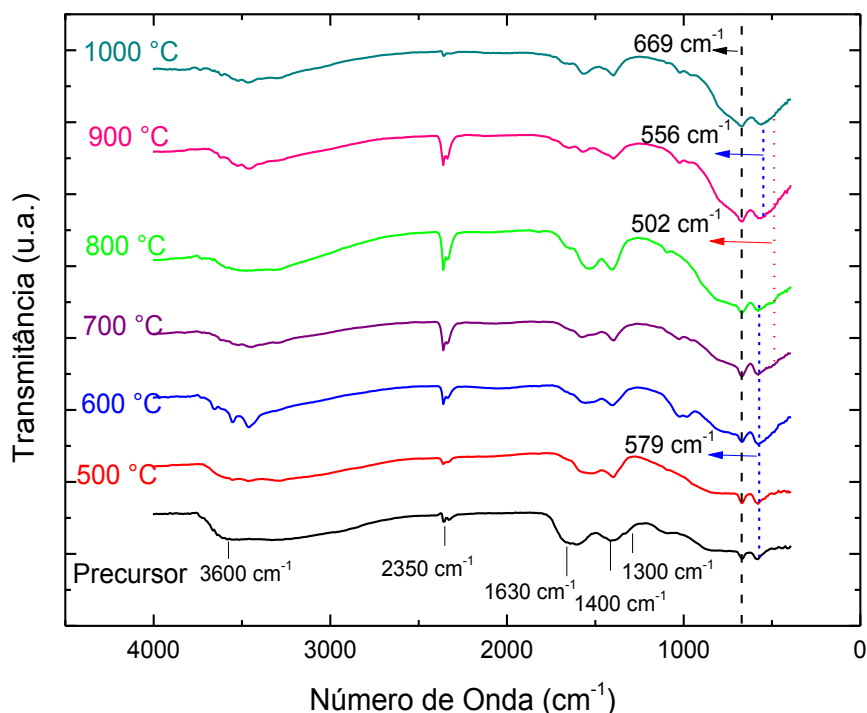


Analisando os espectros mostrados na figura 30, pode-se perceber que os pós de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, obtidos utilizando-se Co_3O_4 como precursor do cobalto, exibem espectros de absorção semelhantes aos obtidos para o CoAl_2O_4 , preparado a partir do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Logo, pode-se considerar que as bandas em torno de 669 e 556 cm^{-1} (ν_1 e ν_2) estão relacionadas aos modos de estiramento da ligação Al–O em poliedros, onde o íon Al^{+3} se apresenta em um sítio octaédrico (AlO_6) [82-84]. Além disso, as bandas encontradas na região 508 cm^{-1} podem ser atribuídas tanto às ligações Al–O [86], quanto à vibração de alongamento da ligação Co–O dos tetraedros de CoO_4 [83, 84]. Ainda, com o aumento da temperatura de calcinação, há o aparecimento de um ombro na região logo acima de 800 cm^{-1} , que pode ser relacionado aos íons Al^{+3} em coordenação tetraédrica, sugerindo um pequeno grau de inversão na estrutura espinélio.

Por outro lado, os espectros obtidos para o pó precursor da fase $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, também obtido utilizando-se o óxido de cobalto II, III, apresentaram alguns deslocamentos e formas de bandas diferentes, quando comparados aos espectros das fase $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$. Observando a Figura 31 é possível notar que para os pós de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados em temperaturas abaixo de 800 °C, são obtidos espectros de

absorção muito similares ao espectro do Co_3O_4 [87]. As bandas em torno de 669 cm^{-1} e 579 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações Co–O desse óxido [87], indicando que a reação de formação do aluminato de cobalto não ocorreu para tais temperaturas de calcinação.

Figura 31- Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor do $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado em diferentes temperaturas.



Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se que a banda de alta frequência ν_2 , é deslocada para um menor número de onda, indicando a presença de cátions Al^{+3} hexacoordenados, e a formação de aluminato. De acordo com os espectros da Figura 31, acima de 700 °C há o aparecimento de uma banda adicional na região de 502 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída às vibrações da ligação Co–O em tetraedros [83, 84], muito provavelmente em decorrência do processo de redução do Co_3O_4 , que não é estável em temperaturas superiores a 700 °C [72].

5.1.10 Espectroscopia de Espalhamento Raman

De acordo com a literatura [88], os espectros Raman para os espinélio de cobalto apresentam-se complexos, tornando difícil a determinação exata da sua composição,

visto que, uma série de soluções sólidas pode ser formada nestes materiais. Todavia, a espectroscopia Raman permite a identificação das fases de cobalto presentes nas amostras por comparação com espectros de materiais padrões, usados como referências, ou com dados da literatura [89-91].

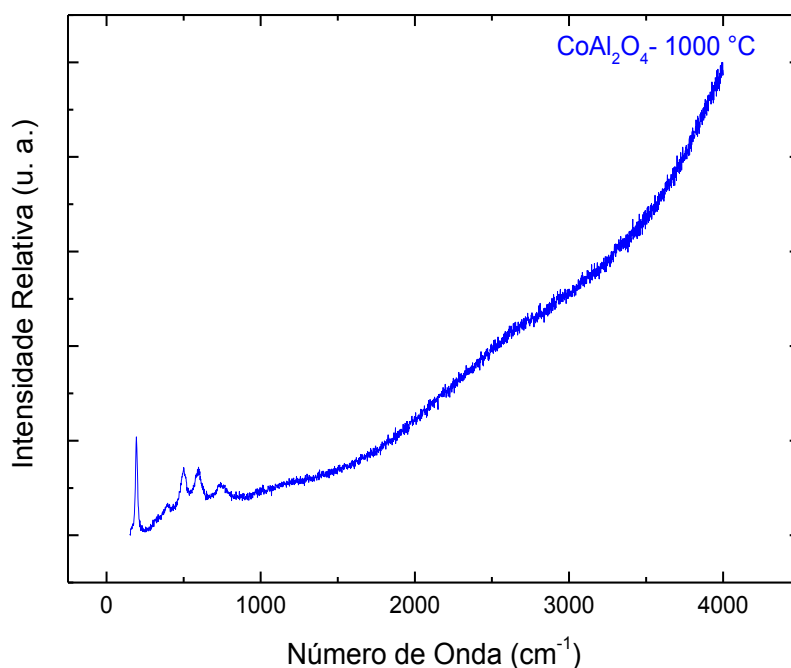
Para confirmar as fases de cobalto presentes nas amostras, bem como para complementar os resultados de difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, estas foram analisadas por espectroscopia Raman, cujos resultados são mostrados e discutidos a seguir.

5.1.10.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C

A figura 32 mostra o espectro de espalhamento Raman obtido para o pó precursor do aluminato de cobalto estequiométrico, calcinado a 1000 °C.

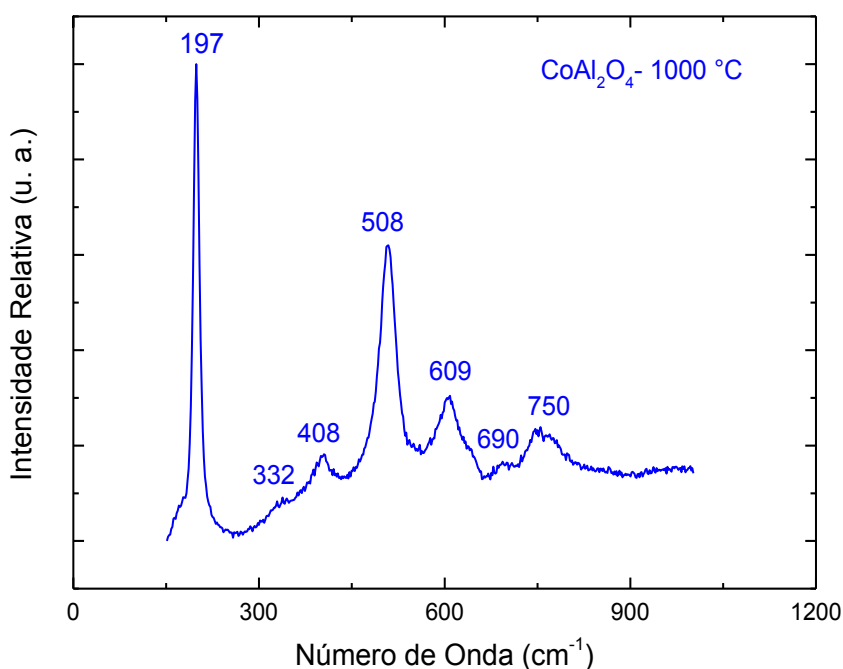
Selecionou-se as amostras calcinadas a esta temperatura, pois de acordo com as caracterizações vistas anteriormente, estas amostras possuem um maior conteúdo da fase de aluminato de cobalto formada, em relação às calcinadas em temperaturas mais baixas.

Figura 32- Espectro de Espalhamento Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C



O espectro da figura 32 indica sinais de luminescência, o que pode ser verificado devido a inclinação da linha base do espectro, que se inicia em aproximadamente 450 cm^{-1} [92]. Ainda, verifica-se bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao aluminato de cobalto. Essa região, entre 150 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , também chamada de zona de impressão digital, foi ampliada, com o intuito de melhor analisar as bandas, e é mostrada na figura 33.

Figura 33- Espectro de Espalhamento Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C



Considerando que o aluminato de cobalto possui estrutura do tipo espinélio, pertencendo assim ao grupo espacial $Fd3m$, espera-se, teoricamente, cinco modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman. São eles: o estiramento simétrico (A_{1g}), deformação simétrica (E_g) e os 3 modos F_{2g} [88, 93]. No entanto, pode-se perceber no espectro Raman para o pó precursor de CoAl_2O_4 , calcinado a 1000 °C, a presença de sete bandas nas regiões de 197, 332, 408, 508, 609, 690 e 750 cm^{-1} .

O aparecimento de mais de cinco bandas no espectro Raman, para materiais com estrutura espinélio, já foi constatado por estudos anteriores de espinélios sintéticos e naturais. Isto possivelmente ocorre devido à baixa simetria do cristal na estrutura espinélio e/ou a formação de soluções sólidas nesses materiais [88, 93].

Comumente, no espectro Raman de espinélios normais há o aparecimento de um grupo de bandas de intensidades fortes na região entre 500 e 700 cm^{-1} e bandas na região de baixo número de onda (abaixo de 250 cm^{-1}) [88]. Tais características podem ser notadas no espectro Raman do CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C, apresentado na figura 33. A banda na região de baixo número de onda, localizada em 197 cm^{-1} é devido ao modo de vibração F_{2g} e pode ser associada à vibração da ligação Co–O em sítios tetraédricos. Sendo que, as bandas em torno de 508 e 609 cm^{-1} também são atribuídas a esse modo vibracional do espinélio. Já a banda em torno de 690 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional A_{1g} e é característica das vibrações envolvendo o movimento de átomos de oxigênio na unidade octaédrica, como por exemplo, AlO_6 . Sua amplitude está relacionada com o comprimento da ligação cátion-ânion e com distorções dos poliedros que podem ocorrer na rede da estrutura espinélio [88, 93].

As bandas adicionais, de baixas intensidades, em aproximadamente 408 e 750 cm^{-1} , são relatadas como bandas características de aluminatos [88, 91, 93]. A banda em torno de 408 cm^{-1} é possivelmente relacionada aos modos de frequência da ligação Al–O em tetraedros (AlO_4) [88], confirmando assim a existência de um certo grau de inversão da estrutura espinélio. Este fato também pôde ser evidenciado através dos resultados de espectroscopia de absorção na região do infra vermelho e do refinamento de estrutura de Rietveld, os quais mostraram que o íon Al^{+3} pode estar ocupando os sítios tetraédricos. Além disso, as bandas localizadas em 334 cm^{-1} e 750 cm^{-1} também podem estar relacionadas à ligação entre o alumínio e o oxigênio [88].

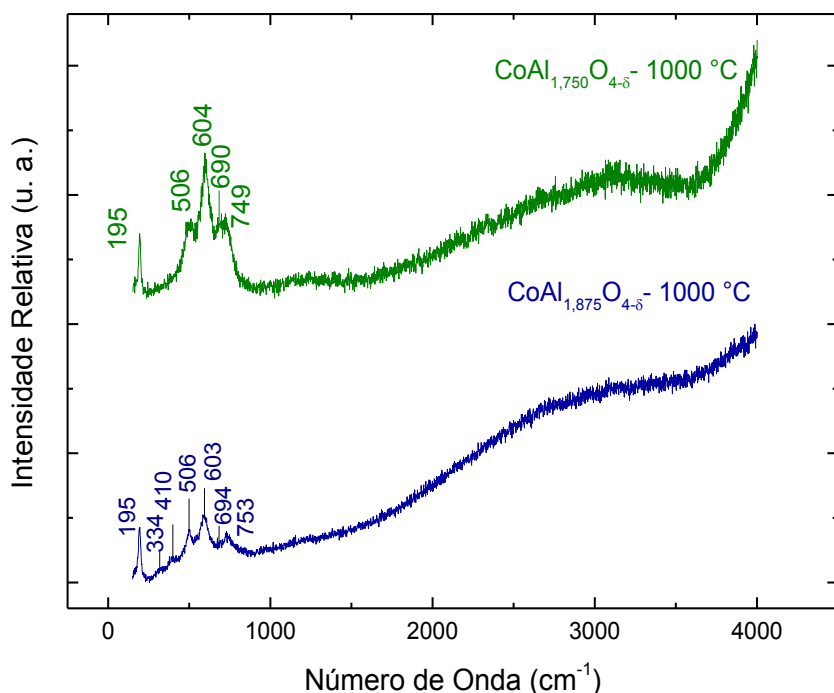
Como visto anteriormente, de acordo com a literatura [88, 91, 93], para os espinélios de cobalto, o modo E_g também é ativo no Raman. A banda relacionada a este modo aparece no espectro em torno de 480 cm^{-1} e provavelmente, está associada a ligação Co–O. Entretanto, para o CoAl_2O_4 sintetizado neste trabalho, não foi possível observar, no espectro Raman, o sinal referente a esse modo. Muito provavelmente, a banda em ~480 cm^{-1} foi sobreposta pela banda em torno de 508 cm^{-1} .

5.1.10.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C

Os espectros de espalhamento Raman dos pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C são apresentados na figura 34.

Através das inclinações das linhas bases dos espectros verifica-se que as amostras apresentam sinais de luminescência [92], sendo que a inclinação da linha base para o espectro de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ é menor em relação à do espectro referente ao $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$.

Figura 34- Espectro de espalhamento Raman para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 1000 °C



A amostra de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, sintetizada a partir de Co_3O_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, exibe espectro de espalhamento Raman semelhante ao obtido para o CoAl_2O_4 , preparado a partir dos nitratos dos metais. Pode-se observar a presença de sete bandas nas regiões de 195, 334, 410, 506, 603, 694 e 753 cm⁻¹, regiões muito próximas às apresentadas no espectro para o aluminato de cobalto estequiométrico. Assim sendo, as atribuições das bandas exibidas no espectro de espalhamento Raman do pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 1000 °C foram realizadas da mesma forma que

para as bandas presentes no espectro do CoAl_2O_4 calcinado na mesma temperatura (Seção 5.1.10.1).

Por outro lado, o espectro obtido para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, também sintetizado a partir de Co_3O_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, e calcinado a 1000°C , possui características tanto do espectro de espalhamento Raman do aluminato de cobalto como do espinélio óxido de Co_3O_4 [88, 91, 94]. Logo, as bandas em torno de 195, 506, 604 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais F_{2g} , sendo que a primeira pode ser associada às ligações Co-O em sítios tetraédricos. A banda em aproximadamente 690 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional A_{1g} e possivelmente é devido às vibrações de átomos de oxigênio, tanto em poliedros de AlO_6 no aluminato de cobalto, como de CoO_6 no óxido de cobalto II, III [88, 93]. Ainda, não verificou-se a presença da banda de baixa intensidade em aproximadamente 334 cm^{-1} , bem como da banda em torno de 410 cm^{-1} relacionada à fase de aluminato de cobalto. No entanto, essa fase pode ser confirmada pela presença de um ombro em torno de 753 cm^{-1} [88, 91]. Isso está ligado ao fato de o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, tratado termicamente a 1000°C , conter uma menor quantidade de aluminato de cobalto formada, em relação aos outros aluminatos sintetizados e calcinados na mesma temperatura, bem como por ser composto, possivelmente, pelo aluminato de cobalto e Co_3O_4 , indicando que esse material é formado por soluções sólidas.

Assim como para o aluminato de cobalto estequiométrico, a banda na região de 480 cm^{-1} associada ao modo E_g , não pôde ser observada nos espectros referentes aos aluminatos não estequiométricos, pois possivelmente esta banda possui intensidade fraca e pode ter sido sobreposta pela banda em torno de 506 cm^{-1} .

5.1.11 Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível com reflectância difusa

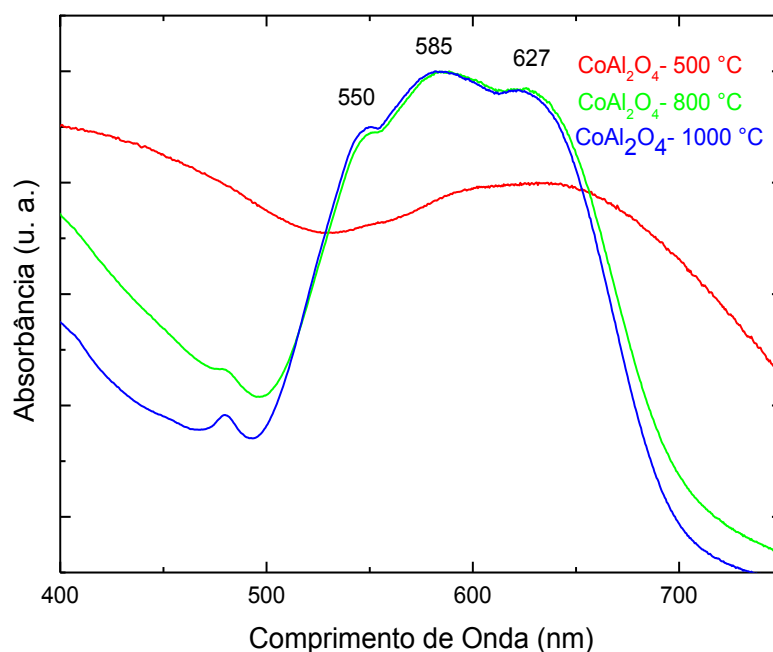
Afim de confirmar as suposições, em relação ao estado de oxidação e à coordenação dos íons de cobalto, espectros de UV-Vis na região de 200 a 900 nm foram analisados.

5.1.11.1 Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível com reflectância difusa para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C

A figura 35 mostra os espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C.

O espectro da amostra calcinada a 500 °C é caracterizado por uma ampla banda de absorção centrada em aproximadamente 640 nm e uma larga e contínua banda na região de 200-500 nm, as quais são indicativas da ocorrência do Co coordenado octaetricamente e com estado de oxidação +3 [64, 65, 86]. Para o aluminato de cobalto estequiométrico, preparado nesse trabalho a partir do nitrato de Cobalto II, essas bandas são consequência da oxidação parcial da espécie Co^{+2} , levando à formação do Co_3O_4 , que a essa temperatura ainda não foi reduzido a CoO [64, 65].

Figura 35- Espectros de absorbância obtidos por reflectância difusa no UV-Vis para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C.



Por outro lado, os espectros dos pós calcinados a temperaturas mais elevadas mostraram-se diferentes em relação ao espectro da amostra calcinada a 500 °C. A 800 e 1000 °C o composto se torna azul e os espectros dessas amostras apresentam um tripeto de bandas (550, 585 e 627 nm), responsável pela coloração azul do material, e característico da presença de cobalto II em coordenação tetraédrica,

indicando a redução do Co^{+3} a Co^{+2} , que é termicamente favorecida nessas temperaturas. Esse tripleto pode ser atribuído à transição $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ permitida por spin dos elétrons $3d^7$ dos íons Co^{+2} em uma configuração tetraédrica [64, 65, 86, 95, 96, 97]. A banda fracionada pode ser associada a uma pequena perturbação da simetria, ao efeito Jahn- Teller, devido a uma distorção da estrutura tetraedral, ou ao acoplamento spin-órbita que divide o estado ^4T em três componentes [64, 98].

Nos espectros da figura 35 pode-se perceber também que a intensidade da banda larga na região de 200 a 500 nm, associada à presença do Co_3O_4 , diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico do pó precursor de CoAl_2O_4 , indicando uma diminuição dos grupos Co^{+3}O_6 e a simultânea formação de grupos tetraedricamente coordenados, Co^{+2}O_4 [86, 97].

Os espectros para as amostras calcinadas a 800 e 1000 °C são muito semelhantes e diferem somente quanto a pequena banda em torno de 480 nm. Essa banda de intensidade muito fraca pode ser atribuída a transição $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(\text{G})$ proibida por spin, o que leva a sua baixa intensidade, associadas ao íon Co^{+2} em coordenação octaédrica [64, 65, 84], e torna-se mais bem definida com o aumento da temperatura de calcinação. Isto confirma a existência de um grau de inversão na estrutura espinélio, e assim como verificado nas demais técnicas de caracterização, pode-se perceber que o grau de inversão aumenta com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. Ainda, os espectros do pó precursor calcinado a 800 e 1000 °C apresentam banda de absorção na região entre 200 e 300 nm, que provavelmente é devida às transições proibidas por spin dos cátions Co^{+2} tetraédrico/octaédrico. Porém, transferências de carga ligante (oxigênio)-metal (cobalto) (LMCT) também podem ocorrer [98].

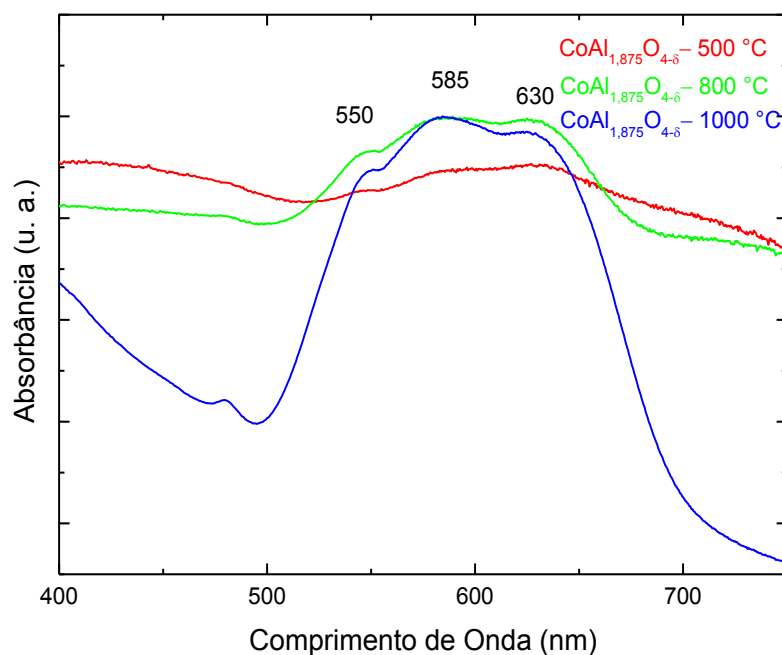
5.1.11.2 Espectroscopia de Absorção na região UV-Visível com reflectância difusa para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 500, 800 e 1000 °C

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível para os pós precursores de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados a 500, 800 e 1000 °C, são apresentados nas figuras 36 e 37, respectivamente.

Para as amostras calcinadas a 500 °C os espectros mostram bandas largas em aproximadamente 640 nm e contínua absorção abaixo de 500 nm, as quais são relacionadas ao Co^{+3} coordenado octaetricamente na estrutura do Co_3O_4 [58, 64, 65]. Para os aluminatos não estequiométricos, a presença da banda contínua abaixo de 500 nm, é devido ao excesso de cobalto, na forma Co_3O_4 (reagente de partida) que ainda não foi totalmente reduzido, em relação à quantidade de alumínio nas amostras.

Para as amostras calcinadas a 800 e 1000 °C houve o aparecimento da banda em forma de tripleto, com absorções na região de 550- 630 nm, associada à transição permitida por spin dos íons Co^{+2} em coordenação tetraédrica [64, 65, 86, 95-97]. Pode-se observar que essa banda torna-se mais definida à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, devido à formação do aluminato de cobalto e consequente aumento do Co^{+2} em sítios tetraédricos.

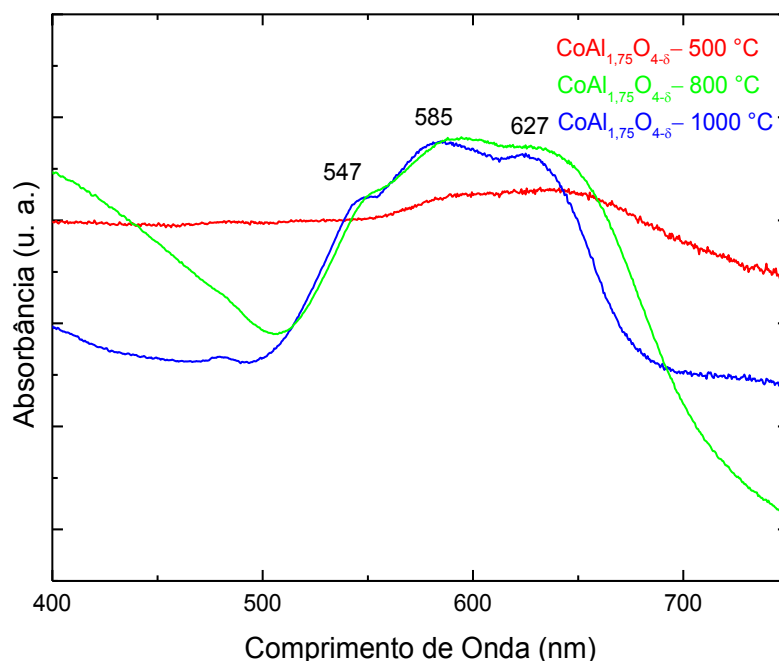
Figura 36- Espectros de absorbância obtidos por reflectância difusa no UV-Vis para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C.



A evolução dos espectros de absorção com a temperatura de calcinação é parecida com a observada para o CoAl_2O_4 estequiométrico. Assim, também verificou-se, o aparecimento, em temperaturas mais elevadas, de uma pequena banda em torno de 480 nm, relacionada aos íons Co^{+2} em coordenação octaédrica [64, 65, 84].

Com a diminuição da quantidade dos íons Al^{+3} notou-se algumas diferenças nos espectros de reflectância difusa no UV-Vis para os aluminatos não estequiométricos. Comparando-se os espectros das figuras 36 e figura 37 pode-se observar que as bandas tornam-se menos definidas, quando diminui-se a quantidade de mols de íons Al^{+3} de 1,875 para 1,75. Ainda, para a amostra de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, a banda em torno de 480 nm, referente ao Co^{+2} em sítios octaédricos, aparece mais discretamente em relação aos espectros dos pós de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$, e só começa aparecer na amostra do pó precursor calcinado a 1000 °C, sendo que para a amostra de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ essa banda já aparecia para o pó calcinado a 800 °C. Essas diferenças nos espectros desses materiais, estão relacionadas a uma menor formação do aluminato de cobalto, visto que a retirada de íons Al^{+3} dificulta a formação dessa fase.

Figura 37- Espectros de absorbância obtidos por reflectância difusa no UV-Vis para o pó precursor de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C.



Assim, tanto para o aluminato de cobalto estequiométrico como para os não estequiométricos, $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, os resultados de UV-Vis confirmaram a existência de Co^{+3} em octaedros, bem como Co^{+2} em ambos os sítios tetraedrais e octaedrais. Verificou-se que a existência dos íons Co^{+3} e a distribuição do cobalto II em ambos os sítios cristalográficos, responsáveis pela coloração apresentada pelas amostras, dependem da temperatura de tratamento térmico e da estequiometria do

material. Este fato também foi constatado pelos resultados, das demais técnicas de caracterização, discutidos anteriormente, como por exemplo os resultados de análises térmicas, dos refinamentos pelo método de Rietveld, dos métodos espectroscópicos de infravermelho e de Raman, além da observação visual das cores das amostras.

5.1.12 Determinação da Energia de *Bandgap* óptico por espectroscopia de reflectância difusa

O processo fundamental de absorção, reflectância ou transmitância da luz por amostras de semicondutores é relevante para as suas estruturas eletrônicas. Assim, estudos de reflectância difusa desempenham um papel importante na estimativa da energia de *Bandgap* (E_g) [99]. Considerando que o valor de E_g é um parâmetro de relevante importância para análises dos potenciais fotocatalíticos dos materiais, bem como para o processo fotocatalítico em si, estimou-se os valores de energia de *bandgap* para os aluminatos sintetizados a partir das curvas de reflectância difusa.

Para tanto, utilizou-se a relação de Tauc [99] e a equação de Kubelka-Munk (equação 22) [99, 100] foi aplicada para converter os dados de reflectância difusa nos equivalentes coeficientes de absorção. Este método é bastante utilizado para a análise de amostras na forma de pó.

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (22)$$

onde, $F(R)$ é a função Kubelka- Munk, α o coeficiente de absorção e R a reflectância observada para as diferentes energias incidentes. Assim, têm-se da relação de Tauc:

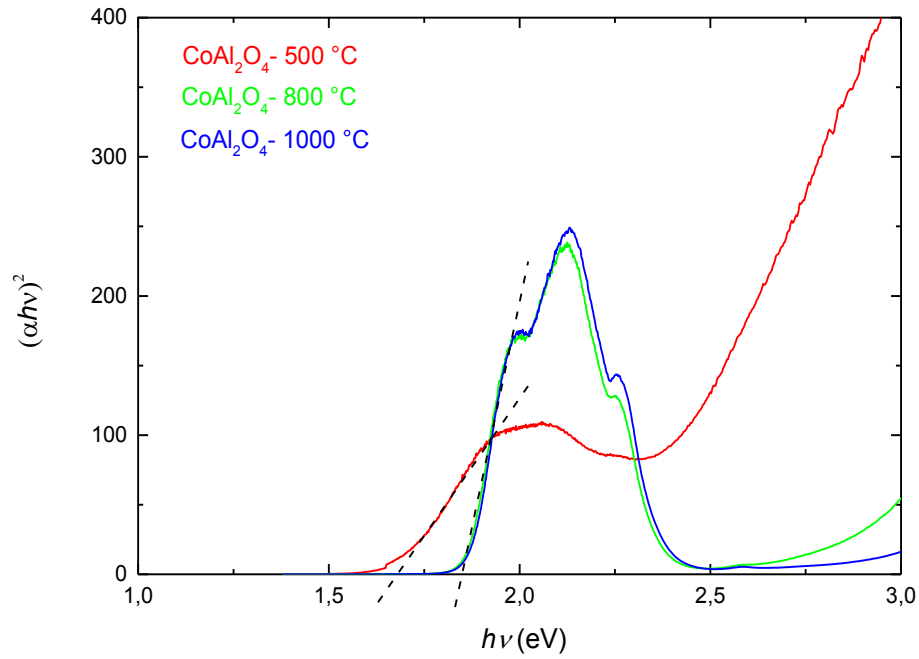
$$F(R)hv = \alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (23)$$

onde hv é a energia do fóton, E_g a energia de *bandgap*, A uma constante e n assume valores iguais a 1/2 e 2 para transições direta e indireta, respectivamente, permitindo obter os valores de *bandgaps* direto e indireto.

A representação gráfica de $(\alpha hv)^2$ em função da energia do fóton incidente hv , para as amostras do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C é

mostrada, como exemplo, na figura 38. Fazendo-se a extrapolação da região linear das curvas deste gráfico, para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ obteve-se os valores de *bandgap* indireto das amostras.

Figura 38- Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para amostras do pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C.



Os valores de *bandgap* direto estimados para as amostras dos pós precursores de CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados a 500, 800 e 1000 °C, são apresentados na tabela 12.

Tabela 12- Valores de *bandgap* para as amostras dos pós precursores de CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados a 500, 800 e 1000 °C.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	<i>Bandgap</i> (eV)
CoAl_2O_4	500	1,66
CoAl_2O_4	800	1,85
CoAl_2O_4	1000	1,87
$\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$	500	1,65
$\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$	800	1,79
$\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$	1000	1,86
$\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	500	1,47
$\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	800	1,78
$\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$	1000	1,82

Para o CoAl_2O_4 a banda de valência consiste principalmente de contribuições dos estados *d* do Co e *p* do O. O estado de oxidação +2 implica em sete níveis 3*d* ocupados para o Co. Em um campo tetraédrico, estes são divididos em um canal de spins *d* majoritários totalmente ocupado ($e_d^2t_{2d}^3$) e um canal de spins minoritários duplamente ocupados ($e_d^2t_{2d}^0$). Os estados e_d deste último são preenchidos no topo da banda de valência, e a parte inferior da banda de condução é dominada pelos estados de spin minoritários t_{2d} . Portanto, os estados 3*d* do cobalto determinam o *bandgap* do material. O qual é encontrado pela distância entre os estados e_d e t_{2d} do canal de spins minoritários [101-103]. O cátion alumínio tem pouca contribuição para os estados da banda de valência, podendo ser visto como um espectador iônico na rede do CoAl_2O_4 , que preserva a neutralidade de carga total, mas contribui pouco para a densidade de estados ou absorção óptica [101, 103].

Para os aluminatos de cobalto sintetizados pode-se perceber, de acordo com a tabela 12, que o valor da energia de *bandgap* aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Isto pode estar relacionado com a diminuição da quantidade de Co_3O_4 presente nos materiais, bem como com a diminuição de defeitos [99, 103, 104].

Para o Co_3O_4 a banda de valência máxima é uma mistura dos estados derivados de ambos estados 3*d* do cobalto no sítio tetraédrico e 2*p* do oxigênio, enquanto a

banda de condução mínima é dominada pelos estados $3d$ do cobalto no sítio octaédrico. Sendo que para esse óxido é relatado valores de energias de transição entre 1,2-1,7 eV [103, 104].

Assim, podemos inferir que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, uma maior quantidade da fase de aluminato de cobalto é formada e como consequência, o número de cátions Co^{+3} ocupando sítios octaédricos diminui. Para o CoAl_2O_4 a banda de valência máxima ainda é uma mistura dos estados $3d$ do Co e $2p$ do O, enquanto que a banda de condução mínima é derivado quase inteiramente dos estados $3d$ do Co tetraédrico. Desta forma, como a quantidade de Co^{+3} em sítios octaédricos diminui, o *bandgap* torna-se maior [103, 104]. No entanto, quando os íons Co^{+2} e Co^{+3} coexistem nos dois sítios, novos níveis intermediários dentro do *bandgap* são criados e o valor do *bandgap* diminui.

Os menores valores de energia de *bandgap* foram obtidos para o aluminato de cobalto com estequiometria $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, isto por que, como verificado através das outras técnicas de caracterização aplicadas nesse trabalho, para esse material há uma maior quantidade da fase Co_3O_4 , muito possivelmente em decorrência da deficiência de alumínio, que dificulta a formação do aluminato de cobalto.

No entanto, para os materiais calcinados nas temperaturas mais elevadas, o valor de *bandgap* estimado está em concordância com o valor reportado por Walsh *et. al.* [101] ($E_g = 1,85$ eV). Outros autores têm reportado valores de energia de *bandgap* para o aluminato de cobalto com estrutura do tipo espinélio normal, em torno de 2 eV [100, 102, 104, 105]. Variações dessa propriedade podem ser observadas dependendo das condições de síntese e da temperatura de calcinação [103].

5.2 Atividade Catalítica

Para estudo da atividade catalítica dos pós de aluminato de cobalto, na produção de biodiesel, partiu-se da reação de transesterificação etílica do óleo de soja refinado comercial.

5.2.1 Avaliação da Atividade Catalítica para produção de biodiesel dos pós precursores de CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinados a 500, 800 e 1000 °C por 2 horas

Os espectros vibracionais na região do infravermelho, dos produtos reacionais obtidos na presença dos pós precursores de CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, calcinados a 500°C, 800 °C e 1000 °C, por um período de reação de 8 horas, são mostrados nas Figuras 39, 40 e 41. Para comparação, nestas figuras também é mostrado o espectro do óleo de soja comercial utilizado na reação.

Figura 39- Espectros de Infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel obtidas na presença de CoAl_2O_4 calcinado a 500, 800 e 1000 °C por 2h, com tempo reacional de 8h.

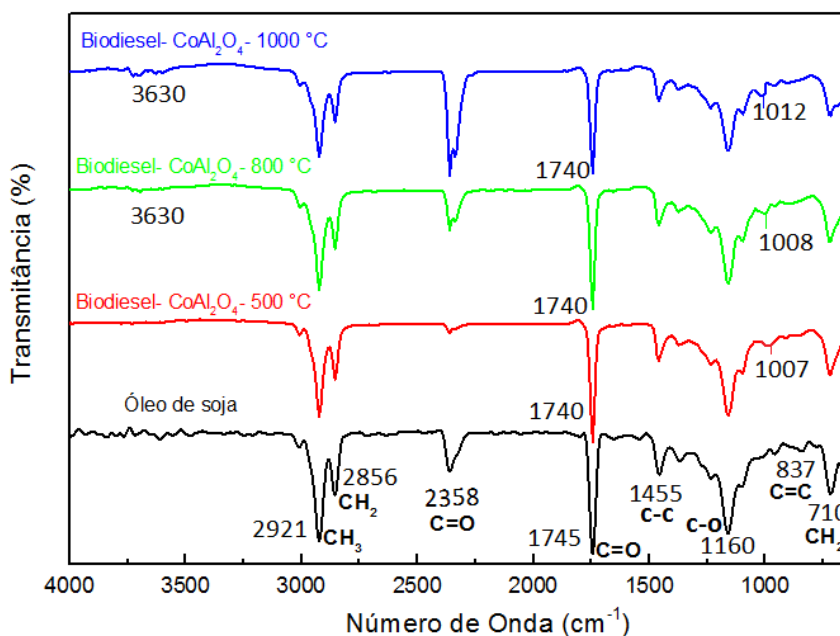


Figura 40- Espectros de Infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel obtidas na presença de $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C por 2h, com tempo reacional de 8h.

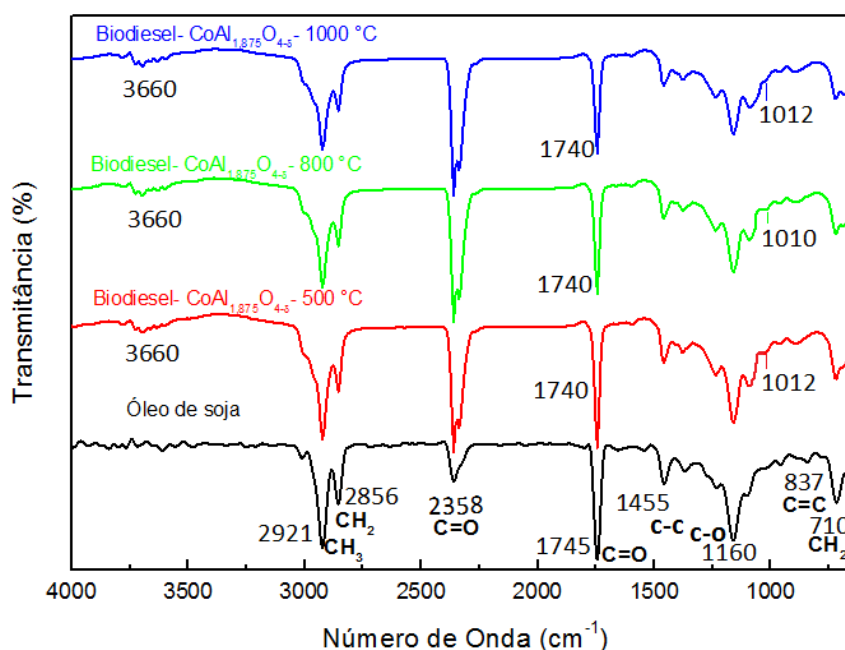
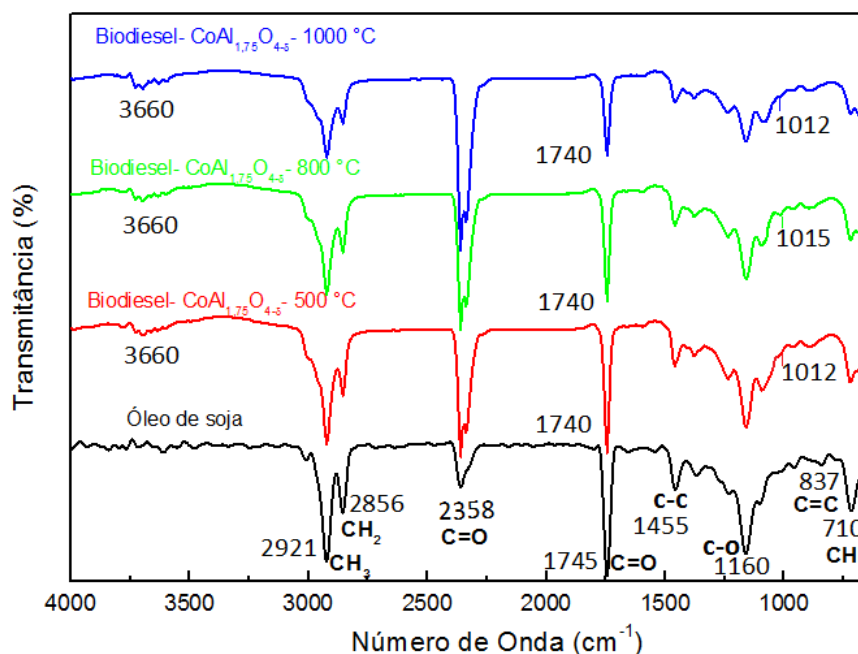


Figura 41- Espectros de Infravermelho do óleo de soja comercial e das frações denominadas biodiesel obtidas na presença de $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ calcinado a 500, 800 e 1000 °C por 2h, com tempo reacional de 8h.



A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho apresentados nas Figuras 39, 40 e 41, pode-se observar a semelhança química que existe entre os triglicerídeos constituintes do óleo de soja e os produtos das reações, provavelmente compostos por uma mistura de triglicerídeos, do óleo reagente de partida, e de ésteres etílicos (biodiesel). Os espectros mostram bandas de absorção, com elevada intensidade na região de 2920 cm^{-1} , referente aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–H de grupos CH_3 , seguida de uma banda de intensidade média em torno de 2850 cm^{-1} , atribuída aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–H de grupos CH_2 . A banda na região de 2358 cm^{-1} aparece em todas as amostras e está associada ao estiramento simétrico do dióxido de carbono $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, presente na atmosfera de medida. As bandas abaixo de 2250 cm^{-1} podem ser associadas às deformações angulares assimétricas e simétricas fora do plano para CH_2 (710 cm^{-1}), com intensidades médias, bem como com o estiramento assimétrico associado ao grupamento funcional de ésteres ($\nu_{as} [\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3]$), com bandas de absorção em torno de $1735\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ e em 1160 cm^{-1} , de elevada e média intensidades, respectivamente [106-108].

No entanto, nos espectros das frações denominadas *biodiesel* pode-se observar, além das bandas também existentes no espectro do óleo de soja, o surgimento de uma nova banda de baixa intensidade na região de 1010 cm^{-1} , o que pode ser um indicativo de que ocorreu a transesterificação, ao menos parcial, do óleo de soja em biodiesel. Essa banda aparece discretamente em todos os espectros das frações denominadas *biodiesel*, e aparece mais bem definida em uns espectros que em outros. Bandas de absorção na região entre $1000\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas ao estiramento da ligação C–O não acoplada de ésteres de álcoois primários [106-108]. Ainda, pequenos deslocamentos da banda na região de absorção da carbonila ($\sim 1745\text{ cm}^{-1}$), para regiões de menor número de onda, foram observados para os espectros referentes às frações denominadas *biodiesel*. Esse fenômeno é observado quando há a substituição do glicerol por radicais etila, podendo ser considerado um indicativo da formação de biodiesel [109]. Além disso, a pequena banda na região de 3660 cm^{-1} , nos espectros dos produtos reacionais, pode ser atribuída às vibrações da ligação O–H dos grupos hidroxila do glicerol, indicando uma pequena contaminação da fração

denominada *biodiesel* com glicerina, subproduto da reação de transesterificação de triglicerídeos.

Contudo, para a avaliação do potencial catalítico na produção de biodiesel dos aluminatos de cobalto sintetizados e a confirmação de que ocorreu a reação de transesterificação, é necessária uma melhor caracterização dos produtos reacionais, afim de se determinar o rendimento da reação de transesterificação.

5.3 Atividade Fotocatalítica

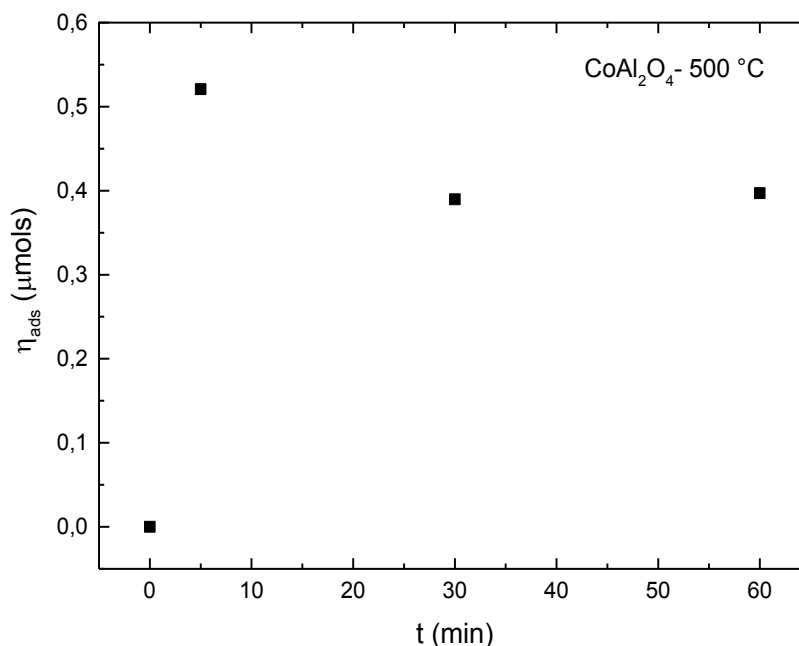
Na literatura, alguns aluminatos de metais têm sido reportados como bons fotocatalisadores, tais como MgAl_2O_4 [110], MnAl_2O_4 [111], ZnAl_2O_4 [112] e CuAl_2O_4 [113], estes aluminatos têm sido empregados na degradação de contaminantes orgânicos, como por exemplo, o azul de metileno, alarajado de metila, tolueno, dentre outros. No entanto, não encontrou-se relatos sobre as propriedades fotocatalíticas do aluminato de cobalto. Dessa forma, realizou-se alguns estudos, de maneira a determinar as condições de maior eficiência fotocatalítica do CoAl_2O_4 . Para tanto, utilizou-se diferentes quantidades de CoAl_2O_4 , diferentes reatores fotocatalíticos, além da adição de carbono ativado no sistema.

As atividades fotocatalíticas do pó precursor de aluminato de cobalto estequiométrico calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e dos materiais binários (CoAl_2O_4 -500/CA, CoAl_2O_4 -800/CA e CoAl_2O_4 -1000/CA) foram investigadas em termos da degradação do corante azul de metileno em diferentes condições.

5.3.1 Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C utilizando Simulador Solar ($\omega_{\phi} = 0,5 \text{ g/L}$)

Um estudo preliminar de adsorção do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 , calcinado a 500 °C, foi realizado utilizando 62,5mg de material, correspondendo a uma carga de catalisador (ω_{ϕ}) igual a 0,5 g/L. A figura 42 mostra a cinética de adsorção no escuro para esse sistema durante 60 min.

Figura 42- Cinética de adsorção no escuro do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e carga de catalisador igual a $0,5\text{ g/L}$.



Pode-se perceber que o número de mols de azul de metileno adsorvido pelo pó precursor de CoAl_2O_4 , calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, permanece praticamente constante após 30 minutos de adsorção no escuro, indicando que em 60 minutos o equilíbrio de adsorção/dessorção foi atingido. Este período de tempo foi considerado antes da irradiação para os demais experimentos. Essa condição de equilíbrio sugere que quaisquer outras alterações na concentração da solução de azul de metileno, durante a irradiação, podem ser atribuídas a fotodegradação do corante ^[114].

Na tabela 13 são mostrados os valores de adsorção do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

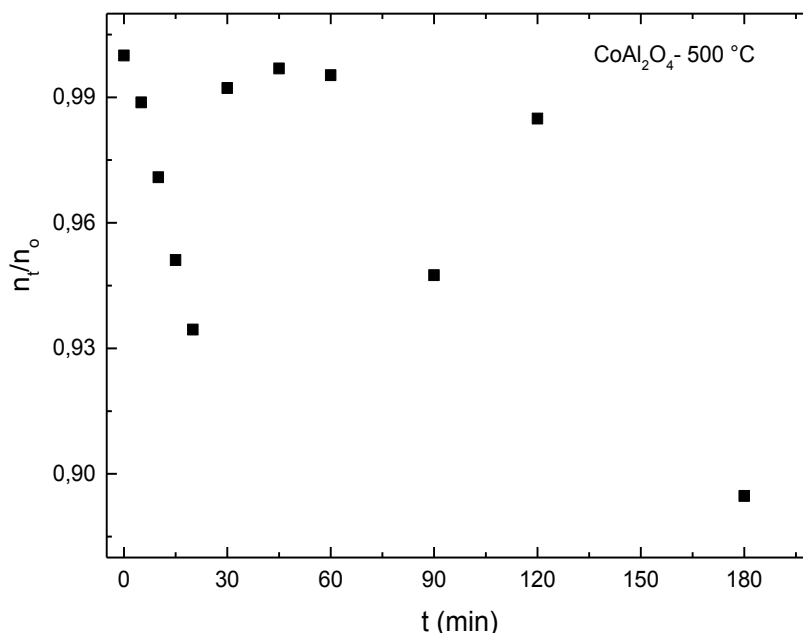
Tabela 13- Adsorção no escuro de azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C.

Tempo (min)	η_{Ads} (μmols) ($\omega_{\text{p}} = 0,5 \text{ g/L}$)	Ads (%)
5	0,5207	10,6
30	0,3897	7,9
60	0,3971	8,1

Verifica-se que apenas uma pequena quantidade de azul de metileno, aproximadamente 8%, foi adsorvida pelo pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, indicando que o material possivelmente possui uma pequena área superficial. Esse valor é inferior ao reportado por Matos *et. al.* ^[114] para a adsorção de azul de metileno sobre TiO_2 - P25 (Degussa), que é um dos fotocatalisadores mais utilizados na fotodegradação de corantes. Esses autores obtiveram uma adsorção total de cerca de 22% do azul de metileno sobre o TiO_2 -P25, utilizando o mesmo sistema empregado nesse trabalho, bem como as mesmas condições.

Após o equilíbrio de adsorção seguiu-se o experimento de fotodegradação. A figura 43 mostra a cinética de fotodegradação do corante azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C.

Figura 43- Cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C com carga de catalisador igual a 0,5 g/L.

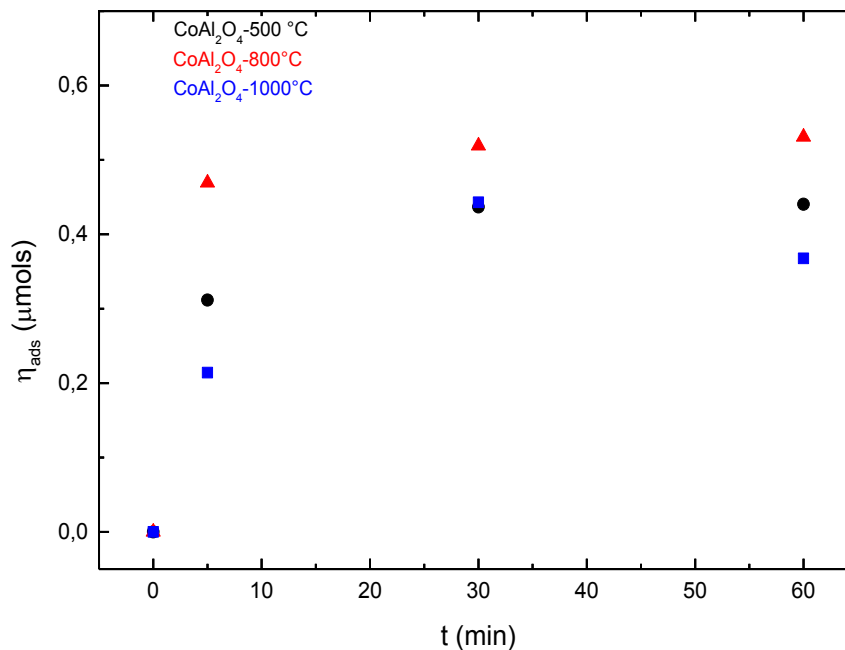


Observa-se na figura 43 que o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C apresentou pouca ou nenhuma fotoatividade, visto que não se verifica um decaimento gradual da concentração de azul de metileno em solução. A taxa de descoloração da solução do corante foi em torno de 9% ao final de 180 minutos de irradiação, o que pode estar relacionada aos processos de fotodegradação e/ou de adsorção/dessorção de moléculas de azul de metileno sobre o aluminato, levando a presença de flutuações na taxa de descoloração da solução. Na tentativa de se aumentar a taxa de descoloração da solução do corante, a carga de catalisador utilizada nos experimentos seguintes passou a ser 1,0 g/L, utilizando-se 125 mg de CoAl_2O_4 calcinado em diferentes temperaturas.

5.3.2 Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C utilizando simulador solar ($\omega_\phi = 1,0$ g/L)

As cinéticas de adsorção no escuro, durante 60 minutos, do corante azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C são apresentadas na figura 44.

Figura 44- Cinética de adsorção no escuro do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C com carga de catalisador igual a 1,0 g/L.



Observa-se que o aumento da quantidade de aluminato de cobalto, de 0,5 g/L para 1,0 g/L, adicionada ao sistema não teve influência significativa em relação a adsorção de moléculas do corante nas partículas do óxido. Ainda, a adsorção foi bastante pequena para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado nas diferentes temperaturas, mostrando-se na faixa de 7 a 10 %.

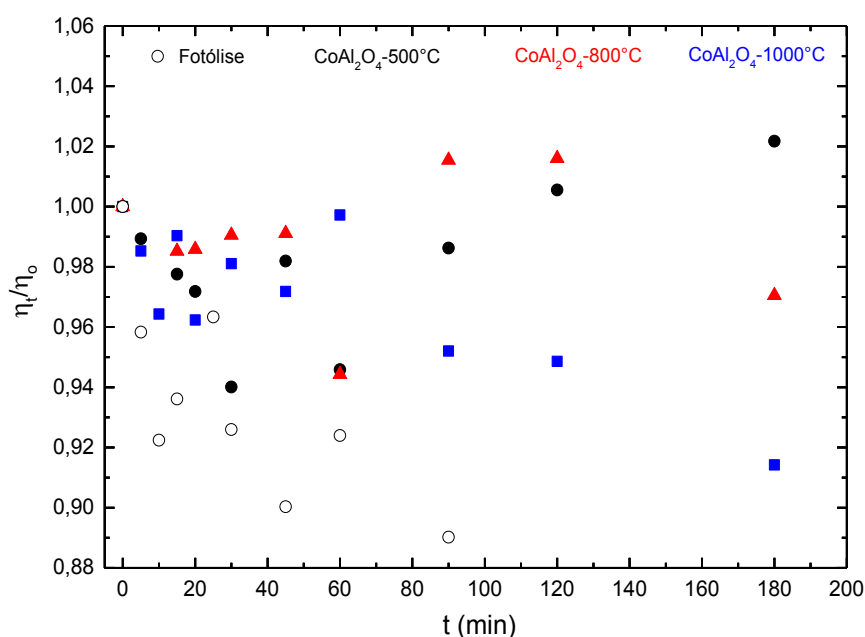
Na tabela 14 são mostrados os valores de adsorção do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C utilizando 1,0 g/L de catalisador.

Tabela 14- Adsorção no escuro de azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C.

Tempo (min)	η_{Ads} (μmols) (CoAl_2O_4 -500 °C)	η_{Ads} (μmols) (CoAl_2O_4 -800 °C)	η_{Ads} (μmols) (CoAl_2O_4 -1000 °C)
5	0,3115	0,4693	0,2141
30	0,4367	0,5189	0,4431
60	0,4403	0,5308	0,3676

Após os 60 minutos de adsorção deu-se início a irradiação do sistema com luz visível. Os resultados dos experimentos de fotodegradação do corante azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C são mostrados na figura 45. Para comparação, nesta mesma figura também é apresentada a curva de fotodegradação do azul de metileno obtida da fotólise direta do corante com luz solar artificial, nas mesmas condições dos experimentos com o CoAl_2O_4 , porém na ausência desse sólido semiconductor.

Figura 45- Cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C com carga de catalisador igual a 1,0 g/L e fotólise utilizando simulador solar.



Observa-se na figura 45 que a fotólise direta do azul de metileno, apesar de apresentar uma pequena taxa de degradação, foi mais significativa do que quando se utilizou o CoAl_2O_4 como fotocatalisador. Assim como o experimento, utilizando-se menor quantidade de CoAl_2O_4 , pode-se perceber que o pó precursor de aluminato de cobalto, calcinado nas diferentes temperaturas, não mostrou uma diminuição gradual da concentração da solução do corante, devido à pouca ou nenhuma fotoatividade desses materiais sob luz visível. Assim, o processo de fotodegradação pode ser considerado insignificantes para esses sistemas, e possivelmente está ocorrendo somente fenômenos de adsorção e dessorção de moléculas do azul de metileno, como pode ser visto pelas flutuações na concentração da solução. Portanto, o aumento da carga de catalisador não apresentou melhorias nas taxas de degradação da molécula poluente.

Sendo assim, testes utilizando-se um fotoreator equipado com uma lâmpada de mercúrio, que emite radiação na faixa do ultravioleta (~ 380 nm) foram realizados. A lâmpada de Hg apesar de possuir um fluxo fotônico mais baixo quando comparada ao simulador solar, emite fótons com mais alta energia, podendo proporcionar uma melhora na fotoatividade do aluminato de cobalto.

5.3.3 Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C utilizando lâmpada de mercúrio ($\omega_\phi = 1,0$ g/L)

Para os experimentos empregando-se a lâmpada de Hg, como fonte de radiação utilizou-se as mesmas condições dos experimentos realizados no simulador solar.

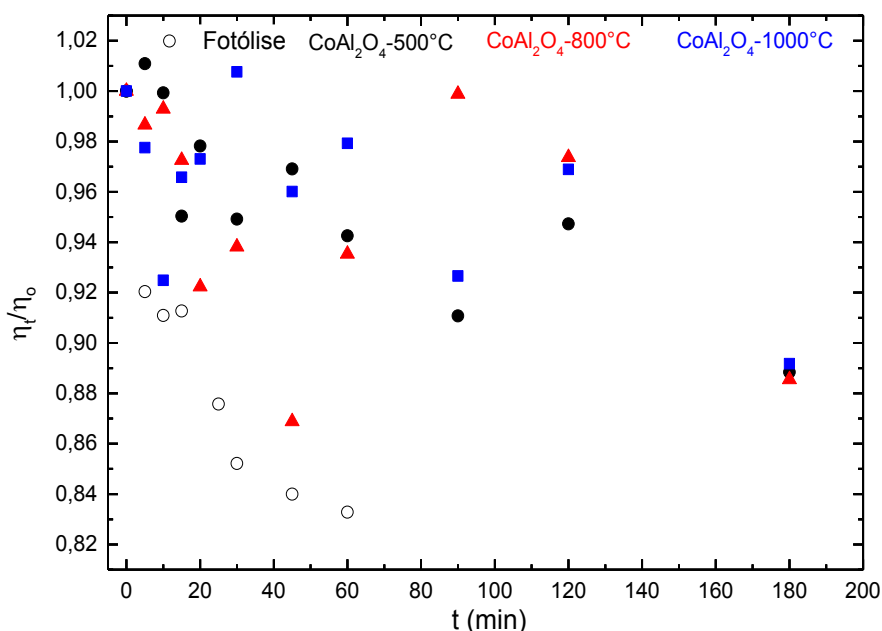
Da mesma maneira que os experimentos realizados no simulador solar, as cinéticas de adsorção do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, conduzidas no sistema do fotoreator com lâmpada de mercúrio, mostraram que estes óxidos adsorvem quantidades muito pequenas do corante, sendo estas em torno de 8 %.

Os resultados dos experimentos de fotodegradação, utilizando a lâmpada de Hg, também mostraram-se semelhantes aos obtidos quando o simulador solar foi

empregado como fonte de radiação. Ou seja, durante os 180 minutos de radiação não se observou uma diminuição gradual da concentração da solução de azul de metileno, pois esta variou continuamente no decorrer do tempo de experimento. Ainda, a fotólise direta também apresentou uma maior eficiência na degradação do poluente quando comparada aos ensaios utilizando partículas de CoAl_2O_4 .

As cinéticas de fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e da fotólise direta desse corante, pela radiação emitida pela lâmpada de Hg, são mostradas na figura 46.

Figura 46- Cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C com carga de catalisador igual a 1,0 g/L e fotólise utilizando lâmpada de Hg.



O fato do pó precursor de aluminato de cobalto, calcinado nas diferentes temperaturas, não ter demonstrado fotoatividade mesmo quando sob irradiação de luz UV, pode ser explicado pela baixa capacidade de adsorção, verificada pelas cinéticas de adsorção conduzidas no escuro, visto que é na superfície dos catalisadores que ocorre a formação das espécies capazes de gerar radicais hidroxila, que podem degradar moléculas de alguns contaminantes orgânicos. No entanto, o fator determinante para a ausência de fotoatividade desses sólidos é provavelmente a proporção elevada de recombinação dos pares elétron-buraco (e^-/h^+) fotoinduzidos,

possivelmente essa recombinação se desenvolve devido à pequena magnitude do *bandgap* ^[115]. De acordo com o discutido na seção 5.1.12, os valores de energia de *bandgap* estimados por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, foram 1,66 eV, 1,85 eV e 1,87 eV, respectivamente. Esses valores apresentam-se inferiores ao *bandgap* do TiO_2 , que na literatura é apresentado como em torno de 3,22 eV ^[116].

Walsh *et. al.* ^[101] estudaram a decomposição fotoeletroquímica da água pela luz visível para produção de hidrogênio utilizando o aluminato de cobalto como fotoeletrodo. No entanto, o desempenho do CoAl_2O_4 não foi satisfatória para esse fim, pois, o material apresentou propriedades de transporte de carga ineficientes, e por conseguinte, a atividade fotoeletroquímica observada foi mínima. Possivelmente, essa observação também se aplica a fotoatividade do aluminato de cobalto, uma vez que os processos fotocatalíticos resultam da interação entre transportadores de carga, gerados no sólido semicondutor pela absorção de radiação, com o meio reacional. Assim, os transportadores de carga (elétrons ou buracos) fotogerados no sólido, que ainda não sofreram recombinação, podem participar em reações de oxidação e de redução de moléculas orgânicas presentes no meio, que conduz à degradação do contaminante ^[117].

5.3.4 Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C e combinado com carbono ativado (CA) utilizando simulador solar ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$)

Com o intuito de beneficiar a fotoatividade do aluminato de cobalto, na fotodegradação do azul de metileno, adicionou-se pequenas quantidades de carbono ativado ao sistema. Essa estratégia também foi aplicada por alguns autores ^[114, 118, 119, 120] que verificaram a influência positiva de co-adsorventes à base de carbono sobre a fotoatividade de alguns semicondutores na degradação de contaminantes orgânicos.

Inicialmente, o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C foi combinado com 12,5 mg de carbono ativado, formando o material binário $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-1000/CA}$, onde os dois sólidos foram suspensos na solução do contaminante, numa proporção em peso

de $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA}$ igual a 10:1. A cinética de adsorção no escuro do azul de metileno sobre esse material é mostrada na figura 47.

Após 60 minutos de adsorção o equilíbrio foi atingido, pois observa-se na figura 47 que a partir de 30 minutos de adsorção, o número de mols de azul de metileno adsorvido permanece constante. Na Tabela 15 são mostrados os valores de adsorção do corante sobre o material binário $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-1000/CA}$ realizada no sistema simulador solar.

Figura 47- Cinética de adsorção no escuro sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C e combinado com AC ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema do simulador solar.

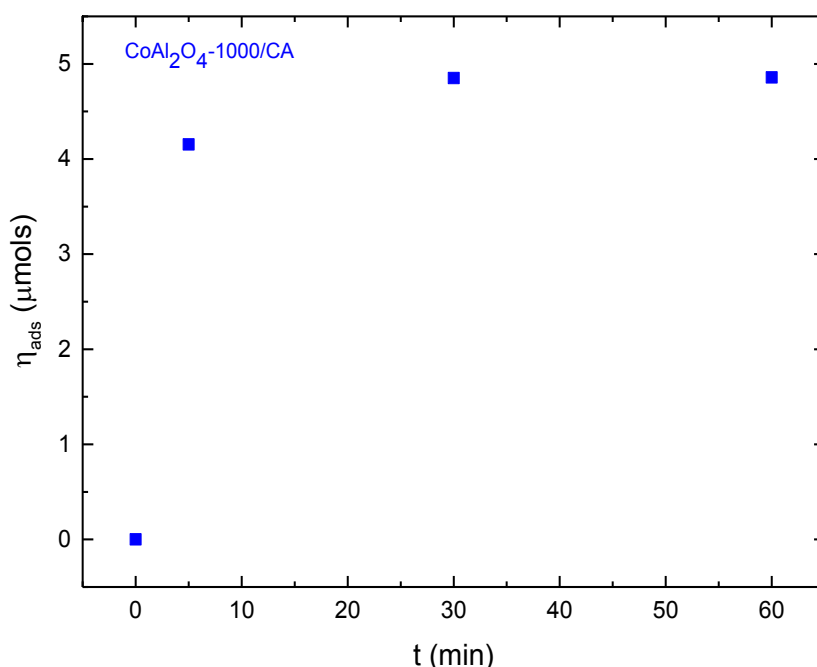


Tabela 15- Adsorção no escuro de azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 1000 °C e combinado com CA numa razão ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema simulador solar

Tempo (min)	η_{Ads} (μmols) $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-1000/CA}$	Ads (%)
5	4,1527	85,01
30	4,8509	99,30
60	4,8572	99,43

Pode-se observar que o material binário CoAl_2O_4 -1000/CA apresentou uma capacidade de adsorção muito superior àquela apresentada para o CoAl_2O_4 sem adição de carbono, que provavelmente está ligada à elevada área superficial do carbono utilizado. Em apenas 5 minutos de adsorção no escuro houve a adsorção de 85 % do número de mols da moléculas poluente, sendo que ao final do ensaio praticamente todo contaminante foi retirado do meio reacional. No entanto, não foi possível realizar o experimento com irradiação da luz solar artificial e analisar a cinética de fotodegradação do azul de metileno sobre esse material, com tal proporção entre aluminato e o carbono ativado, isto por que, a quantidade de mols de azul de metileno livre em solução após a adsorção foi muito pequena, estando no limite de detecção do equipamento de espectroscopia de UV-Vis empregado para determinar a concentração da solução da molécula poluente nos diversos tempos.

A partir desses resultados, estipulou-se a razão em massa entre CoAl_2O_4 e carbono ativado como sendo 20 : 1 (6,25 mg de CA). Os sistemas binários do CoAl_2O_4 combinado com carbono ativado foram avaliados, variando a temperatura de calcinação do pó precursor de CoAl_2O_4 a 500 °C (CoAl_2O_4 -500/CA), 800 °C (CoAl_2O_4 -800/CA) e 1000 °C (CoAl_2O_4 -1000/CA), na degradação do azul de metileno, por um período de 300 minutos utilizando-se o simulador solar e o reator fotocatalítico equipado com uma lâmpada de Hg.

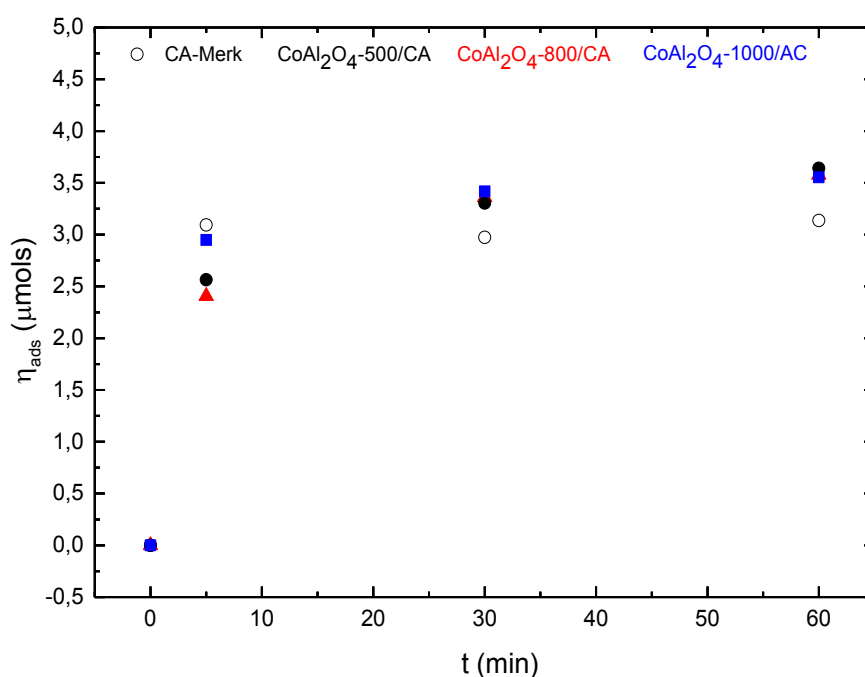
5.3.5 Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com carbono ativado (CA) utilizando Simulador solar (CoAl_2O_4 :CA = 20:1)

As cinéticas de adsorção no escuro do azul de metileno sobre o aluminato de cobalto calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, combinado com uma menor massa de carbono, numa proporção em massa de CoAl_2O_4 :CA igual a 20:1, são mostradas na figura 48. Nesta mesma figura, para comparação, é mostrada a curva de adsorção do contaminante sobre o carbono ativado (CA- Merck), na ausência de partículas de CoAl_2O_4 .

Os resultados indicam que a capacidade de adsorção do CA-Merck é muito próxima às capacidades de adsorção dos materiais binários, isto mostra que as

partículas de CoAl_2O_4 têm pouca contribuição no processo de adsorção das moléculas do contaminante, provavelmente devido à baixa área superficial desse sólido. Ainda, a diminuição da quantidade de carbono ativado nos materiais binários diminuiu a quantidade de azul de metileno adsorvida. A adsorção do corante sobre os materiais binários, ao final de 60 minutos de adsorção no escuro, foi em torno de 65 %. Dessa forma, foi possível investigar a fotodegradação do azul de metileno sobre esses materiais.

Figura 48- Cinéticas de adsorção no escuro sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 10\text{:}1$) no sistema do simulador solar.

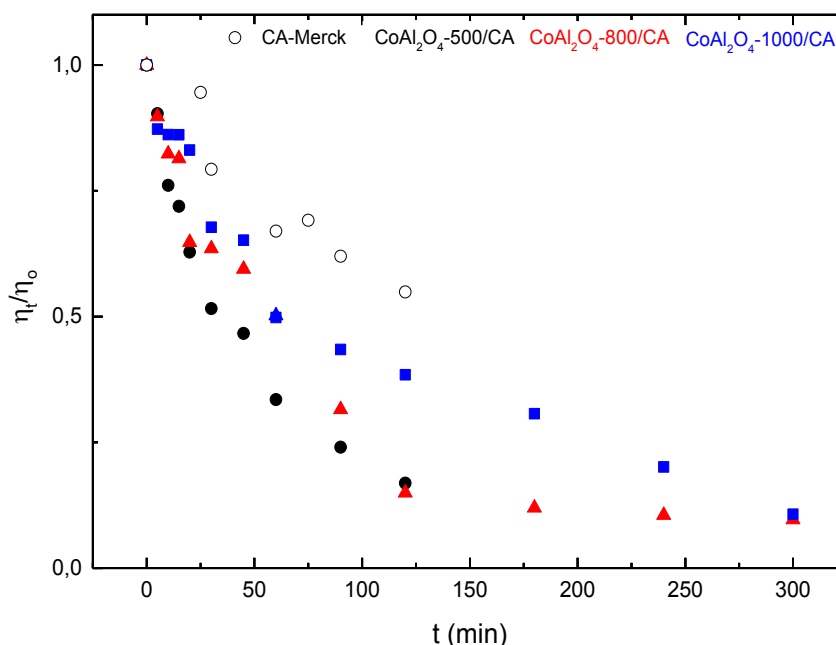


Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a fotólise direta do azul de metileno, na ausência do carbono ativado e do aluminato de cobalto, sob irradiação de luz solar artificial (Fig. 45), pode ser considerada desprezível, apresentando uma taxa de degradação em torno de 9 % em 120 minutos de irradiação. As cinéticas de fotodegradação do azul de metileno sobre o carbono ativado e sobre os materiais binários de aluminato de cobalto e carbono são mostradas na figura 49.

Observa-se na figura 49 que o carbono ativado apresentou atividade fotocatalítica considerável, aproximadamente 40% de degradação em 2 horas de reação.

Recentemente, alguns autores ^[114, 121] também mostraram que alguns carbonos ativados, em especial os funcionalizados com oxigênio e nitrogênio, podem apresentar fotoatividade na degradação de fenol e de alguns azo-corantes sob radiação UV e visível. Esta fotoatividade pode ser atribuída a uma densidade de transferência de elétrons para a matriz de carbono, a partir de elétrons excitados em estados π^* , formados após a irradiação nos grupos funcionais fotossensíveis ^[114]. No entanto, na presença de carbonos ativados, a degradação fotocatalítica é complexa, pois a adsorção física e a fotodegradação podem coexistir ^[121].

Figura 49- Cinéticas de fotodegradação do Azul de Metileno sobre CA-Merck e o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando simulador solar.



Entretanto, para os materiais binários verificou-se uma eficiência fotocatalítica superior às observadas para o carbono ativado e para o aluminato de cobalto separados. A taxa de degradação para os materiais binários $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-500/CA}$, $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-800/CA}$ e $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-1000/CA}$ foi em torno de 85 %, 83 % e 60 %, respectivamente, em 120 minutos de reação. Todavia, ao final de 300 minutos de irradiação, todos os materiais binários de CA e CoAl_2O_4 apresentaram taxa de degradação do azul de metileno próximas, cerca de 90 %.

A regressão linear dos dados das cinéticas de fotodegradação do azul de metileno sobre o carbono ativado e os materiais binários (Figura 49) são apresentadas na figura 50. Os dados cinéticos para a fotodegradação desse corante na presença desses sólidos, como a constante de velocidade de reação de primeira ordem (k), equação cinética, tempo de meia vida e coeficiente de correlação linear, são sumarizados na Tabela 16.

Uma boa correlação linear dos pontos foi obtida para todos os experimentos, isto pode ser verificado pelo valor do coeficiente linear que foi maior que 0,90, com exceção da amostra de CA, indicando que a fotodegradação do corante azul de metileno sobre os materiais tem boa correlação com o mecanismo de primeira ordem [114].

Figura 50- Regressão Linear dos dados cinéticos para fotodegradação de azul de metileno sobre CA-Merck e CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando simulador solar.

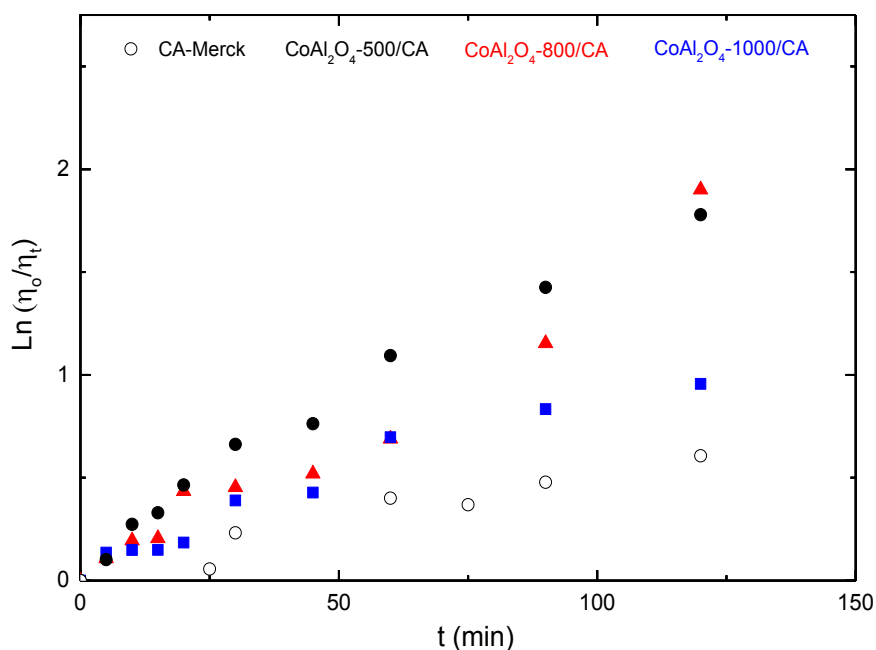


Tabela 16- Parâmetros Cinéticos e equação de 1ª Ordem para o CA e os materiais binários de CoAl₂O₄ e AC.

Fotocatalisador	Eq. Cinética 1ª Ordem	K (min ⁻¹)	R ²	t _{0,5} /min
CA-Merck	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,00544t + 0,002$	0,00544	0,8925	127,42
CoAl ₂ O ₄ -500/CA	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,01459t + 0,113$	0,01459	0,9800	47,51
CoAl ₂ O ₄ -800/CA	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,01418t + 0,005$	0,01418	0,9538	48,88
CoAl ₂ O ₄ -1000/CA	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,00816t + 0,699$	0,00816	0,9502	84,94

Pode-se observar que as constantes de reação de primeira ordem, obtidas para os materiais binários são maiores que a constante obtida para o carbono ativado. Sendo que uma constante de reação menor foi obtida para o CoAl₂O₄-1000/CA quando comparado com os demais materiais binários. Isto pode estar relacionado a uma menor interação do aluminato de cobalto calcinado a 1000 °C com o carbono ativado e/ou com a radiação visível, comparado aos aluminatos calcinados a 500 °C e 800 °C.

Os resultados acima discutidos, indicam que o azul de metileno sofre degradação na superfície dos fotocatalisadores sob radiação visível, o que só foi verificada a partir da adição do carbono ativado ao sistema. Isto pode estar relacionado ao fato de o carbono ativado e os aluminatos interagirem através de um mecanismo de fotoassistência.

Matos *et. al.* [114, 122] atribuem essa melhora na fotoatividade dos óxidos semicondutores, quando na presença de alguns carbonos ativados, ao fato de os grupos funcionalizados na superfície dos carbonos desempenharem um duplo papel nas reações fotocatalíticas. Assim, estes CA podem atuar como transportadores de elétrons, o que poderia inibir a recombinação de elétrons fotogerados e melhorar atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. Outro processo possível pode ser descrito como: sob radiação visível, vários grupos funcionais da superfície do carbono são capazes de excitar elétrons do orbital π a π^* , os quais, em seguida, podem ser injetados na banda de condução dos semicondutores. Estes fenômenos de interação entre semicondutores e materiais à base de carbono têm sido evidenciados para os

fotocatalisadores mais utilizados, TiO_2 e ZnO [114, 120]. Entretanto, em um recente estudo, Xiong *et. al.* [123] descreveram possíveis efeitos sinérgicos de cooperação entre um material espinélio e nano tubos de carbono. Os autores investigaram a fotodegradação do fenol na presença do compósito à base de NiFe_2O_4 e nano tubos de carbono, sob radiação UV. Neste estudo, eles propuseram que o mecanismo de interação entre o material com estrutura espinélio e os nano tubos de carbono se dá da seguinte maneira: sob radiação UV, pares elétron-buraco (e^-/h^+) são gerados na superfície do NiFe_2O_4 . Simultaneamente a esse processo, os elétrons fotogerados podem ser transferidos para os nano tubos de carbono instantaneamente, resultando em uma separação e estabilização de cargas, o que dificulta a recombinação das espécies e^-/h^+ . Assim sendo, os buracos fotogerados podem facilmente migrar para a superfície do fotocatalisador e oxidar diretamente as moléculas do contaminante adsorvidas. Ainda, os buracos podem reagir a água adsorvida e formar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que também é capaz de promover a decomposição de contaminantes orgânicos. Por outro lado, o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador pode reagir com elétrons fotogerados e formar o íon radical superóxido, o qual também conduz a formação de radicais hidroxila no sistema. Dessa forma, tanto elétrons como buracos fotogerados são importantes no processo de fotodegradação.

Porém, para se determinar o mecanismo de interação entre o aluminato de cobalto e o carbono ativado, estudados nesse trabalho, uma investigação mais detalhada do efeito de sinergia entre os dois sólidos é necessária.

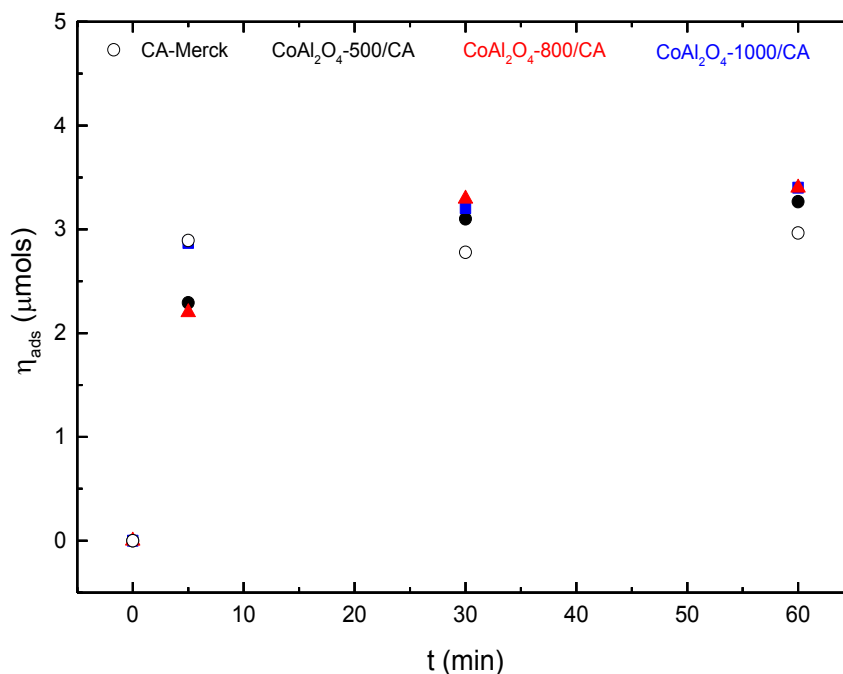
5.3.6 Fotodegradação do azul de metileno sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com carbono ativado (CA) utilizando lâmpada de mercúrio ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$)

As atividades fotocatalíticas na degradação do azul de metileno dos materiais binários e do carbono ativado na ausência do aluminato de cobalto, também foram investigadas sob irradiação ultravioleta. Resultados semelhantes aos verificados nos experimentos de fotodegradação, utilizando simulador solar, foram obtidos quando empregado a lâmpada de mercúrio como fonte de radiação.

Experimentos de adsorção do corante foram realizados antes da fotodegradação, onde CA (6,25 mg), CoAl_2O_4 (125 mg) e as misturas de $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CA}$, com as mesmas respectivas massas, foram suspensos na solução do contaminante. Na figura 51 são mostradas as cinéticas de adsorção no escuro do azul de metileno sobre o carbono ativado e sobre os materiais binários CoAl_2O_4 -500/CA, CoAl_2O_4 -800/CA e CoAl_2O_4 -1000/CA.

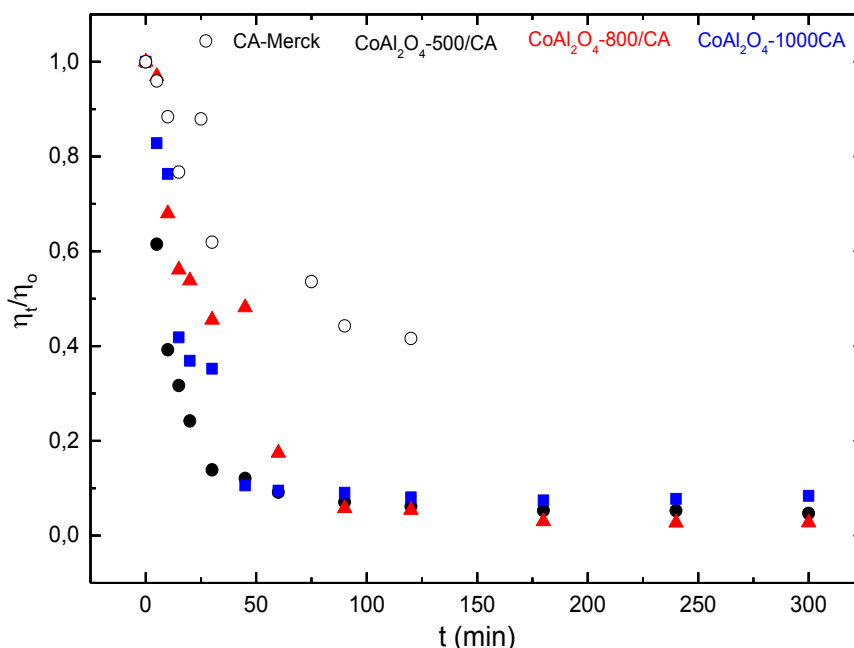
Pode-se verificar que a capacidade de adsorção do CA-Merck praticamente não é afetada quando este é combinado com o aluminato de cobalto. Assim, os materiais binários apresentam quantidade de adsorção de azul de metileno próxima a do carbono ativado. Isto porque o CoAl_2O_4 contribui pouco para esse processo, em virtude da sua baixa área superficial. A adsorção do corante sobre os materiais binários, ao final de 60 minutos de adsorção no escuro, foi em torno de 68 %, o que está de acordo com os experimentos de adsorção realizados no sistema do simulador solar.

Figura 51- Cinéticas de adsorção no escuro sobre o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C, combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4:\text{CA} = 10:1$) no sistema equipado com lâmpada de Hg.



Após a adsorção no escuro, deu-se início a irradiação do sistema com luz UV. Todos os materiais, inclusive o CA na ausência de CoAl_2O_4 , apresentaram-se fotoativos na degradação do azul de metileno nessas condições.

Figura 52- Cinéticas de fotodegradação do Azul de Metileno sobre CA-Merck e o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C e combinado com CA (CoAl_2O_4 :CA = 20:1) utilizando lâmpada de Hg.



As constantes de reação de primeira ordem, determinada para os materiais binários são próximas entre si e maiores do que a apresentada no experimento onde empregado o carbono ativado. Ainda, as constantes de reação obtidas são maiores quando comparadas com às obtidas para esses materiais empregando luz solar artificial. Isto indica que a irradiação luz com emissão no UV potencializa a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores e favorece a descoloração do azul de metileno. Pode-se verificar que a partir de 120 minutos a concentração da solução do corante praticamente não muda e o máximo de degradação foi alcançado.

A regressão linear dos dados das cinéticas de fotodegradação do azul de metileno sobre o carbono ativado e os materiais binários (Fig. 52) são apresentadas na figura 53. Os dados cinéticos para a fotodegradação desse corante, na presença desses sólidos, como a constante de velocidade de reação de primeira ordem (k), equação cinética, tempo de meia vida e coeficiente de correlação linear, são sumarizados na Tabela 17.

Os coeficientes de correlação linear dos pontos foram relativamente elevados, indicando que a fotodegradação do corante azul de metileno sobre os materiais tem correlação com o mecanismo de primeira ordem

Figura 53- Regressão Linear dos dados cinéticos para fotodegradação de azul de metileno sobre CA-Merck e o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a 500 °C, 800 °C e 1000 °C combinado com CA ($\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{:CA} = 20\text{:}1$) utilizando lâmpada de Hg.

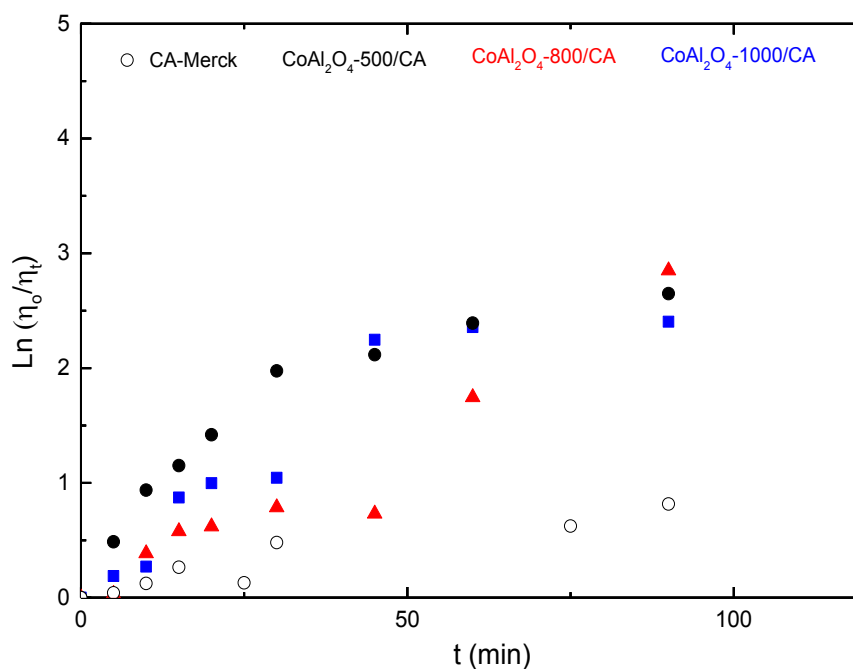


Tabela 17- Parâmetros Cinéticos e equação de 1ª Ordem para o CA e os materiais binários de CoAl_2O_4 e CA.

Fotocatalisador	Eq. Cinética 1ª Ordem	K (min ⁻¹)	R ²	t _{0,5} /min
CA-Merck	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,00845t + 0,0457$	0,00845	0,8797	82,03
CoAl ₂ O ₄ -500/CA	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,02765t + 0,613$	0,02765	0,8049	25,07
CoAl ₂ O ₄ -800/CA	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,02965t + 0,047$	0,02965	0,9253	23,37
CoAl ₂ O ₄ -1000/CA	$\ln (\eta_0/\eta_t) = 0,03002t + 0,234$	0,03002	0,8360	23,09

6. CONCLUSÕES

Aluminatos de cobalto com estequiometrias CoAl_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$ foram preparados por rota química utilizando o método poliol modificado e calcinados em diferentes temperaturas.

A análise térmica dos pós precursores dos aluminatos mostraram que a cristalização da fase espinélio do CoAl_2O_4 ocorre progressivamente, sem uma transição brusca de fase, o que pode estar relacionado com a homogeneidade dos materiais preparados. As curvas DSC mostraram a presença do óxido Co_3O_4 nas temperaturas abaixo de 1000°C , sendo que as quantidades dessa fase dependem da estequiometria do material.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu evidenciar a presença de poros nos materiais, fato esse importante quando se objetiva a utilização de sólidos em catálise.

De acordo com a difração de raios X, o aumento da temperatura de calcinação do pó precursor de CoAl_2O_4 resulta em um aumento da cristalinidade. O aparecimento do pico de baixa intensidade em $2\theta = 49^\circ$, para o pó precursor de CoAl_2O_4 calcinado a partir de 600°C , é relacionado à formação da fase do aluminato de cobalto. A partir dessa temperatura, o Co_3O_4 formado começa a decompor-se em CoO , que reage com Al_2O_3 , dando origem ao aluminato de cobalto, com uma coloração azul característica. No entanto, a análise por difração de raios X não foi suficiente para identificar as fases existentes nos espinélios preparados, visto que o Co_3O_4 possui padrão de difração muito similar ao do CoAl_2O_4 . A evolução da cristalinidade e da microestrutura com a temperatura de calcinação depende da estequiometria dos materiais.

O melhor grau de refinamento foi obtido com ambos os sítios octaedrais e tetraedrais ocupados por íons Co^{2+} e Al^{3+} , sugerindo que a estrutura dos compostos pode ser expressa como $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$, onde A e B representam os íons de Co^{+2} e Al^{+3} , respectivamente. A quantidade de íons Al^{3+} nos sítios tetraedros é dependente da temperatura de calcinação.

As análises de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e espectroscopia Raman, mostraram bandas abaixo de 800 cm^{-1} relacionadas às vibrações das ligações Co-O e Al-O . Todas as amostras apresentaram certo grau de

inversão, identificados pelas análises de espectroscopias e pelo refinamento estrutural.

Os resultados de espectroscopia de reflectância difusa, na região do UV-Vis, confirmaram a existência de Co^{+3} em sítios octaédricos, bem como a do Co^{+2} em ambos os sítios tetraedrais e octaedrais. A existência de Co^{+3} e a distribuição dos cátions Co^{+2} nos sítios cristalográficos dependem da temperatura de calcinação. Ainda, essa técnica permitiu a determinação dos valores de energia de *bandgap* para os aluminatos de cobalto, sendo que esses valores (1,5-1,9 eV) apresentam-se inferiores aos dos sólidos semicondutores utilizados em fotocatalise heterogênea.

Dessa forma, a coloração, os parâmetros estruturais, as análises de espectroscopias de absorção no infravermelho, de espalhamento Raman e Reflectância Difusa na região do UV-Vis, auxiliaram na identificação das fases, atuando como indicadores das espécies de cobalto presentes no sistema.

Os espectros de infravermelho da fração denominada *biodiesel* mostraram uma banda fraca na região de 1010 cm^{-1} , característica de ésteres de álcoois primários. Ainda, observou-se pequenos deslocamentos da banda na região de absorção da carbonila ($\sim 1745\text{ cm}^{-1}$), para regiões de menor número de onda, relacionados à substituição do glicerol por radicais etila, podendo ser considerados um indicativo da formação de biodiesel.

A maior eficiência fotocatalítica, na degradação do azul de metileno, foi obtida combinando o aluminato de cobalto com carbono ativado ($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CA}$), sugerindo um efeito de sinergia entre os dois sólidos e um mecanismo de fotoassistência, que potencializou a fotoatividade do CoAl_2O_4 sob radiação solar artificial e ultravioleta. Os experimentos indicaram que a fotodegradação do corante azul de metileno, pelos materiais binários, tem boa correlação com o mecanismo de primeira ordem.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Síntese dos aluminatos não estequiométricos, $\text{CoAl}_{1,875}\text{O}_{4-\delta}$ e $\text{CoAl}_{1,75}\text{O}_{4-\delta}$, a partir dos nitratos dos metais, para avaliar a influência dos reagentes de partida na formação da fase do aluminato de cobalto;
- Determinar a área superficial específica dos aluminatos preparados utilizando a técnica de fisissorção de nitrogênio;
- Investigar os sítios ácidos e/ou básicos dos materiais por Dessorção a Temperatura Programada (DTP);
- Estudo do mecanismo de transesterificação frente ao CoAl_2O_4 , bem como determinar o rendimento da reação.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos aluminatos não estequiométricos;
- Estudo do mecanismo de sinergia entre o aluminato de cobalto e o carbono ativado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sickafus, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W.; Structure of Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**. 82, 3279-3292 (1999).
- [2] Shriver, D. F. *et al.* **Química Inorgânica**. Tradução Roberto de Barros Faria. – 4. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2008, 682 p.
- [3] Dondi, M.; Zanelli, C.; Ardit, M.; Cruciani, G.; Mantovani, L.; Tribaudino, M.; Andrezzi, G. B.; Ni-free, black ceramic pigments based on Co–Cr–Fe–Mn spinels: A reappraisal of Crystal structure, colour and technological behaviour. **Ceramics International**. 39, 9533-9547 (2013).
- [4] Satbaev, B. N.; Zharmenov, A. A.; Koketaev, A. I.; Shalabaev, N. T.; Production Properties of New Synthesized Refractories. **Refractories and Industrial Ceramics**. 54, 210-214 (2013).
- [5] Alves, C. T.; Oliveira, A.; Carneiro, S. A. V.; Silva, A. G.; Andrade, H. M. C.; Vieira de Melo, S. A. B.; Torres, E. A.; Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. **Fuel Processing Technology**. 106, 102-107 (2013).
- [6] Deng, F.; Yu, L.; Cheng, G.; Lin, T.; Sun, M.; Ye, F.; Li, Y.; Synthesis of ultrathin mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets on carbon fiber paper as integrated high-performance electrodes for supercapacitors. **Journal of Power Sources**. 251, 202-207 (2014).
- [7] Feng, C. Q.; Li, L.; Guo, Z. P.; Shi, D. Q.; Zeng, R.; Zhu, X. J.; Synthesis and properties of Li–Ti–O spinel (LiTi_2O_4). **Journal of Alloys and Compounds**. 478, 767-770 (2009).
- [8] Nobre, M. A. L.; Dias, A. N. C.; Balan, A. M. O. A.; Lanfredi, S.; Engenharia de microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação com reações químicas. **Cerâmica**. 51, 13-18 (2005).
- [9] Kemei, M. C.; Moffitt, S. L.; Shoemaker, D. P.; Seshadri, R.; Evolution of magnetic properties in the normal spinel solid solution $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. **Journal of Physics Condensed Matter**. 24, 1-8 (2012).
- [10] Zasso, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores, **Cerâmica Industrial**. 2, 41-50 (1997).
- [11] Gama, L.; Vila, C.; Campaneri, R. L.; Paiva-Santos, C. O.; Varela, J. A.; Longo, E. Correlação entre dados Estruturais e Bandas de Vibração no Infravermelho para a Fase Espinel $\text{Zn}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, **Cerâmica**. 46, 220-224 (2000).

- [12] Marin, S. J.; O'Keeffe, M.; Partin, D. E. Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinel: LiFe_5O_8 , LiZnNbO_4 , and Zn_2TiO_4 , **Journal of Solid State Chemistry**. 113, 413-419 (1994).
- [13] Ummartyotin, S.; Sangngern, S.; Kaewvilai, A.; Koonsaeng, N.; Manuspiya, H.; Laobuthee, A. Cobalt Aluminate (CoAl_2O_4) Derived from Co-Al-TEA Complex and Its Dielectric Behaviors. **Journal of Sustainable Energy and Environment**. 1, 31-37 (2009).
- [14] Nakatsuka, A.; Ikeda, Y.; Yamasaki, Y.; Nakayama, N.; Mizota, T. Cation distribution and bond lengths in CoAl_2O_4 spinel. **Solid State Communications**. 128, 85-90, (2003).
- [15] Arean, C. O.; Mentrui, M. P.; Platero, E. E.; Xamena, F. X. L.; Parra, J. B.; Sol-Gel Method for Preparing High Surface Area CoAl_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$. **Materials Letters**. 39, 22-27, (1999).
- [16] O'Neill, H. St.C.; Temperature dependence of the cation distribution in CoAl_2O_4 spinel. **European Journal Of Mineralogy**. 6, 603-609, (1994).
- [17] Bosi, F.; Halenius, U.; D'Ipollito, V.; Andreozzi, G. B.; Blue spinel crystals in the $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ series: Part II. Cation ordering over short-range and long-range scales. **American Mineralogist**. 97, 1834-1840, (2012).
- [18] Carta, G.; Casarin, M.; El Habra, N.; Natali, M.; Rossetto, G.; Sada, C.; Tondello, E.; Zanella, P. MOCVD deposition of CoAl_2O_4 films. **Electrochimica Acta**. 50, 4592-4599, (2005).
- [19] Gama, L.; Ribeiro, M. A.; Barros, B. S.; Kiminami, R.H.A.; Webwer, I.T.; Costa, A. C. F. M.; Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**. 483, 453-455, (2009).
- [20] Pimentel, P. M.; Martinelli, A. E.; Melo, D. M. A.; Síntese e Caracterização de óxidos tipo espinélio para cloração do gás natural. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro- RJ, 2003.
- [21] Anchieta, C. G.; Sallet, D.; Foletto, E. L.; Silva, S. S.; Filho, O. C.; Nascimento, C. A. O.; Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. **Ceramics International**. 40, 4173-4178 (2014).
- [22] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. 21, 69-72, (1998).
- [23] Teixeira, C. P. A.; Jardim, W. F.; Caderno Temático Volume 3 – **Processos Oxidativos Avançados**. Universidade de Campinas -UNICAMP (2004).

- [24] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; Environmental applications of semiconductor photocatalysis, **Chemical Reviews**. 95, 69-96, (1995).
- [25] Cordeiro, A. C. S.; Leite, S. G.; Dezotti, F. M.; Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp*, **Química Nova**. 27, 689- 694, (2004).
- [26] Li, K.; Xiong, J.; Chen, T.; Yan, L.; Dai, Y.; Song, D.; Lv, Y.; Zeng, Z.; Preparation of graphene/TiO₂ composites by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation. **Journal of Hazardous Materials**.; 250-251, 19-28, (2013).
- [27] Gogate, P.R.; Pandit, A. B.; A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**. 8, 501-551, (2004).
- [28] Matos, J.; Hybrid TiO₂-C composites for the photodegradation of methylene blue under visible light. **Boletín Grupo Español Carbón**. 27, 2-5, (2013).
- [29] Matos, J.; López, E. G.; Palmisano, L.; García, A.; Marci, G.; Influence of activated carbono in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2- propanol in gás-solid regime. **Applied Catalysis B: Environmental**. 99, 170-180, (2010).
- [30] Moreno, E. L.; Rajagopal, K.; Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido, **Química Nova**. 32, 538-542, (2009).
- [31] Ganapati, Y. D.; Jayesh, N. J.; Sulfated zircônia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**. 33, 1-48, (1999).
- [32] Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K.; Activity of solid catalyst for biodiesel production: A review, **Fuel Processing Technology**. 90, 770-777, (2009).
- [33] Refaat, A. A.; Biodiesel production using solid metal oxide catalysts, **International Journal of Environmental Science and Technology**. 1, 203-221, (2011).
- [34] Ma, F.; Hanna, M. A.; Biodiesel production: a review, **Bioresource Technology**. 70, 1-15, (1999).
- [35] Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas, **Química Nova**. 35, 119-132, (2012).
- [36] Chen, S. Y.; Mochizuki, T.; Abe, Y.; Toba, M.; Yoshimura, Y.; Ti-incorporated SBA-15 mesoporous sílica as an efficient and robust lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels, **Applied Catalysis B: Environmental**. 148-149, 344-356, (2014).

- [37] Wan, T.; Yu, P.; Wang, S.; Luo, Y.; Application of sodium aluminate as a heterogeneous base catalyst for biodiesel production from soybean oil, **Energy and Fuels**. 23, 1089-1032, (2009).
- [38] Gama, P. E.; San Gil, R. A. S.; Lachter, E. R.; Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea, **Química Nova**. 33, 1859-1862, (2010).
- [39] Liu, Q.; Wang, L.; Wang, C.; Qu, W.; Tian, Z.; Ma, H.; Wang, D.; Wang, B.; Xu, Z.; The effect lanthanum doping on activity of Zn-Al spinel for transesterification, **Applied Catalysis B: Environmental**. 136-137, 210-217, (2013).
- [40] Ionashiro, M.; **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82p.
- [41] Silva, E. C.; Paola, M. V. R. V.; Matos, J. R.; Análise térmica aplicada à cosmetologia, **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. 43, 347-356, (2007).
- [42] Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G.; **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras- Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60 p.
- [43] Smith, W. F.; Hashemi, J.; **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. Tradução AMGH editora Ltda. – 5. ed. Porto Alegre: MCGraw Hill-Bookman, 2012, 711 p.
- [44] Ewing, G. W.; **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Estados Unidos: Edgard Blucer LTDA, 1972.
- [45] Cullity, B. D.; **Diffraction II: Intensities Of Diffracted Beams. In: Elements of Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, INC. – 2. Ed. 1978.
- [46] Williamson, G. K.; Hall, W. H.; X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**. 1, 22-31, (1953).
- [47] Gonçalves, N. S.; Carvalho, J. A.; Lima, Z. M.; Sasaki, J. M. Size-Strain Study of NiO nanoparticles by X-Ray powder diffraction line broadening. **Material Letters**. 72, 36-38, (2012).
- [48] Rietveld, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. 2, 65-71, (1969).
- [49] Paiva-Santos, C. O.; **Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo Método de Rietveld com dados de Difração de Raios X**. São Carlos- SP, Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciências (Física Aplicada). Universidade de São Paulo- USP, (1990).

- [50] Baig, A. A.; Fox, J. L.; Young, R. A.; Wang, Z.; Hsu, J.; Higuchi, W. I.; Chhetry, A.; Zhuang, H.; Otsuka, M.; Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size and microstrain parameters. **Calcified Tissue International**. 64, 437-449, (1999).
- [51] Santos, R. L. P.; Ribeiro, P. C.; Vieira, D. A.; Santos, P. T. A.; Sasaki, J. M.; Costa, A. C. F. M.; Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas $Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ sintetizadas por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. 6, 145-150, (2011).
- [52] Araújo, J. C.; Bastos, I. N.; Sena, L.; Soares, G. D. A.; Caracterização do efeito de tamanho e microdeformação da hidroxiapatita. **Educação e Tecnologia**. 10, 10-15, (2005).
- [53] Ryczkowski, J.; IR spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**. 68, 263-381, (2001).
- [54] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª ed. Norte-americana, São Paulo: Thomson, 2007.
- [55] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução Ignez Caracelli. *et. al.* – 5. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2002, 805p.
- [56] Faria, D. L. A.; Santos, L. G. C.; Gonçalves, N. A.; Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: Repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**. 20, 319-323, (1997).
- [57] Morales, A. E.; Mora, E. S.; Pal, U.; Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of um-suported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**. 53, 18-22, (2007).
- [58] Murphy, A. B.; Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 91, 1326-1337, (2007).
- [59] Boldish, S. I.; White, W. B.; Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. **American Mineralogist**. 83, 865-871, (1998).
- [60] Nowak, M.; Kauch, B.; Szperlich, P.; Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**. 80, 1-4, (2009).
- [61] Dantas, S. A.; Lanfredi, S.; Salmazo, L.; O.; Lima, A., R., F.; Nobre, M., A., L.; Crytallographic Properties of $Sr_2NaNb_5O_{15}$ Synthesized by Modified Polyol Method, In: **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Foz do Iguaçu-PR, 2010.

- [62] Lanfredi, S.; Brito, I. A. O.; Polini, C.; Nobre, M. A. L.; Deriving The Magnitude Of Niobium Off-Center Displacement in Ferroelectric Niobates From Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**. 79, 254-260, (2012).
- [63] Zaki, T.; Kabel, K. I.; Hassan, H.; Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method, **Ceramics International**, 38, 2021-2026, (2012).
- [64] Kurajica, S.; Popovic, J.; Tkalcec, E.; Grzeta, B.; Mandic, V.; The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline cobalto aluminate spinel. **Materials Chemistry and Physics**. 135, 587-593, (2012).
- [65] Zayat, M.; Levy D.; Blue CoAl₂O₄ particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. **Chemistry Materials**. 12, 2763-2769, (2000).
- [66] Yu, F.; Yang, J.; Ma, J.; Du, J.; Zhou, Y.; Preparation of nanosized CoAl₂O₄ powders by sol-gel and sol-gel-hydrothermal methods. **Journal of Alloys and Compounds**. 468, 443-446, (2009).
- [67] Srisawad, N.; Chaitree, W.; Mekasuwandumrong, O.; Praserttham, P.; Panpranot, J.; Formation of CoAl₂O₄ nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine Gibbsite and cobalto precursor. **Journal of Nanomaterials**. 1, 1-8, (2012).
- [68] Taguchi, M.; Nakane, T.; Hashi, K.; Ohki, S.; Shimizu, T.; Sakka, Y.; Matsushita, A.; Abe, H.; Funazukuri, T.; Naka, T.; Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalto aluminate. **Dalton Transactions**. 42, 7167-7176, (2013).
- [69] Viveros, T.; Zárate, A.; López, M. A.; Montoya, A.; Ruiz, R.; Portilla, M.; Alumina support modified by Zr and Ti. Synthesis and Characterization. **Preparation of Catalysts VI**. 807-815, (1995).
- [70] Vishista, K.; Gnanam, F. D.; Effect of deflocculants on the densification and mechanical properties of sol-gel alumina. **Materials Letters**. 58, 1665-1670, (2004).
- [71] Lv, W.; Qiu, Q.; Wang, F.; Wei, S.; Liu, B.; Luo, Z.; Sonochemical synthesis of cobalto aluminate nanoparticles under various preparation parameters. **Ultrasonics Sonochemical**. 17, 793-801, (2010).
- [72] Wang, C.; Liu, S.; Liu, L.; Bai, X.; Synthesis of cobalt-aluminate spinels via glycine chelated precursors. **Materials Chemistry and Physics**. 96, 361-370, (2006).
- [73] Lanfredi, S.; Trindade, L. R.; Barros, A. R.; Feitosa, N. R.; Nobre, M. A. L.; Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB. **Cerâmica**. 51, 151-156, (2005).

[74] JCPDS – International Centre for Diffraction Data. **PCPDFWIN v. 2.1**. Copyright© JCPDS-ICDD. 2000.

[75] Eliziário, S. A.; **Pigmentos de Estrutura Espinélio à base de Cromo trivalente**. João Pessoa-PB. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba- UFPB, (2007).

[76] Sexton, B. A.; Hughes, A. E.; Turney, T. W.; Na XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalto-Kieselguhr Fischer-Tropsch Catalysts. **Journal of Catalysis**. 97, 390-406, (1986).

[77] Oliveira, H. A.; **Crescimento de nano tubos de carbono a partir do metano sobre catalisadores de cobalto suportados**. Niterói-RJ. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal Fluminense- UFF (2007).

[78] D'Ippolito, V.; Andreozzi, G. B.; Bosi, F.; Halenius, U.; Blue spinel crystals in the MgAl_2O_4 - CoAl_2O_4 series: Part I. Flux growth and chemical characterization. **American Mineralogist**. 97, 1828-1833, (2012).

[79] Meseguer, S.; Tena, M. A.; Gargori, C.; Badenes, J. A.; Llusar, M.; Monrós, G.; Structure and colour of cobalto ceramic pigments from phosphates. **Ceramics International**. 33, 843-849, (2007).

[80] Casado, P. G.; Rasines, I.; The series of spinels $\text{Co}_{3-s}\text{Al}_s\text{O}_4$ ($0 < s < 2$): Study of CoAl_2O_4 . **Journal of Solid State Chemistry**. 52, 187-193, (1984).

[81] Cortez, G. G.; Meira, D. M.; Síntese, Caracterização e avaliação catalítica de $\text{Vo}_x/\text{Mg}_y\text{AlO}_x$ na reação de decomposição do isopropanol. **Química Nova**. 31, 1290-1295, (2008).

[82] Mazza, D., Vallino, D. M.; Busca, G.; Mullite-type structures in the systems Al_2O_3 - Me_2O (Me= Na, K) and Al_2O_3 - B_2O_3 , **Journal of the American Ceramic Society**. 75, 1929-1934, (1992).

[83] Tarte, P.; Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. **Spectrochimica Acta**. 23A, 2127-2143, (1967).

[84] Lee, G. Y.; Ryu, K. H.; Kim, H. G.; Kim, Y. Y.; The preparation of blue CoAl_2O_4 powders by the malonate method: The effect of the amount of malonic acid used, the formation pathway of CoAl_2O_4 crystallites and the characteristics of the prepared powders, **Bulletin of the Korean Chemical Society**. 30, 373-377, (2009).

[85] Lanfredi, S.; **Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO_3 e das Soluções Sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$** , São Carlos-SP. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química- Universidade Federal de São Carlos -UFSCar, 1998.

[86] Stangar, U. L.; Orel, B.; Preparation and spectroscopic characterization of blue CoAl_2O_4 coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 26, 771-775, (2003).

[87] Silva, A. O. S.; **Síntese e Caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. Natal-RN. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, 2004.

[88] Bouchard, M.; Gambardella, A.; Raman microscopy study of synthetic cobalto blue spinels used in the field of art. **Journal of Raman Spectroscopy**. 41, 1477-1485, (2010).

[89] Fischer, N.; Minnermann, M.; Baeumer, M.; Steen, E.; Claeys, M.; Metal support interactions in $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared from w/o microemulsions. **Catalysis Letters**. 142, 830-837, (2012).

[90] Kock, L. D.; Waal, D.; Raman studies of the underglaze blue pigment on ceramic artefacts of the Ming dynasty and of unknown origins. **Journal of Raman Spectroscopy**. 38, 1480-1487, (2007).

[91] Santos, R. K. S.; Batista, M. S.; Assaf, E. M.; Efeito do teor metálico em catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**. 28, 587-590, (2005).

[92] Cava, S. S.; **Síntese de pigmentos manométricos de Al_2O_3 dopado com cobalto e cromo**. São Carlos- SP. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos- UFSCAR, 2003.

[93] Dandapat, A.; De, G.; Host-mediated synthesis of cobalto aluminate/ γ -alumina nanoflakes: A dispersible composite pigment with high catalytic activities. **Applied Materials and Interfaces**. 4, 228-234, (2012).

[94] Jongsomjit, B.; Goodwin, J. G.; Co-support compound formation in $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: effect of reduction gas containing CO. **Catalysis Today**. 77, 191-204, (2002).

[95] Kim, J.; Son, B.; Yoon, D.; Hwang, K.; Noh, H.; Cho, W.; Kim, U.; Characterization of blue CoAl_2O_4 nano-pigment synthesized by ultrasonic hydrothermal method. **Ceramics International**. 38, 5707-5712, (2012).

[96] Bayal, N.; Jeevanandam, P.; Synthesis of metal nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity. **Journal of Alloys and Compounds**. 516, 27-32, (2012).

[97] Duan, X.; Pan, M.; Yu, F.; Yuan, D.; Synthesis, structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**. 509, 1079-1083, (2011).

- [98] Tirsoaga, A.; Visinescu, Jurca, B.; Ianculescu, A.; Carp, O.; Eco-friendly combustion-based synthesis of metal aluminates MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). **Journal of Nanoparticle Research**. 13, 6397-6408, (2011).
- [99] Anand, G. T.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J.; Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**. 581, 558-566, (2013).
- [100] Radhika, S.; Sreeram, K. J.; Nair, B. U.; Rare Earth doped cobalto aluminate blue as an environmentally benign colorant. **Journal of Advanced Ceramics**. 4, 301-309, (2012).
- [101] Walsh, A.; Ahn, K.; Shet, A.; Huda, M. N.; Deutsch, T. G.; Wang, H.; Turner, J. A. Wei, S.; Yan, Y.; Al-Jassim, M. M.; Ternary cobalt spinel oxides for solar driven hydrogen production: theory and experiment. **Energy and Environmental Science**. 2, 774-782, (2009).
- [102] Feng, C.; Yin, W.; Nie, J.; Zu, X.; Huda, M. N.; Strong asymmetrical doping properties of spinel CoAl_2O_4 . **Journal of Applied Physics**. 111, 1-7, (2012).
- [103] Walsh, A.; Yan, Y.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S.; Electronic, Energetic, and chemical effects of intrinsic defects and Fe-doping of CoAl_2O_4 : A DFT+U study. **Journal of Physical Chemistry**. 112, 12044-12050, (2008).
- [104] Walsh, A.; Wei, S.; Yan, Y.; Al-Jassim, M. M.; Turner, J. A.; Structural, magnetic, and electronic properties of the Co-Fe-Al oxide spinel system: Density-functional theory calculation. **Physical Review**. 76, 1665119-1-9, (2007).
- [105] Torkian, L.; Daghighi, M.; Effects of β -alanine on morphology and optical properties of CoAl_2O_4 nanopowders as a blue pigment. **Advanced Powder Technology**. (2013).
- [106] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: **John Wiley & Sons**, (2005).
- [107] Almeida, E. W. C.; Santos, H. F.; Mirandao, A. M.; Jorio, A.; Ferreira, E. M.; Achete, C. A.; Armond, R. A. S. Z.; Anconi, C. P.; Almeida, W. B.; Estudo Teórico e Experimental de Espectros Infravermelho de Ésteres de Ácido Graxo Presentes na Composição do Biodiesel de Soja. *Química Nova*. 35, 1752-1757, (2012).
- [108] Silva, G. A. M.; Da Rós, P. C. M.; Souza, L. T. A.; Costa, A. P. O.; Castro, H. F.; Physico-chemical, Spectroscopical and Thermal Characterization of Biodiesel Obtained by Enzymatic Route as a Tool to Select the Most Efficient Immobilized Lipase. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. 29, 39-47, (2012).

[109] Zagonel, G. F.; **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja**. Curitiba- PR. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná-UFPR, 2000.

[110] Li, F.; Zhao, Y.; Liu, Y.; Hao, Y.; Liu, R.; Zhao, D.; Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl_2O_4 nanopowders. **Chemical Engineering Journal**. 173, 750-759, (2011).

[111] Edrissi, M.; Soleymani, M.; Naderi, M.; Synthesis of MnAl_2O_4 nanocrystallites by Pechini and sequential homogeneous precipitation methods: characterization, product comparison, photocatalytic effect, and Taguchi optimization. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. 64, 485-492, (2012).

[112] Li, X.; Zhu, Z.; Zhao, Q.; Wang, L.; Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 prepared by different methods: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**. 186, 2089-2096, (2011).

[113] Lv, W.; Liu, B.; Qiu, Q. Q.; Wang, F.; Luo, Z.; Zhang, P.; Wei, S.; Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel CuAl_2O_4 nanoparticles by sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**. 479, 480-483, (2009).

[114] Matos, J.; Hofman, M.; Pietrzak, R.; Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO_2 and N-containing carbons. **Carbon**. 54, 460-471, (2013).

[115] Huo, R.; Kuang, Y.; Zhao, Z.; Zhang, F.; Xu, S.; Enhanced photocatalytic performances of hierarchical $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ microsphere derived from layered double hydroxide precursor spray-dried microsphere. **Journal of Colloid and Interface Science**. 407, 17-21, (2013).

[116] Matos, J.; García, A.; Zhao, L.; Titirici, M. M.; Solvothermal carbono-doped TiO_2 photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. **Applied Catalysis A: General**. 390, 175-182, (2010).

[117] Burger, T. S.; **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. Porto Alegre- RS. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRS, 2011.

[118] Lanfredi, S.; Nobre, M. A. L.; Moraes, P. G. P.; Matos, J.; Photodegradation of phenol red on a Ni-doped niobate/carbono composite. **Ceramics International**. (2014).

[119] Tryba, B.; Morawski, A. W.; Inagaki, M.; Application of TiO_2 -mounted activated carbon to the removal of phenol from water. **Applied Catalysis**. 41, 427-433, (2003).

- [120] Matos, J.; López-García, E.; Palmisano, L.; García, A.; Marci, G.; Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gaz-solid regime. **Applied Catalysis B: Environmental**. 99, 170-180, (2010).
- [121] Velasco, L. F.; Fonseca, I. M.; Parra, J. B.; Lima, J. C.; Ania, C. O.; Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. **Carbon**. 50, 249-258, (2012).
- [122] Matos, J.; Hybrid TiO₂-C composites for the photodegradation of methylene blue under visible light. **Boletín del Grupo Español del Carbón**. 27, 1-5, (2013).
- [123] Xiong, P.; Fu, Y.; Wang, L.; Wang, X.; Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. **Chemical Engineering Journal**. 195-196, 149-157, (2012).

ANEXOS

ANEXOS A

Ficha JCPDS do CoAl_2O_4 (44-0160)

44-0160		Wavelength= 1.54056					*	
CoAl2O4		2 θ	Int	h	k	l		
Cobalt Aluminum Oxide		18.984	8	1	1	1		
		31.193	65	2	2	0		
		36.742	100	3	1	1		
		38.455	2	2	2	2		
		44.692	14	4	0	0		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		48.940	4	3	3	1		
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Icor.: 2.6		55.497	13	4	2	2		
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)		59.190	27	5	1	1		
		65.041	33	4	4	0		
		68.434	1	5	3	1		
		73.894	4	6	2	0		
		77.108	5	5	3	3		
Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)		78.174	1	6	2	2		
a: 8.104(1)	b:	c:	A:	C:				
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:				
Ref: Ibid.		85.516	1	7	1	1		
		90.684	4	6	4	2		
		93.793	6	7	3	1		
		98.998	2	8	0	0		
		102.138	1	7	3	3		
Dx: 4.415 Dm: SS/FOM: F ₂₃ = 105(.0088 , 25)		107.517	1	6	6	0		
Color: Deep blue Peak height intensity. Sample was obtained from Johnson Mathey Electronics. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2.4%. Validated by a calculated pattern. Spinel, Al ₂ Mg O ₄ type. Silicon used as an internal stand. PSC: cF56. To replace 10-458. Mwt: 176.89. Volume[CD]: 532.23.		110.815	4	7	5	1		
		111.913	1	6	6	2		
		116.487	1	8	4	0		



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Ficha JCPDS do Co_3O_4 (42-1467)

42-1467		Wavelength= 1.54056					*
Co304		2 θ	Int	h	k	l	
Cobalt Oxide		19.0	19	1	1	1	
		31.271	34	2	2	0	
		36.852	100	3	1	1	
		38.541	9	2	2	2	
		44.808	19	4	0	0	
		55.655	8	4	2	2	
		59.357	29	5	1	1	
		65.236	34	4	4	0	
		68.628	2	5	3	1	
		74.117	2	6	2	0	
		77.338	7	5	3	3	
		78.403	4	6	2	2	
		82.625	2	4	4	4	
		85.759	1	7	1	1	
		90.974	3	6	4	2	
		94.096	9	7	3	1	
		99.331	3	8	0	0	
		107.904	2	6	6	0	
		111.226	6	7	5	1	
		112.335	2	6	6	2	
		116.919	2	8	4	0	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.				
Cut off: 15.0	Int.: Diffract.		I/ICor.: 3.1				
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1990)							
Sys.: Cubic		S.G.: Fd3m (227)					
a: 8.0837	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 6.056	Dm:	SS/FOM: F $_{21}$ = 285(.0029 , 25)					
Color: Black							
Peak height intensity. Sample obtained from Fischer Scientific.							
Average relative standard deviation in intensity of the ten							
strongest reflections for three specimen mounts=4.0%. Validated by							
calculated pattern. Al2 Mg O4 type. Silicon used as an internal							
stand. Single-crystal data used. PSC: cf56. To replace 9-418.							
Mwt: 240.80. Volume[CD]: 528.24.							



© 2000 JCPDS—International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

ANEXOS B

Foto do fotoreator com fonte de luz solar artificial- Simulador Solar



Foto do fotoreator equipado com Lâmpada de Mercúrio

