



Hélder Inocência Ferreira Corrêa

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
MISTOS COM TAMANHO CONTROLADO,
OBTIDOS A PARTIR DE MONOCARBOXILATOS
LAMELARES HETEROMETÁLICOS DOS ÍONS Zn^{2+}
E Co^{2+}**

Itajubá-MG, 2023

Hélder Inocência Ferreira Corrêa

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
MISTOS COM TAMANHO CONTROLADO,
OBTIDOS A PARTIR DE MONOCARBOXILATOS
LAMELARES HETEROMETÁLICOS DOS ÍONS Zn^{2+}
E Co^{2+}**

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico
em Química de Minas Gerais como requisito
parcial para a obtenção do título de mestre
em química. Área de Concentração: Química
– Ciência dos Materiais.**

Orientador: Fábio da Silva Lisboa

Co-orientador: Adhimar Flávio

Oliveira

Itajubá-MG, 2023

Resumo

Monocarboxilatos saturados de íons metálicos, também conhecidos como sabões metálicos, são compostos que podem ser utilizados como catalisadores em reações de esterificação, lubrificantes ou como precursores de óxidos de íons metálicos, com objetivo de atuarem em fenômenos que envolvem condução elétrica. Neste trabalho foram sintetizados lauratos e estearatos heterometálicos contendo íons Zn^{2+} e Co^{2+} em sua composição e, a partir desses, foram realizados estudos para obtenção dos óxidos por meio de calcinação. Em seguida, foi feito um estudo da influência das variáveis temperatura e tempo de calcinação na formação dos óxidos mistos, direcionado na formação de partículas com forma e tamanhos uniformes e em escala nanométrica. Além das análises por difração de raios X pelo método de pó, infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada e microscopia eletrônica de varredura, foram realizadas caracterizações via reflectância difusa entre os comprimentos de 200 e 1080 nm. Em relação aos resultados obtidos, verificou-se que as amostras apresentaram um perfil para serem utilizadas em reações de fotocatalise por serem dielétricos tendo band-gap direto e indireto, sendo essa uma característica de um semicondutor.

Palavras-chave: compostos lamelares, carboxilatos lamelares, carboxilatos heterometálicos, óxidos mistos e fotocatalise.

Lista de abreviaturas e siglas

CV – Voltametria Cíclica

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

DRXP – Difratoograma de raio – x em pó

**FTIR - Infravermelho por transformada de
Fourier**

IA – Análise por Impedância

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

Uv-vis – Ultravioleta visível

ZnCoE – Estearato de Zinco e Cobalto (2:1)

ZnCoL – Laurato de Zinco e Cobalto (2:1)

CoZnE – Estearato de Cobalto e Zinco (2:1)

CoZnL - Laurato de Cobalto e Zinco (2:1)

CV - corrente-voltagem

EIS Espectroscopia de impedância eletroquímica.

Lista de figuras

Figura 1 – Estrutura da brucita	12
Figura 2 - Estrutura do Octanoato de Zinco	13
Figura 3 – Representação estrutural da forma de ligação em ponte bidentada no octanoato de Zinco.	14
Figura 4 – Formas de coordenação do íon metálico	16
Figura 5 – Esquema de possíveis morfologias para os óxidos obtidos após decomposição térmica dos carboxilatos	20
Figura 6 – Representação da molécula de ácido láurico.	22
Figura 7 – Representação da molécula de ácido esteárico.	23
Figura 8 – Rota sintética para carboxilatos lamelares de ZnCo	24
Figura 9 – Rampa de aquecimento para decomposição térmica dos carboxilatos	25
Figura 10 – Espectro na região do infravermelho do laurato de ZnCo (2:1)	29
Figura 11 – Espectro na região do infravermelho do laurato de CoZn (2:1)	30
Figura 12 – Espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn(2:1) por 7h	31
Figura 13 – Espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn(2:1) por 12h	32
Figura 14 – Espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn(2:1) por 6h	33
Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do estearato de ZnCo (2:1)	34
Figura 16 – Espectro na região do infravermelho do estearato de CoZn (2:1).	35
Figura 17 – Imagem do FTIR para a decomposição do estearato de CoZn (2:1) ao longo de 12h	37
Figura 18 – Imagem do FTIR para a decomposição do estearato de CoZn (2:1) ao longo de 7h	38
Figura 19 – Imagem do FTIR para a decomposição do estearato de CoZn (2:1) ao longo de 6h	39
Figura 20 – Difratoograma de raios X em pó das sínteses dos estearato de Zinco e Cobalto (2;1) e (1;2)	40
Figura 21 – Difratoograma de raios X obtidos para os lauratos de zinco e cobalto	41
Figura 22 – Difratoograma de raios X em pó para decomposição térmica do estearato de	

Zinco e cobalto por 7h	43
Figura 23 – Difratoograma de raio x em pó para decomposição térmica do estearato de Zinco e cobalto por 12h	44
Figura 24 – Difratoograma de raio x em pó para decomposição térmica do estearato de Zinco e cobalto por 1h	45
Figura 25 – Difratoograma de raio x em pó para decomposição térmica do estearato de zinco e cobalto por 3h	46
Figura 26 –Difratoograma de raio x para decomposição térmica do laurato por 12h	47
Figura 27 – Difratoograma de raio x em pó para decomposição térmica do laurato de Zinco por 7h	48
Figura 28 – Difratoograma de raio x em pó para decomposição térmica do laurato por 3h	49
Figura 29 – Difratoograma de raio x em pó para decomposição térmica do laurato de Zinco e cobalto por 1h	50
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do precursor CoZnL (2:1)	52
Figura 31 – granulometria do tamanho das partículas após a decomposição térmica do laurato de CoZn (2:1)	53
Figura 32 – Imagem microscópica de Estearato após a decomposição	55
Figura 33 - Histograma para tamanho do óxido sendo estearato precursor	56
Figura 34 - Imagens de MEV/EDS: A) CoZnL (2:1)	57
Figura 35 - Imagens de MEV/EDS: A) CoZnE (2:1);	58
Figura 36 - Imagens de MEV/EDS: A) CoZnL (2:1);	59
Figura 37 – Imagem do MEV/EDS sendo a) imagem microscópica do estearato com 5µm de ampliação, b) região que contém cobalto, c) região que contém oxigênio, d) região que contém zinco	60
Figura 38 – Transições diretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Laurato.	62
Figura 39 – Transições diretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Estearato.	63
Figura 40 – Transições indiretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Estearato.	64
Figura 41 - Transições indiretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Estearato.	64

Lista de tabelas

Tabela 1 – Quantidades em gramas (mol) dos reagentes utilizados nas sínteses dos carboxilatos lamelares heterometálicos.	24
Tabela 2 – Rendimento das reações de síntese dos carboxilatos lamelares heterometálicos	27
Tabela 3 – Resultado das principais bandas encontradas na região do infravermelho	30
Tabela 4 - Tabela indicativa de principais bandas de estearato de ZnCo(2:1) e CoZn (2:1)	36
Tabela 5 – Resultado para Lau Zn Co (2:1) por 12h	57
Tabela 6 – Resultado para o estearato de zinco e cobalto por 12h	59
Tabela 7 – Resultado para o estearato de zinco e cobalto por 7h	60
Tabela 8 - Resultado da análise do mapeamento para os elementos zinco , cobalto e oxigênio	61
Tabela 9: Valores obtidos para o E_g para as mostra cujo percussor foi o Laurato.	64
Tabela 10: Valores obtidos para o E_g para as mostra cujo percussor foi o Estearato.	64

Sumário

Resumo	3
Lista de abreviaturas e siglas.....	4
Lista de ilustrações	5
Lista de tabelas	7
Sumário	8
1 Introdução.....	11
1.1 Carboxilatos Lamelares	12
1.2 Óxidos Mistos	17
2.1 Objetivo Geral.....	21
2.2 Objetivos específicos	21
3 Materiais e métodos.....	22
3.1 Procedimento experimental	22
3.1.1 Síntese de lauratos de zinco e cobalto nas proporções 2:1 (Zn:Co) e 2:1 (Co:Zn)	22
3.1.2 Obtenção dos óxidos de Zinco e Cobalto.....	25
3.2 Caracterização	25
3.2.1 Difractometria de Raio X	25
3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	26
3.2.3 MEV/EDS.....	26
3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa Uv-Vis.....	26
4 Resultados e Discussão.....	27
4.1 Síntese dos monocarboxilatos heterometálicos	27
4.2 Análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com reflectância atenuada por transformada de Fourier (FTIR).....	27

4.2.1	Análise do precursor laurato de ZnCo (2:1).....	28
4.2.2	Análise do Laurato de CoZn(2:1)	29
4.2.3	Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após a decomposição térmica do precursor laurato de CoZn (2:1) por um período de 7h.....	31
4.2.5	Análise de Infravermelho dos óxidos obtidos após a decomposição termica do precursor laurato de CoZn (2:1) por um período de 6h.....	33
4.2.6	Análise do estearato de ZnCoE (2:1)	34
4.2.6	Análise do estearato de CoZnE (2:1)	34
4.2.7	Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após decomposição térmica do CoZnE (2:1) por período de 12h	36
4.2.8	Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após decomposição térmica do CoZnE(2:1)	37
4.2.9	Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após decomposição térmica do CoZnE (2:1) por um período de 6h.....	38
4.3	Resultados das análises de difração de raios X	39
4.3.1	Difração de raios X para os Estearatos de Zinco e Cobalto	39
4.3.2	Difração de raio X para os Lauratos de Zinco e Cobalto	41
4.3.3	Difração de raios X dos óxidos de zinco e cobalto obtidos a partir do estearato de CoZn (2:1)	42
4.3.4	Difração de raios X dos óxidos de zinco e cobalto obtidos a partir do laurato de coZnL (2:1).....	46
4.5	Análises por Microscopia Eletrônica de varredura dos materiais obtidos aós a decomposição térmica dos monocarboxilatos precursores	50
4.5.1	Análise da morfologia dos óxidos obidos após a decomposição térmica de laurato de CoZnL(2:1)	50
4.5.2	Análise da morfologia dos óxidos obtidos após adecompoisição térmica de estearato de CoZn (2:1).....	53
4.6	Análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X dos compostos obtidos após decomposição térmica dos monocarboxilatos precursores	56

4.6.1 CoZnL (2:1) calcinado a 700°C por 12h	56
4.6.2 CoZnE (2:1) calcinado a 700°C por 12h	58
4.6.3 CoZnL (2:1) calcinado a 900°C por 7h	59
4.6.4 CoZnE (2:1) calcinado a 900°C por 7h	60
4.7.0 Espectroscopia de refletância difusa UV-VIS	61
5. Conclusão	65
Referências	65

1 Introdução

Compostos lamelares possuem estrutura bidimensional (2D). Um dos fatores que contribuem para isto, deve-se ao fato das ligações entre os átomos constituintes das lamelas (camadas) serem compostas por interações intramoleculares, que em geral são mais fortes em relação às interações intermoleculares (do tipo van der Waals) que ocorrem entre as camadas adjacentes. Portanto, a organização da estrutura desses compostos é em forma de camadas que se dispõem umas sobre as outras (TAVARES et al., 2015). Além das forças existentes entre as lamelas influenciarem na cristalinidade desses compostos, elas também geram um espaço entre as lamelas, chamado de região interlamelar (espaço interlamelar ou ainda lacuna de van der Waals), que é resultante dessa diferença de composição entre regiões de forças intramoleculares e intermoleculares (VAISS et al., 2011). Por existir uma interação mais fraca, como já citado, quando comparada com as forças interatômicas nas camadas, pode-se proporcionar a ocupação desses espaços por: íons, átomos ou moléculas. Ao ocorrer a ocupação destas espécies na região interlamelar, pode ocorrer a alteração das propriedades físico-químicas do composto original (PERERA et al., 2017). Isto pode ser evidenciado mediante a variação da distância basal nesses compostos.

A distância basal dos compostos lamelares é uma característica importante que pode ser considerada a partir da distância da base de uma lamela, até a base correspondente de uma lamela adjacente, ou seja, é a distância entre planos cristalográficos equivalentes entre duas lamelas adjacentes. A distância basal pode ser calculada a partir dos picos de difração basal presentes no difratograma de raio-X, obtido para a amostra do composto lamelar em estudo.

Na Figura 1 em A) tem-se a representação de parte da estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$, como exemplo de um composto lamelar, tendo assim a disposição das lamelas, o espaço interlamelar (ou lacuna de van der Waals) e a distância basal, e na Figura 1 em B) é possível visualizar os íons Mg^{2+} com seis hidroxilas coordenadas a ele.

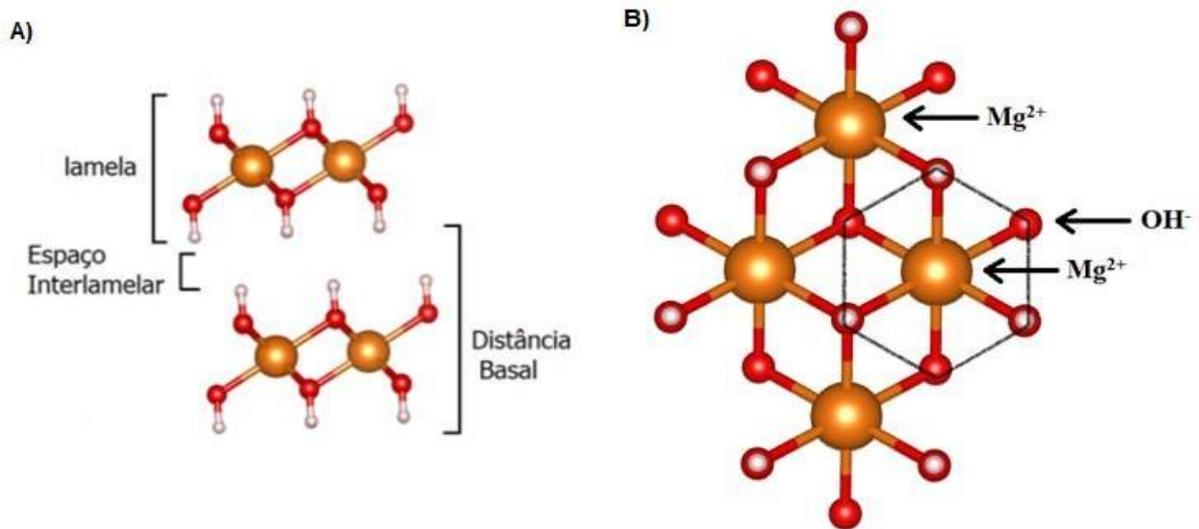


Figura 1 : A) Representação do arranjo lamelar da estrutura da brucita; B) ambiente octaédrico ao redor do centro de Mg^{2+} com seis hidroxilas coordenadas a ele.

Fonte: Adaptado de (WYPYCH; ARÍZAGA, 2005)

Observa-se na Figura 1A a região do espaço interlamelar. Essa região quando preenchida por alguma espécie, diz-se que está “intercalada”, e quando há a troca da espécie inicial existente neste espaço, pode-se alterar as propriedades iniciais do sistema, como: aumento da distância basal, propensão à esfoliação, maior ou menor interações entre as camadas etc, e assim o composto pode ser utilizado como matriz para imobilização de espécies ativas (fármacos), remediação de efluentes (captura), e sensoriamento de poluentes através de adsorção de contaminantes presentes na atmosfera (COSTA; MEXIAS; GOMES,2010).

Nesta dissertação de mestrado foram estudados os monocarboxilatos lamelares de íons Co^{2+} e Zn^{2+} , assim como os óxidos mistos obtidos partindo destes compostos, como precursores, com o intuito de verificar a influencia da cadeia carbônica na formação de óxidos com tamanho e forma de partículas definidos.

1.1 Carboxilatos Lamelares

Dentro do grupo pertencente aos compostos lamelares existem os chamados de monocarboxilatos lamelares de metais, que também possuem características estruturais semelhantes aos compostos lamelares como região interlamelar, distância basal e formas bidimensionais das lamelas. Os monocarboxilatos lamelares de metais, são carboxilatos obtidos

geralmente por meio do método da coprecipitação, em que é adicionado o sal do íon metálico sobre o ânion proveniente de um ácido carboxílico de cadeia superior a seis carbonos (TAVARES et al ., 2015).

Nos monocarboxilatos lamelares de metais é necessário que não tenha alguma ramificação ou insaturação nas cadeias carbônicas, para que o material seja cristalino, caso contrário, esse material pode ter sua cristalinidade e tamanho de partículas bastante reduzidos (BARMAN; VASUDEVAN, 2006a). Na Figura 2 tem-se uma representação da estrutura do octanoato de zinco, na qual pode-se observar a conformação do tipo *all-trans* da cadeia carbônica, as lamelas, a região contendo os centros de íons metálicos e o espaçamento basal.

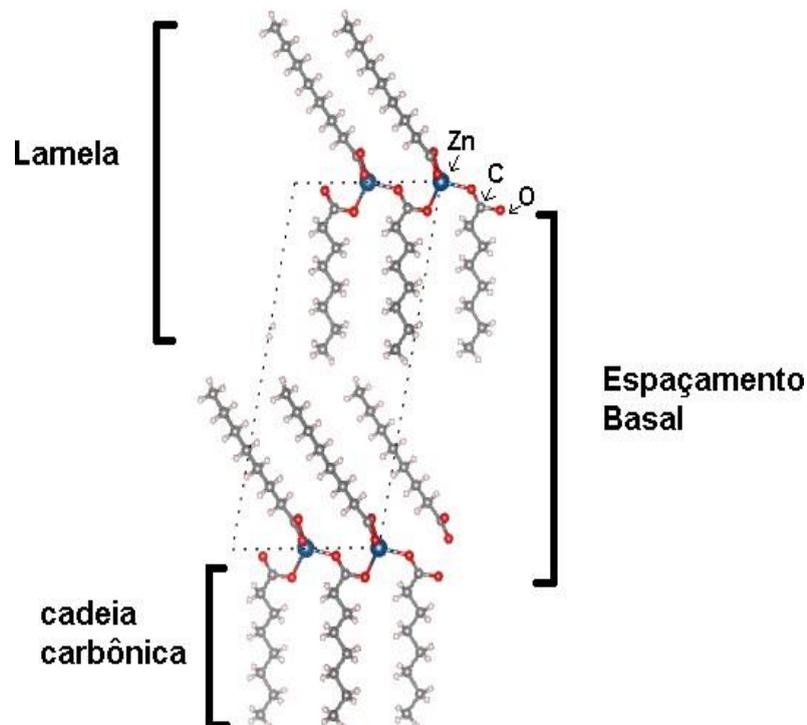


Figura 2 : Estrutura do octanoato de Zinco.

Fonte: Adaptado de (PEULTIER; FRANC; POINCARE, 2000).

Para os monocarboxilatos lamelares de metais, as regiões das lamelas constituem a região contendo os íons metálicos e a parte orgânica. A espessura da lamela está relacionada ao tamanho das cadeias carbônicas que formam as camadas e também a angulação entre elas. Os carboxilatos lamelares de metais têm sua estrutura caracterizada pela coordenação de grupos

carboxilatos em forma de ponte bidentada à centros de íons metálicos, com as cadeias carbônicas em conformação *all-trans*. Na Figura 3 pode ser observada essa forma de coordenação. Esse tipo de arranjo interfere na solubilidade, pois esses materiais tendem a ser hidrofóbicos devido ao grande tamanho da cadeia orgânica (região menos polar) e a influência dos centros metálicos (região mais polar). Portanto, esse arranjo é importante para definir as suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, solubilidade em solventes orgânicos devido a diferença de polaridade dessas regiões, ponto de fusão e estabilidade química dos compostos. A organização estrutural dos monocarboxilatos lamelares de metais também influencia na formação de mesofases (fases intermediárias entre o estado sólido e o líquido), sendo que, longas cadeias podem alterar a formação dessas mesofases (BARMAN; VASUDEVAN, 2006b, 2006a;).

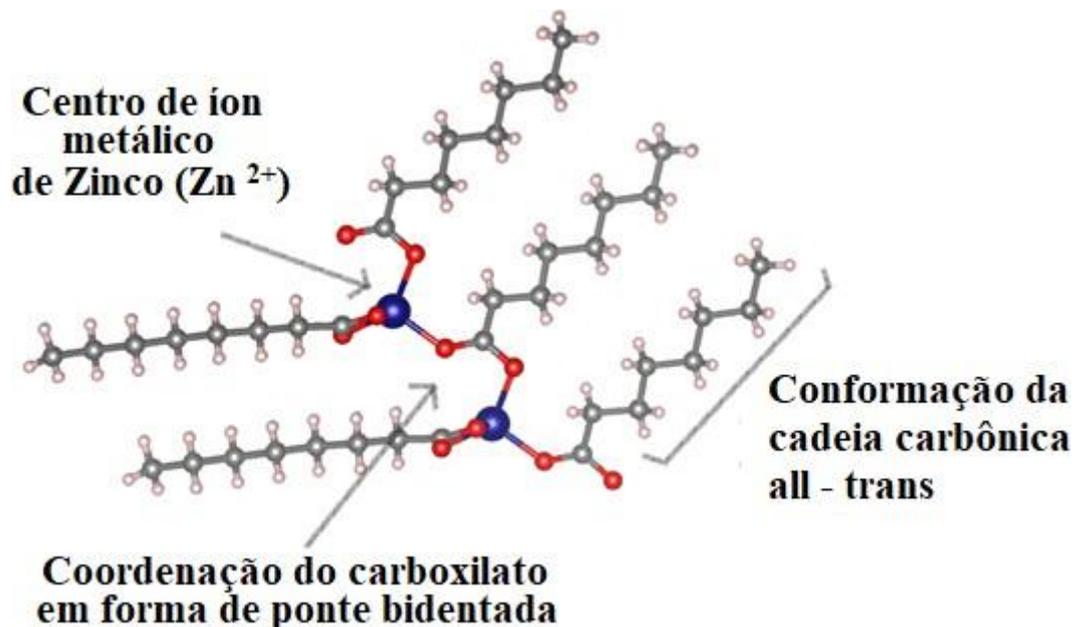


Figura 3 : Representação Estrutural da forma de coordenação de ponte bidentada para o octanoato de zinco.

Fonte : Adaptado de (PEULTIER; FRANC; POINCARE, 2000).

Devido a conformação das cadeias carbônicas serem do tipo *all-trans*, e o fato da estrutura das camadas em 2D existirem, ao longo de um processo de aquecimento e resfriamento desses carboxilatos uma reorganização na estrutura poderá ocorrer, passando pela perda da estrutura lamelar devido à mudança na forma de coordenação do grupo carboxilato ao centro de íon metálico e alteração da conformação das cadeias carbônicas, que podem apresentar misturas conformacionais entre *all-trans*, *gauche* ou eclipsada, geralmente em temperaturas entre 120-150°C, com a recomposição da estrutura lamelar a partir do resfriamento do

monocarboxilato em estudo (TAVARES et al., 2015; BARMAN e VASUDEVAN 2006).

A formação das mesofases é dependente da estabilidade dos carboxilatos lamelares em consequência das características do centro composto pelo íon metálico, como o raio e densidade de carga, além do tamanho e tipo da cadeia carbônica, por exemplo, se ela é ramificada, não ramificada, saturada ou insaturada etc (NELSON;TAYLOR, 2014).

Ao aquecer o estearato de prata existem duas transições de fase distintas, que podem ser observadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), resultando em mudanças estruturais intensas ao ocorrer o aquecimento do composto (SEUNG JOON LEE et al ., 2002). Na primeira transição, próxima a 107°C, o modo de coordenação do carboxilato não é mais em forma de ponte bidentada e indica o processo de fusão do composto. Na segunda transição em 227°C, ocorre uma mudança estrutural totalmente irreversível para óxido de prata, ou seja, a decomposição do material inicial (SEUNG JOON LEE et al ., 2002).

A característica de reestruturação e formação de mesofases se deve ao modo de coordenação dos grupos carboxilatos aos centros metálicos e à conformação das cadeias carbônicas, que nos monocarboxilatos tratados neste trabalho foram saturadas, com tamanhos referentes a 12 e 18 carbonos, derivados respectivamente, dos ácidos láurico e esteárico.

O ambiente de coordenação ao redor do centro metálico é possível ser estimado pelos modos vibracionais do grupo carboxilato, pois a separação das bandas assimétricas e simétricas desse grupo ($\Delta\nu$) pode ser usada para deduzir o modo de coordenação (BARMAN; VASUDEVAN, 2006a; TAVARES et al .,2015). Para valores cuja diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato forem $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ é esperado uma coordenação monodentada, enquanto para $\Delta\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$ bidentada quelante, e para um ligante coordenado em forma ponte bidentada, o valor de $\Delta\nu$ fica entre 120 e 200 cm^{-1} (ZHENG; ZHENG; CHEN, 2014). A Figura 4 mostra as representações das formas de coordenação relacionadas aos estiramentos da vibração do grupo carboxilato mencionadas no texto.

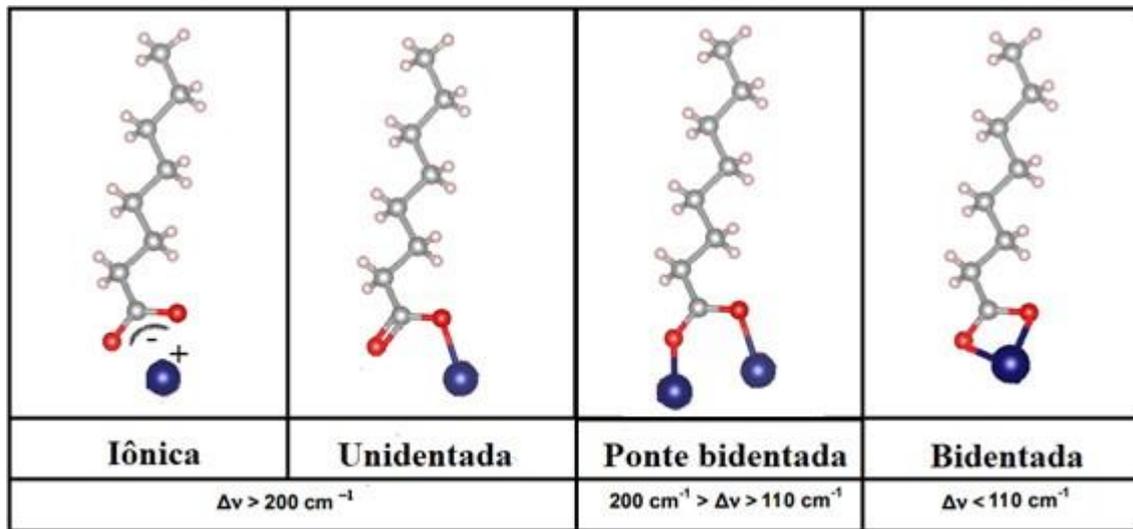


Figura 4 : Formas de coordenação do íon metálico

Fonte : Adaptado de Peultier et al., 2000.

Uma característica interessante desses compostos que pode ser explorada é a possibilidade de a cadeia orgânica servir como um ambiente de controle (template) para a formação de óxidos com tamanhos de partículas uniformes. Nesse caso, ao longo de um processo de aquecimento dos carboxilatos lamelares de metais, em temperaturas acima do ponto de fusão, ocorre o processo de decomposição na seguinte sequência simplificada; precursor a base de monocarboxilato \rightarrow carbonato \rightarrow óxido (HUBERT-PFALZGRAF; DANIELE,2004) . Dependendo do tipo de carboxilato e do centro metálico utilizados, podem ser formados óxidos com diferentes características. As cadeias carbônicas mais longas, em geral, podem formar esferas de coalescência menores, isso devido as interações entre as cadeias mais longas ao longo do aquecimento evitarem a aproximação dos centros metálicos (HUBERT-PFALZGRAF; DANIELE,2004). Essa forma de aproximação faz com que a região polar seja menor e assim “protegendo” as partículas do óxido de nucleação descontrolada (Yu et al., 2015). Dessa forma, é justificável o tamanho da cadeia carbônica servir como template na obtenção de óxidos (Yu et ., 2015).

A cadeia carbônica atua como agente passivante na hora de formar partículas com forma e tamanho controlados. Essa ação passa pela capacidade dos carboxilatos fundirem e formar micelas reversas durante esse processo, o que pode ajudar na passivação das partículas ao longo da formação de óxidos (Guo et al., 2009). Dessa forma, além do tamanho e conformação da cadeia carbônica, o tempo e a temperatura de decomposição térmica influenciam na formação das partículas com tamanhos em escala nanométrica e morfologia específica (Guo et al ., 2009)

É favorável para obter óxidos mistos de tamanhos uniformes de partículas, que os precursores tenham modos de coordenação que propiciem um ambiente protetivo ao redor do centro metálico como, por exemplo, o tipo ponte bidentada, pelo fato de ao aquecer o precursor, a cadeia carbônica poder formar micelas reversas, as quais dificultam a coalescência das partículas durante a formação dos óxidos, tendo os centros metálicos como parte polar centralizada e as cadeias orgânicas projetadas em formas radiais. Deste modo, a formação de partículas esféricas pode ser favorecida, pois, durante o processo de fusão, a estrutura lamelar é destruída e começam a se formar as estruturas micelares citadas anteriormente (DOU; NG, 2016).

Devido a essas características têm-se nos monocarboxilatos lamelares de metais, excelentes candidatos a precursores para a formação de óxidos nanoestruturados, pois, tais óxidos podem ser obtidos pelo método da calcinação dos carboxilatos lamelares de íons metálicos, que podem ser obtidos com tamanhos de partículas controlados, sendo que o tamanho da cadeia carbônica e do raio iônico do metal, o tempo e temperatura de calcinação são agentes importantes, que devem influenciar substancialmente na formação dos óxidos, porque podem servir como controladores de tamanho e forma (GUO et al., 2009).

1.2 Óxidos Mistos

Os óxidos mistos são compostos que apresentam íons de metais diferentes, ou do mesmo metal, mas em estados de oxidação diferentes em sua estrutura (Yu et al., 2015). Há algumas formas de obtenção desses compostos como o método sol-gel, spray-pirólise e por decomposição térmica de precursores como, por exemplo, carboxilatos (SRINIVASAN ; RAYAPPAN, 2020).

O método de sol-gel é uma das técnicas utilizadas para a obtenção de nanopartículas de óxidos como o de zinco (ZnO), esse método permite obter materiais em escala nanométrica ao otimizar as condições de preparo como, por exemplo, a concentração de cada reagente (SRINIVASAN ;RAYAPPAN, 2020; SARAVANAN et al., 2013).

Outro método comumente utilizado para a obtenção de óxidos é o de spray-pirólise (SP), que é bem conhecido por sua simplicidade, reprodutibilidade e possibilidade de produzir filmes baratos de grande área, o que vem a ser conveniente para a produção de materiais com aplicação em células solares (JANG; SIMER; OHM, 2006; PATIL, 1999). As propriedades do filme

obtido podem ser facilmente adaptadas, ajustando ou otimizando as condições de formação do dele. Sendo algumas dessas condições a taxa de deposição e a espessura dos filmes, que podem ser facilmente controladas alterando os parâmetros de pulverização, eliminando assim as principais desvantagens de métodos químicos como o sol-gel, que produz filmes de espessura limitada, porém, as propriedades dos filmes acabam por depender muito das condições de preparação, o que limita essa metodologia (JANG; SIMER; OHM, 2006).

Óxidos, de modo geral, além dos métodos supracitados, também podem ser obtidos a partir da decomposição térmica de precursores contendo ligantes orgânicos coordenados a íons metálicos, como abordado anteriormente (GUO et al., 2009). Temperaturas baixas de calcinação, em torno de 300 a 600°C, podem levar a formação de partículas maiores devido à decomposição parcial do material precursor. Em temperaturas em torno de 700°C podem ser geradas formas como a de bastões, ou pirâmides, dispersas e homogêneas (GUO et al., 2009). Acima de 800°C, as formas das partículas podem ser mais padronizadas e menores, quando aquecidas por um período menor de tempo, podendo gerar esferas (GUO et al., 2009).

A proteção que as cadeias carbônicas fornecem às partículas do óxido em formação evita a aglomeração delas, mas ainda assim podem não formar partículas de tamanho uniforme, pois, variações abruptas devido a gradientes de temperatura no interior do forno e mecanismo de decomposição, geralmente são fatores importantes na formação dos produtos (Yu et al., 2015). No entanto, esse método é vantajoso pelo fato de ser acessível e passível de se obter diferentes formas morfológicas do material.

Óxidos mistos têm como característica se comportarem como pseudocapacitores, devido à sua capacidade de condução elétrica, que depende da sua forma morfológica e seu *band-gap*. O valor de *band gap* das amostras obtidas por este método pode ser alterado, sendo que ele pode ser ligeiramente aumentado ou diminuído, conforme a temperatura de calcinação (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015).

Óxidos de metais como o zinco, preparados por meio de decomposição térmica, têm sido estudados em reações de fotocatalise para a degradação do azul metileno e alaranjado de metila, como medida da atividade fotocatalítica das amostras (SARAVANAN et al., 2013). Outro ponto que torna justificável o método de síntese por decomposição térmica é o fato de que, uma dopagem do óxido com outro íon metálico, pode fazer o *band gap* reduzir, o que favorece a utilização do material obtido em fotocatalise com radiação de comprimento de onda na faixa da região do visível (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015).

Óxidos de metais como o zinco têm utilizados como semicondutores na produção de células fotovoltaicas (SIRIMANNE; PREMALAR, 2012). Em vista de crise energética, alguns

países têm tomado como medida prioritária a utilização de painéis fotovoltaicos e, nesse contexto, os semicondutores utilizados neles são os de silício, porém, ele possui alto custo e tem baixa atuação como coletor de luz (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015). Devido a isso, uma alternativa que pode ser mais eficiente e barata é substituir o silício por óxido de zinco, pelo motivo de suas propriedades ópticas e elétricas serem atrativas para a produção de células solares.

As partículas de ZnO encontram suas aplicações em sistemas que envolvem células solares, dispositivos emissores de luz, sensores, fotocatalise e dispositivos piezoelétricos. O ZnO ganhou importância significativa por causa de seu amplo *band gap* (3,37 eV) (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015). O ZnO possui picos de absorção na faixa de 340 - 385 nm, tendo assim a possibilidade de formação de nanopartículas com picos de absorção em 350 nm (SANGEETHA et al., 2019). As aplicações optoeletrônicas das nanopartículas ZnO dependem da temperatura, do período de nucleação e do pH (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015).

O ZnO tem sido testado como fotocatalisador na degradação de poluentes (MALIK et al., 2015). Um problema enfrentado nos tempos atuais é a presença de corantes orgânicos em águas de potencial uso pela sociedade, devido aos descartes das indústrias têxteis e de tinta, pois são produtos químicos passíveis de causarem danos nocivos ao meio ambiente e ecossistemas (SARAVANAN et al., 2013).

Os métodos comumente usados como decantação, flotação e neutralização não tem combatido com eficiência a presença desses poluentes em águas que têm serventia para o consumo humano e animal. O emprego de fotocatalisadores como alternativa para tratar de forma eficiente águas contendo tais resíduos é uma boa opção, muito pelo fato de terem alta fotossensibilidade, não serem tóxicos e por serem materiais, em geral, de baixo custo.

Outro óxido que têm características semelhantes ao de zinco é o óxido de cobalto, pois tem baixo custo de obtenção e compatibilidade ambiental. Ele tem sido sintetizado e explorado para aplicações eletroquímicas e tecnologia visando energia renovável, como baterias, supercapacitores e reações de eletrocatalise (QIAO., et al 2013)). O cobalto em diferentes graus de oxidação no caso da cobaltita (Co_3O_4) possui uma capacitância superior à $380,4 \text{ F g}^{-1}$ para supercapacitores (PAL; CHAUHAN, 2010). Outra característica dos óxidos de cobalto é que quando misturados de modo a formar materiais híbridos, ou compósitos com nanomateriais como outros óxidos metálicos ou sulfetos, suas propriedades eletroquímicas podem ser aprimoradas. Segundo relatado na literatura, o *band gap* fundamental da Cobaltita é de 0.74 eV, um valor menor do que os aceitos para utilidade de células fotovoltaicas (QIAO et al., 2013).

Tratando-se de capacitância, taxa de estabilidade de ciclo e atividade catalítica, a

formação de um material a base de óxido misto contendo íons Zn e Co pode ser de grande interesse em processos fotocatalíticos, ou na construção de células fotovoltaicas dependendo da forma do crescimento e disposição do material (BEEHNOD; SODEIFIAN, 2021). O *band gap* do Mn dopado em $ZnCo_2O_4$ são próximos de 2.8 eV (QIAO et al., 2013). O *band gap* óptico do ZnO é próximo de 3.22 eV (QIAO et al., 2013). Todavia, recentemente foi observado que o *band gap* fundamental é de 1,3 eV para $ZnCo_2O_4$, muito menor do que os valores observados anteriormente (BEEHNOD; SODEIFIAN, 2021). Com esses valores de *band gap* contempla-se esses materiais como possíveis utilizações em aplicações de fotocatalise, como exemplo, fotocatalise na degradação do azul de metileno e ácido tereftálico (JANG et al., 2016. SHAFAEI; NIKAZAR; ARAMI, 2010).

Assim, os óxidos mistos podem ser utilizados em diversas áreas devido às suas propriedades. Tem-se como exemplo, na Figura 5, a representação simplificada da formação por aquecimento de óxidos de íons metálicos com forma e tamanho uniformes, a partir de um precursor, que pode ser um material lamelar.

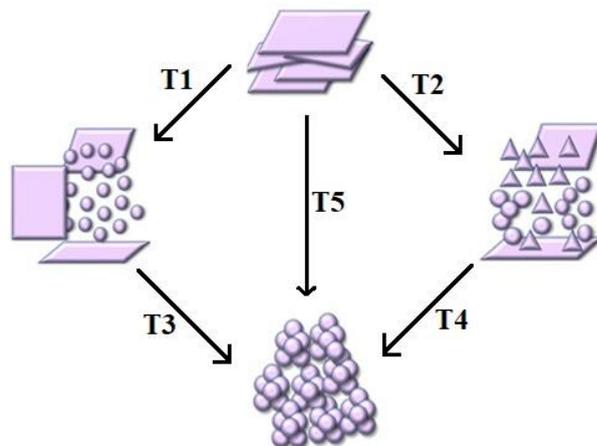


Figura 5 – Esquema de possíveis morfologias resultantes da calcinação dos carboxilatos lamelares metálicos. A granulometria controlada e produtos podem ser obtidos em estruturas intermediárias (misturas de fases) ou estruturas com formas únicas.

Fonte: Próprio Autor

Os óxidos mistos contendo os íons dos metais de Zn e Co propostos neste trabalho, podem apresentar uma condutividade do tipo p ou do tipo n, dependendo das composições e

condições do material, sendo relacionado com a dopagem do material. Semicondutores extrínsecos do tipo n: os elétrons excedentes se movem pelo material, ocorre quando o óxido é dopado introduzindo elétrons na superfície do material (BAGHERI et al., 2009). Semicondutores extrínsecos do tipo p: O excesso de cargas positivas equivale à existência de “buracos” essas lacunas permitem que os elétrons se movam no local, que propiciam a movimentação de elétrons e a condução de eletricidade (IKENOUE et al., 2014).

Nesta pesquisa, optou-se pela obtenção dos óxidos via decomposição térmica de monocarboxilatos lamelares heterometálicos contendo os íons zinco (II) e cobalto (II) como precursores, visando a obtenção de óxidos mistos desses íons metálicos, baseado no fato de que o tamanho das cadeias carbônicas deles deve ter influência na morfologia resultante, e na obtenção de propriedades físicas e químicas desses óxidos, mediante o tamanho e forma das partículas geradas, considerando também as variáveis tempo e temperatura de calcinação (JANG; SIMER; OHM, 2006).

2.1 Objetivo Geral

Obter óxidos mistos de zinco e cobalto, a partir de monocarboxilatos lamelares de metais, cujas partículas sejam de tamanho uniforme.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar monocarboxilatos lamelares heterometálicos com os íons dos metais zinco e cobalto, a partir do método da coprecipitação;
- ✓ Caracterizar os monocarboxilatos heterometálicos obtidos a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios X por pó (DRXP), infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)
- ✓ Realizar estudos da influência das variáveis temperatura e tempo na formação dos óxidos mistos, a partir da metodologia de calcinação, de forma a determinar em quais condições as partículas mais se aproximam de serem obtidas em tamanho uniforme;
- ✓ Caracterizar os óxidos mistos formados por DRXP, FTIR, MEV/EDS, absorção atômica e propriedades eletroquímicas (*band gap*, impedância eletroquímica, curva corrente voltagem);

3 Materiais e métodos

3.1 Procedimento experimental

3.1.1 Síntese de lauratos de zinco e cobalto nas proporções 2:1 (Zn:Co) e 2:1 (Co:Zn)

A síntese dos lauratos de zinco e cobalto se deu inicialmente utilizando 6,93 g ($3,46 \times 10^{-2}$ mol) do ácido láurico (Sigma-Aldrich, 98%), dissolvidos em 20 mL de metanol P.A. (Sigma-aldrich, 99,8%). Em seguida, à essa solução do ácido foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (dinâmica, 98%) de 1,38 g ($3,46 \times 10^{-2}$ mol) preparada em 50 ml de água destilada (CARVALHO;2021). Para a formação do carboxilato heterometálico de proporção 2:1 dos íons Zn(II) e Co(II), à solução do laurato de sódio formada na etapa anterior foi adicionada uma solução, em um fluxo de 30 gotas por minuto, da mistura dos sais $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,56 g ($1,15 \times 10^{-2}$ mol; Cromoline, 98% de pureza) e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 3,6 g ($5,75 \times 10^{-3}$ mol) (Cromoline, 98% pureza) preparada em 50 mL de água destilada. Após o término da adição da solução dos sais, a mistura foi mantida sob agitação constante e temperatura de 40°C. O sólido obtido foi lavado com acetona e água destilada, em separado por 3 vezes, e levado à estufa a 60°C para secagem por 24 horas. Na Figura 6 têm-se a representação da estrutura molecular do ácido láurico.



Figura 6 – representação da molécula de ácido láurico.

Fonte: Autor

Para a formação do carboxilato heterometálico 2:1 dos íons Co(II) e Zn(II) o procedimento seguiu a mesma rota citada anteriormente, no entanto, foi utilizada uma solução, também em um fluxo de 30 gotas por minutos, da mistura dos sais $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ 1,56 g ($7,75 \times 10^{-3}$ mol) (Cromoline, 98% de pureza) e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 3,60 g ($1,15 \times 10^{-2}$ mol) (Cromoline, 98% de pureza) preparada em 50 mL de água destilada. Síntese dos estearatos de zinco e cobalto nas proporções 2:1 (Zn:Co) e 2:1 (Co:Zn).

Para a síntese dos estearatos de zinco e cobalto, foram utilizados 7,42 g ($2,61 \times 10^{-2}$ mol)

do ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 95%), esse foi dissolvido em 20 mL de metanol P.A. (Sigma-Aldrich, 99,8%) sob aquecimento de 60°C. Em seguida, a essa solução do ácido foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (dinâmica, 98%) de 1,04 g ($2,61 \times 10^{-2}$ mol) preparada em 50 ml de água destilada. Para a formação do carboxilato heterometálico, à solução de estearato de sódio formada na etapa anterior foi adicionada, em fluxo de 30 gotas por minuto, sob agitação magnética constante e aquecimento a 60°C, uma solução da mistura dos sais $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,18 g ($8,70 \times 10^{-3}$ mol) (Cromoline, 98% pureza) e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,03 g ($4,35 \times 10^{-3}$ mol) (Cromoline, 98% pureza) preparada em 50 mL de água destilada. O sólido obtido foi lavado com acetona e água destilada, em separado por 3 vezes, levado à estufa a 60°C para secagem por 24h. Na Figura 7 tem-se a representação da estrutura molecular do ácido esteárico.

Para a formação do carboxilato heterometálico 2:1 dos íons Co(II) e Zn(II) foi seguido o mesmo procedimento descrito acima, no entanto, foi utilizada uma solução da mistura dos sais $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,56 g ($4,35 \times 10^{-3}$ mol; Cromoline, 98% de pureza) e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,60 g ($8,70 \times 10^{-3}$ mol)(Cromoline, 98% pureza) preparada em 50 mL de água destilada.



Figura 7– Representação da molécula de ácido esteárico.

Fonte: Autor

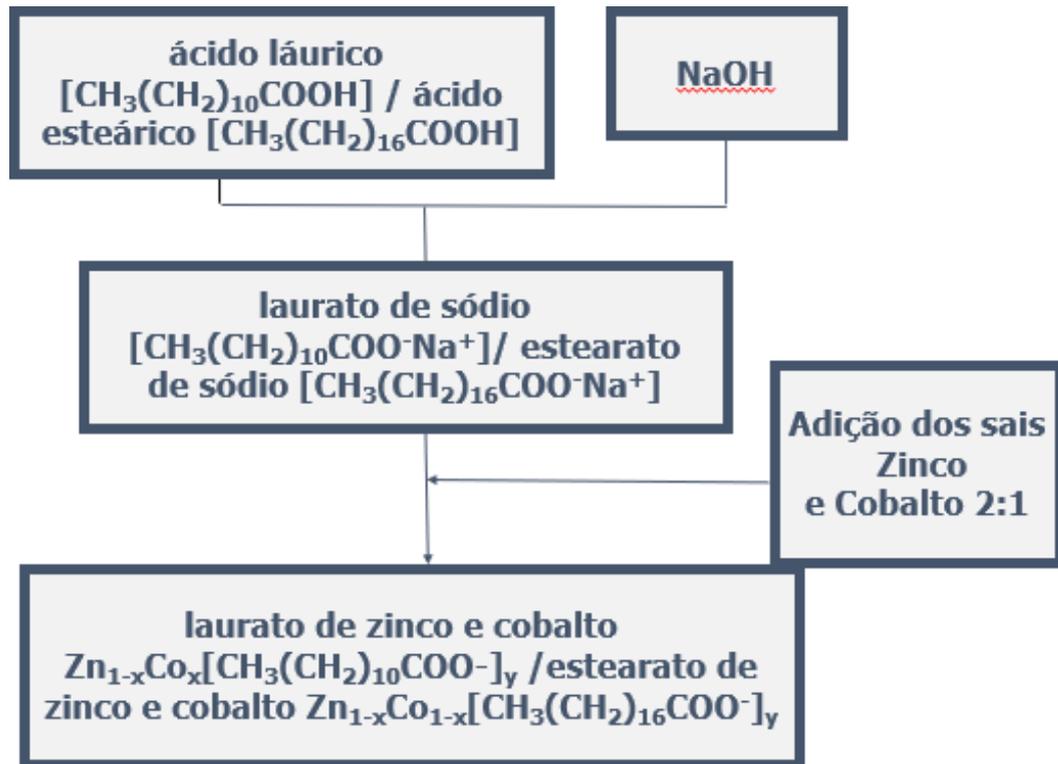


Figura 8 – Esquema das etapas da metodologia de síntese utilizada para a produção dos carboxilatos lamelares de metais desse trabalho.

Tabela 1 – Quantidade dos reagentes utilizados na síntese dos monocarboxilatos lamelares heterometálicos dos íons Zn^{2+} e Co^{2+}

Composto	Ácido g (mmol)	NaOH g (mmol)	Sal de Zn^{2+} g (mmol)	Sal de Co^{2+} g (mmol)
ZnCoL (2:1)	6,93 (3,46)	1,38 (3,46)	1,56 (1,15)	1,36 (5,75)
CoZnL (2:1)	6,93 (3,46)	1,38 (3,46)	7,8 (5,57)	0,27 (1,15)
ZnCoE (2:1)	7,42 (2,61)	1,04 (2,61)	1,18 (8,70)	1,03 (4,35)
CoZnE (2:1)	7,42 (2,61)	1,04 (2,61)	0,59 (4,35)	2,03 (8,70)

ZnCoL = laurato de zinco e cobalto; CoZnL = laurato de cobalto e zinco; ZnCoE = estearato de zinco e cobalto; CoZnE = estearato de cobalto e zinco. Fonte: Próprio Autor

3.1.2 Obtenção dos óxidos de Zinco e Cobalto

Para a obtenção dos óxidos mistos foram feitas calcinações dos monocarboxilatos sintetizados. Eles foram colocados em barcas de porcelana a fim de serem irradiados com calor em diferentes temperaturas, em um forno do tipo mufla da marca EDG F-3000 10 P.

As decomposições aos respectivos óxidos foram feitas sob diferentes temperaturas (T_2), sendo elas 400, 500, 600, 700, 800, e 900°C, e em tempos de calcinação de 180 min (3h), 420 min (7h) e 720 min (12h). Os experimentos foram feitos em triplicata tanto para os estearatos de Zn(II) e Co(II), quanto para os lauratos de Zn(II) e Co(II). Cada teste de calcinação seguiu uma rampa de aquecimento, feita inicialmente a partir da temperatura ambiente (TA) até 150°C (T_1), com taxa de aquecimento (T.a.) de 10 °C/minuto, sendo mantida nessa temperatura por 20 minutos, e na sequência o aquecimento foi retomado até a temperatura de calcinação desejada (T_2), como é demonstrado na Figura 9.

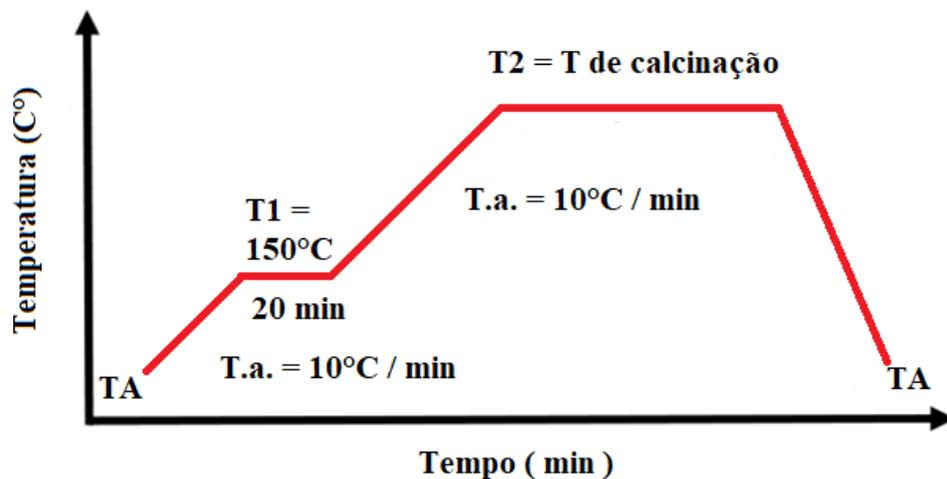


Figura 9 – Rampa de aquecimento realizada para o processo de calcinação dos mono carboxilatos lamelares.

Fonte: Próprio Autor

3.2 Caracterização

3.2.1 Difractometria de Raio X

Os compostos foram analisados por difratometria de raios X pelo método do pó, em um equipamento Malvern Panalytical X'Pert PRO, equipado com alvo de cobre de $K\alpha = 1,5404 \text{ \AA}$, na faixa de varredura de 3 até 70° de 2 (theta), com passo de 0,02° e tempo de 0,5 segundos por passo, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV. As amostras foram acomodadas de forma a não ocorrer orientação preferencial no porta amostras.

3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os compostos sintetizados foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante/ZnSe. Foram realizadas 16 varreduras por espectro.

3.2.3 MEV/EDS

As análises de morfologia dos compostos foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss EVO MA15. As amostras foram depositadas sobre fita de carbono, cujo excesso foi removido com jato de ar sintético e recobertas com ouro.

3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa Uv-Vis

As medidas de refletância difusa UV-Vis foram realizadas utilizando o espectralímetro BLACK-Comet-SR Spectrometer (que cobre uma região entre 200-1080 nm), juntamente com a fonte de radiação SL1 Tungsten Halogen Light Sources Visible & NIR que emite entre os comprimentos 350-2500nm e a fibra óptica DP400-UVVIS-SR para medidas de refletância. Após ter obtidos as medidas de refletância, os valores dessas medidas foram ajustadas para serem utilizados no gráfico de Tauc utilizando o método Kubelka-Munk. Foram comparadas transições eletrônicas em forma indireta e direta as quais são válidas para semicondutores. As amostras foram medidas no formato de pastilha para padronizar os ensaios. Para a determinação do gap óptico (E_g) dessas amostras foram calculados a partir do gráfico de Tauc dos espectros de refletância difusa por meio do método Kubelka-Munk (KM), para o qual a função KM de um filme espesso pode ser escrita como a Equação 1 (AZAB et al. 2019, TOLEDO et al. 2020):

$$F(R) \equiv \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1)$$

Em que K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento, h é a

constante de Planck, ν é a frequência e n descreve o tipo de transição eletrônica entre níveis energéticos, assim teremos $n = 1/2$ para uma transição direta permitida, $n = 2$ para uma transição indireta, enquanto $n = 3$ e $n=3/2$ descreve as transições indiretas e diretas para uma banda proibida. Para encontrar E_g o gráfico é usado onde $[h\nu F(R)]^n$ é plotado contra a energia do fóton $h\nu$, a parte da linha reta do gráfico será extrapolada e a interseção com o eixo $h\nu$ corresponde à energia da band-gap.

4 Resultados e Discussão

4.1 Síntese dos monocarboxilatos heterometálicos

Na Tabela 2 são informadas as porcentagens de rendimento das sínteses. Os rendimentos obtidos estão conforme o esperado para as sínteses feitas com o do método da coprecipitação (LISBOA, 2010).

Tabela 2 – Rendimento das reações de síntese dos monocarboxilatos.

Monocarboxilato	Sigla	Rendimento (%)
Laurato de ZnCo (2:1)	ZnCoL	89,6
Laurato de CoZn (2:1)	CoZnL	79,8
Estearato de ZnCo (2:1)	ZnCoE	72,4
Estearato de CoZn (2:1)	CoZnE	63,7

4.2 Análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com reflectância atenuada por transformada de Fourier (FTIR)

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho, tanto dos precursores, quanto dos óxidos produzidos por decomposição térmica daqueles. Os precursores laurato de zinco e cobalto (ZnCoL) e estearato de zinco e cobalto (ZnCoE) também serão abordados, mesmo não tendo sido utilizados para os testes de decomposição térmica, conforme já explicado anteriormente no tópico de análise de difração de raios X.

Para os precursores, algumas bandas vibracionais características foram observadas e terão maior destaque na análise e discussão. São elas: bandas de progressão que são consideradas como marca digital dos carboxilatos e se encontram na região de 1150 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} e são dependentes do tamanho e da conformação da cadeia (DA SILVA LISBOA;2012, CARVALHO;2021). A semelhança entre as bandas de progressão é um indicativo da conformação *all-trans* da cadeia carbônica. Bandas de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato, em que a diferença fornece informações sobre o modo de coordenação dele aos centros de íons metálicos. Os demais modos vibracionais também serão apresentados, no entanto, de forma descritiva.

4.2.1 Análise do precursor laurato de ZnCo (2:1)

A Figura 10 apresenta o espectro na região do infravermelho do laurato de ZnCo (2:1). Nela observa-se em 1536 e 1396 cm^{-1} os estiramentos assimétricos e simétrico da ligação COO^- , em que são estiramentos importantes e que fornecem a informação do modo de coordenação do carboxilato ao centro metálico. A diferença de frequência $\Delta\nu$ foi igual a 140 cm^{-1} , podendo assim ser uma característica da coordenação em forma de ponte bidentada. Observa-se também as bandas de progressão (bp) na região do espectro entre 1320 cm^{-1} e 1195 cm^{-1} , indicando que as cadeias carbônicas estão em conformação do tipo *all-trans*. Também estão presentes as bandas referentes à deformação angular assimétrica no plano $\rho(\text{CH}_2)$ em 723 cm^{-1} , que corroboram a conformação *all-trans*, e as bandas de estiramentos assimétricos de CH_2 e CH_3 , presentes em 2916 e 2849 cm^{-1} , respectivamente. Não foi observado o estiramento da ligação C=O , indicando que não há ácido residual proveniente da síntese do carboxilato. Também não foram identificadas bandas relacionadas à νOH , o que pode indicar a obtenção de um composto anidro.

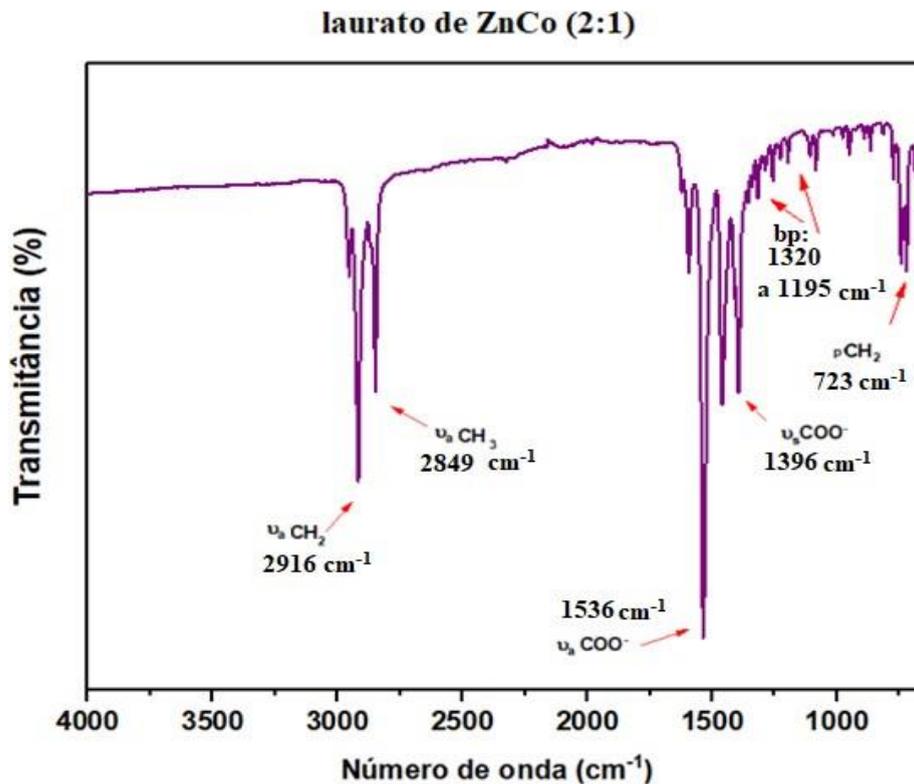


Figura 10 – Espectro na região do infravermelho do laurato de ZnCo (2:1).

4.2.2 Análise do Laurato de CoZn(2:1)

A Figura 11 apresenta o espectro na região do infravermelho do laurato de CoZn (2:1). Nela, observa-se as bandas de estiramentos assimétrico CH₂ e CH₃ com os valores de 2850 cm⁻¹ e 2917 cm⁻¹. Há a presença das bandas de progressão (bp) na região de 1319 à 1088 cm⁻¹, que indica a conformação *all-trans* das cadeias carbônicas, e também estão presentes as bandas de deformação angular assimétrica no plano ρ (CH₂) em 722 cm⁻¹, que são referência para essa conformação. Na região de 1530 cm⁻¹ e 1395 cm⁻¹ têm-se os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo ligação COO⁻, fornecendo a informação do modo de coordenação deste ao centro metálico, que nesse caso, fazendo a diferença dos estiramentos $\Delta\nu$ têm-se o valor de 135 cm⁻¹, que é característica de coordenação em forma de ponte bidentada para monocarboxilatos. Na região de 1741 cm⁻¹ foi observado estiramento da ligação de carbonila C=O, o que indica a presença de ácido láurico residual, isso pode ter ocorrido pela lavagem, filtragem e secagem não terem sido efetivas por completo.

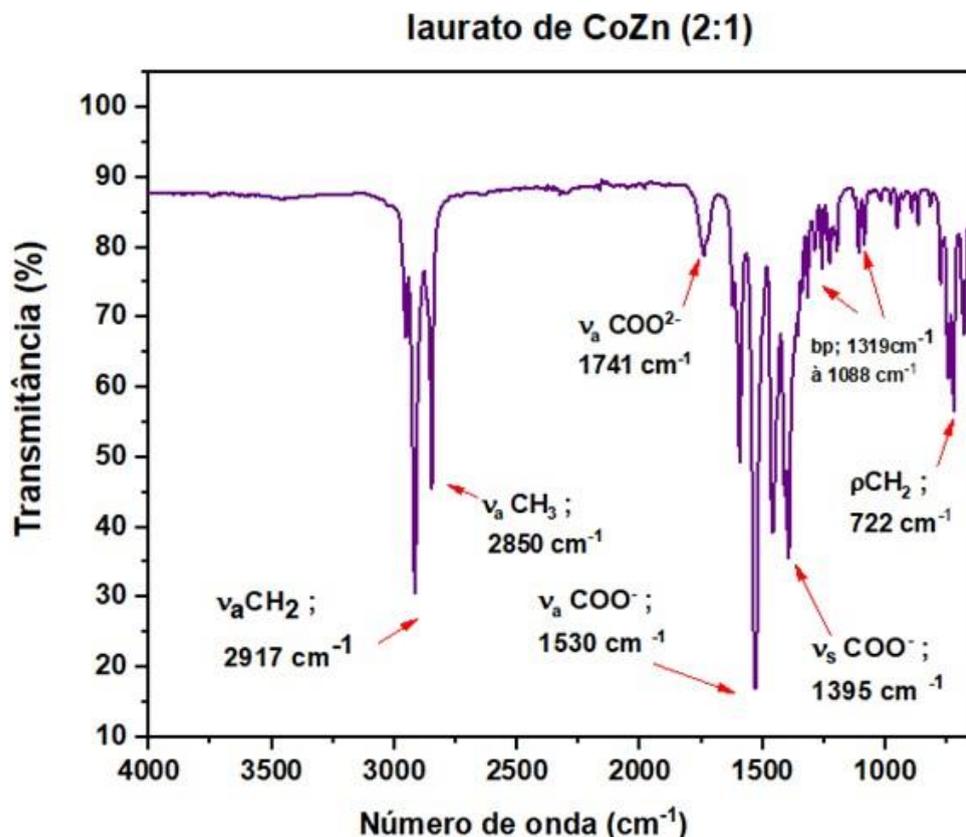


Figura 11 – Espectro na região do infravermelho do laurato de CoZn(2:1)

A Tabela 3 apresenta as principais bandas observadas para os lauratos de ZnCo (2:1) e CoZn (2:1). Pode se concluir que ambos apresentam as características de monocarboxilatos, e com o auxílio dos dados de difração de raios X determinou-se que eles foram obtidos em estrutura lamelar, cujas lamelas são formadas a partir da coordenação dos grupos carboxilatos em forma de coordenação bi-metálica entre os centros de íons metálicos e com as cadeias carbônicas em conformação *all-trans*.

Tabela 3 – Resultado das principais bandas encontradas na região do infravermelho

laurato de ZnCo	$\nu_{\alpha} \text{CH}_2$	$\nu_{\alpha} \text{CH}_3$	$\nu \text{C=O}$	$\nu_{\alpha} \text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	$\Delta\nu$	b.p	$\sigma (\text{CH}_2)$
ZnCo (2:1)	2916 cm^{-1}	2849 cm^{-1}	----	1536 cm^{-1}	1396 cm^{-1}	140 cm^{-1}	1320 /1195 cm^{-1}	723 cm^{-1}
CoZn (2:1)	2917 cm^{-1}	2850 cm^{-1}	1741 cm^{-1}	1530 cm^{-1}	1395 cm^{-1}	135 cm^{-1}	1319q/ 1088 cm^{-1}	722 cm^{-1}

4.2.3 Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após a decomposição térmica do precursor laurato de CoZn (2:1) por um período de 7h

De acordo com a decomposição térmica do laurato de CoZn (2:1), observa-se no espectro da Figura 30, que, ambas calcinações em 700°C e 900°C há a presença de uma banda na região de 1750 cm^{-1} , atribuída à presença de carbonila (C=O). Outro fato é que as bandas de progressão na região de 1250 cm^{-1} desapareceram, ou seja, não os novos materiais não possuem conformação tipo *all-trans* podendo inferir que não há mais cadeias orgânicas e tendo assim uma conformação para óxidos mistos.

A partir desses dados pode se concluir que apesar do composto precursor não estar presente, ainda existem bandas que podem ser componentes contaminantes que seria a presença de material orgânico residual ou mesmo de carbonatos.

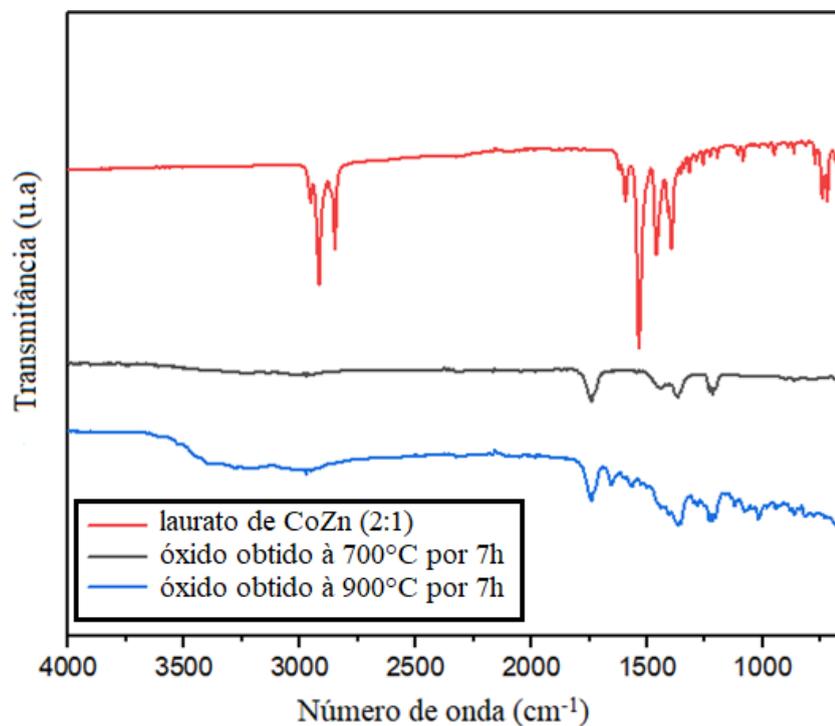


Figura 12 – Espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn(2:1) por 7h nas temperaturas de 700°C e 900°C.

4.2.4 Análise de Infravermelho dos óxidos obtidos após a decomposição térmica do precursor laurato de CoZn (2:1) por um período de 12h

Observa-se no espectro da Figura 13 que ocorreu a decomposição térmica do laurato de CoZn (2:1) ao longo de 12h de calcinação. Observou-se que nos dois casos há a presença de uma banda na região de 1750 cm^{-1} que pode ser referente à presença de carbonila (C=O). As bandas de progressão na região de 1250 cm^{-1} desapareceram, possibilitando afirmar que não há mais as cadeias carbônicas em conformação do tipo *all-trans* podendo também relacionar as decomposições térmicas com diferentes horários pelo fato da diferença de intensidade dos picos. Há a presença de uma banda alargada na região de 3250 cm^{-1} , o que pode caracterizar a presença de bandas de estiramento de grupo OH de moléculas de água.

A partir desses dados pode se concluir que apesar do composto precursor não estar presente, ainda existem bandas que podem caracterizar a presença de material orgânico residual ou mesmo de carbonatos, isso pode ter ocorrido por conta da dispersão incorreta do sólido sob a barca de porcelana antes de levar para a mufla, fazendo com que o sólido no centro do material não sofresse total decomposição. Por não terem sido detectados nas análises de difração de raios X, infere-se que esses componentes se apresentam como contaminantes superficiais no óxidos formados.

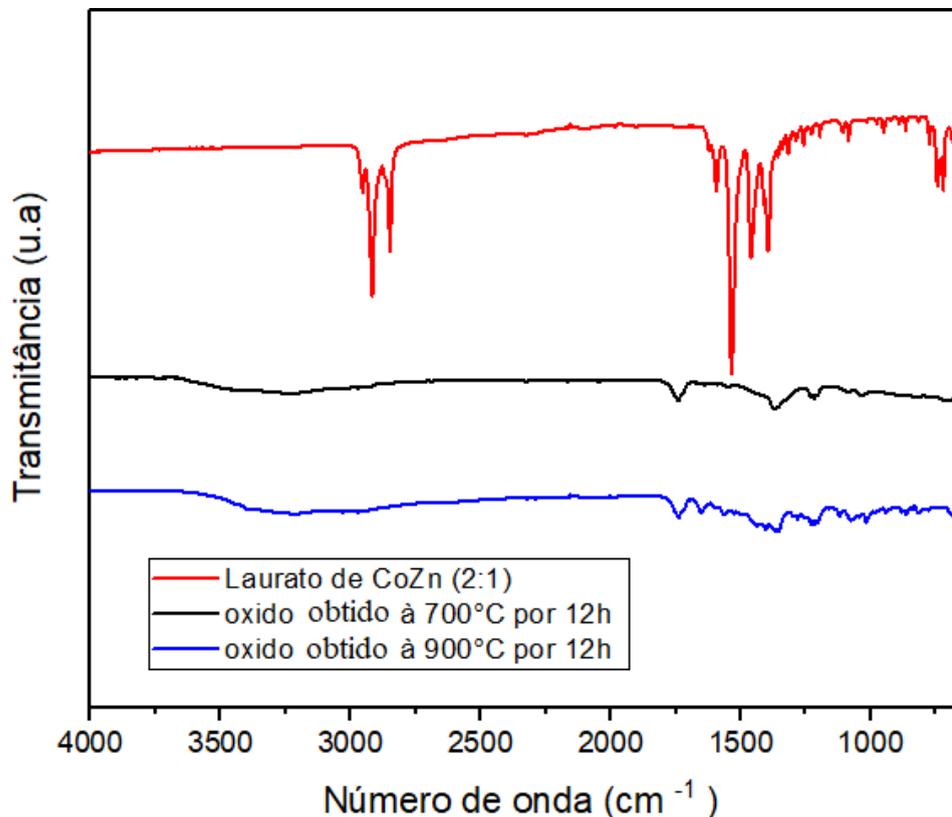


Figura 13 – Espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn(2:1) por 12h

4.2.5 Análise de Infravermelho dos óxidos obtidos após a decomposição térmica do precursor laurato de CoZn (2:1) por um período de 6h

A Figura 14 apresenta o espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn (2:1) por 6h em temperaturas menores que 700°C. Percebe-se, para temperaturas de 400°C e 600°C ocorre na região de 1750 cm⁻¹ a presença de uma banda intensa que pode ser atribuída à carbonila. As bandas de progressão na região de 1250 cm⁻¹ não estão presentes, porém há picos intensos de duas bandas em 1250 e 1500 cm⁻¹ para 400°C e 600°C, podendo assim, inferir que as cadeias carbônicas não estavam totalmente decompostas, podendo ser atribuídas a estiramentos CH de grupos CH₂. Na região de 3000 cm⁻¹, há a presença de estiramento CH de CH₂ e CH₃, confirmando a existência de material orgânico nos óxidos formados.

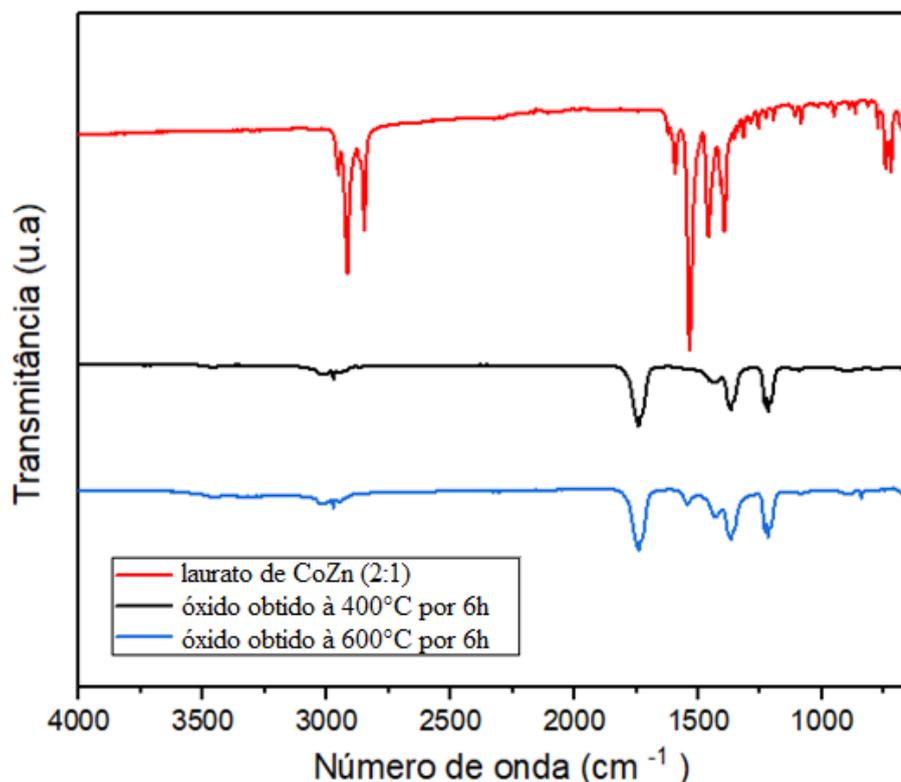


Figura 14 – Espectro na região do infravermelho após a decomposição do laurato de CoZn(2:1) por 6h

4.2.6 Análise do estearato de ZnCoE (2:1)

A Figura 15 apresenta o espectro na região do infravermelho do estearato de ZnCo (2:1). Para o carboxilato heterometálico de Zinco e Cobalto em proporção 2:1, observou-se bandas em 2917 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} , que são referentes ao estiramento assimétrico de CH_3 e CH_2 , respectivamente. Há uma banda referente à carbonila em 1703 cm^{-1} . Os estiramentos, assimétrico e simétrico, do grupos COO^- estão, respectivamente, em 1534 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} . O valor obtido de $\Delta\nu$ foi de 137 cm^{-1} , sendo assim, está no intervalo para ponte bidentada entre 200 e 130 cm^{-1} . As bandas de progressão nesse espectro estão na região entre 1303 cm^{-1} e 1187 cm^{-1} indicando que as cadeias carbônicas estão na conformação *all-trans*. Também está presente em 721 cm^{-1} as bandas referentes à deformação angular assimétrica no plano para $\rho(\text{CH}_2)$. Esse resultado confirma a obtenção de um monocarboxilato, e com os dados de difração de raios-X, concluiu-se que o monocarboxilato lamelar foi formado.

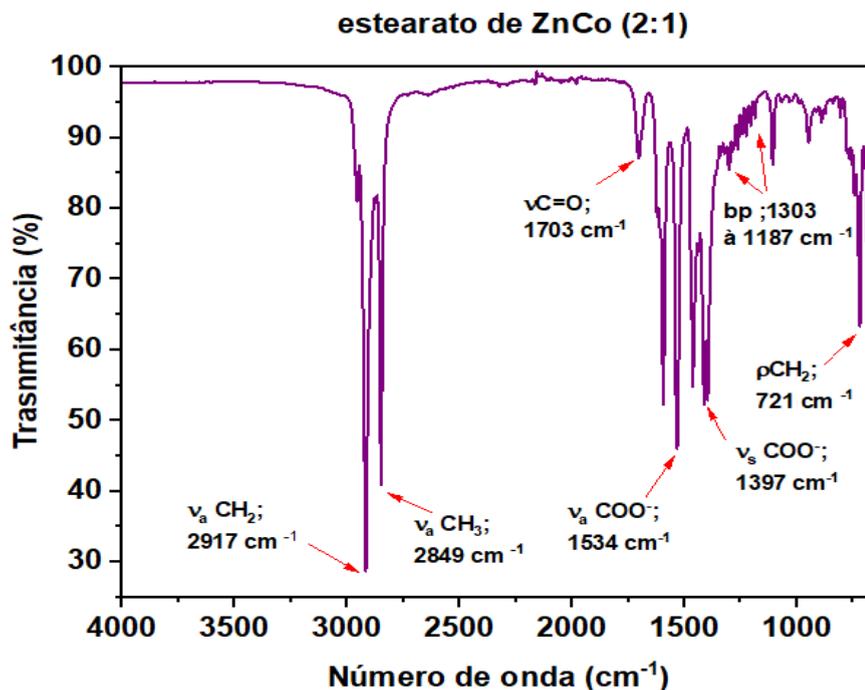


Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do estearato de ZnCo (2:1)

4.2.6 Análise do estearato de CoZnE (2:1)

A Figura 16 apresenta o espectro na região do infravermelho para o estearato de CoZn (2:1), observa-se em 1533 e 1397 cm^{-1} os estiramentos assimétricos e simétricos das ligações

presentes no grupo COO^{-1} , o que indica o modo de coordenação do carboxilato ao centro metálico. A diferença da frequência ($\Delta\nu$) teve o valor de 136 cm^{-1} , característico de coordenação em forma de ponte bidentada para o monocarboxilato sintetizado. Observam-se as bandas de progressão na região do espectro entre 1228 cm^{-1} e 1262 cm^{-1} , indicando conformação do tipo *all-trans*, há também a banda referente à deformação angular assimétrica no plano para (CH_2) na região 722 cm^{-1} , corroborando com a conformação *all-trans*, e há também as bandas de estiramentos assimétricos para CH_2 e CH_3 , presentes entre 2848 e 2916 cm^{-1} . Foi observado estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ na região de 1741 cm^{-1} .

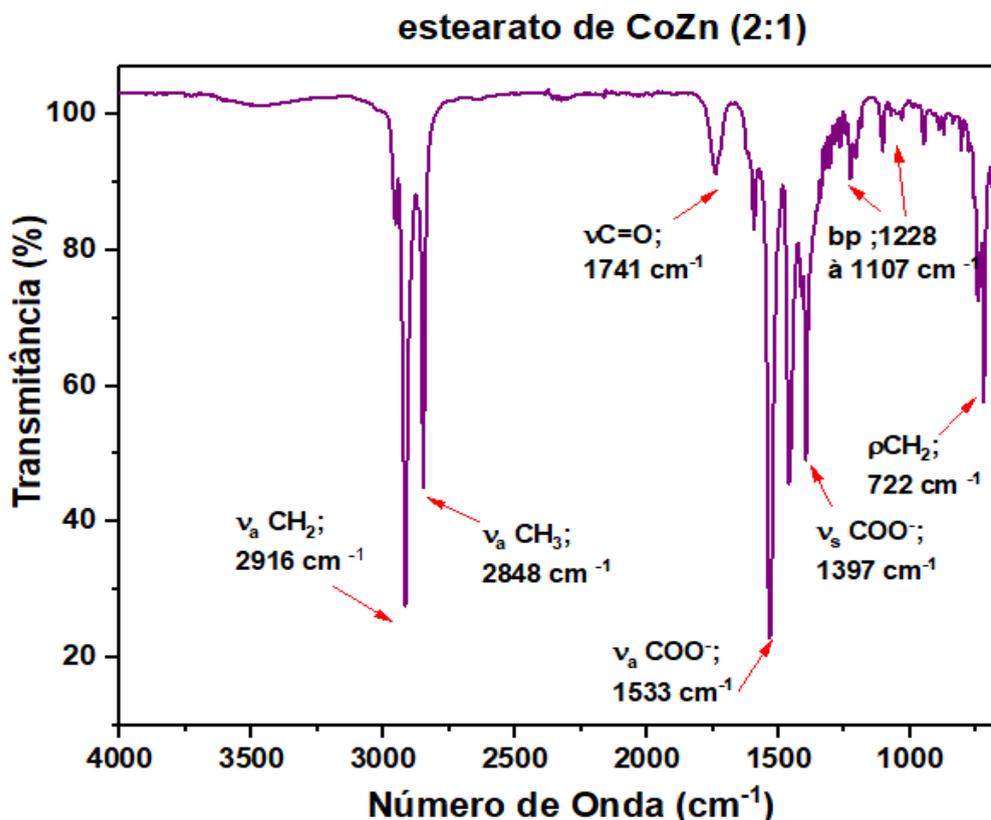


Figura 16 – Espectro na região do infravermelho do estearato de CoZn (2:1)

Na Tabela 8 estão dispostos os valores das principais bandas referentes aos estearatos de zinco e cobalto, ZnCoE e CoZnE, em suas respectivas proporções. Ao comparar com outros carboxilatos sintetizados semelhantes, percebe-se que as principais bandas foram obtidas (LISBOA et al., 2010). Esses resultados, aliados aos obtidos por difração de raios-X confirmam a obtenção de monocarboxilatos lamelares.

Estearato de ZnCo	$\nu\alpha$ CH ₂	$\nu\alpha$ CH ₃	ν C=O	$\nu\alpha$ COO-	ν sCOO-	$\Delta\nu$	b,p	σ (CH ₂)
ZnCo (2:1)	2917 cm ⁻¹	2849 cm ⁻¹	1703 cm ⁻¹	1534 cm ⁻¹	1397 cm ⁻¹	137 cm ⁻¹	1303 /1187 cm ⁻¹	723 cm ⁻¹
CoZn (2:1)	2916 cm ⁻¹	2848 cm ⁻¹	1741 cm ⁻¹	1533 cm ⁻¹	1397 cm ⁻¹	136 cm ⁻¹	1228 / 1107cm ⁻¹	722 cm ⁻¹

Tabela 4 – Tabela indicativa das principais bandas de estearato de ZnCo(2:1) e CoZn (2:1)

4.2.7 Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após decomposição térmica do CoZnE (2:1) por período de 12h

Ao observar o espectro da Figura 17, nota-se que, a decomposição térmica do estearato de CoZn (2:1) ao longo de 12h e gerou no produto uma banda de carbonila em 1750 cm⁻¹ em todos os espectros, as diferentes temperaturas de calcinação. As bandas de progressão na região próxima a 1250 cm⁻¹ não estão mais presentes, podendo assim afirmar, que não há mais a conformação do tipo *all-trans* no material orgânico remanescente. Foi observada uma banda alargada na região de 3250 cm⁻¹ podendo afirmar assim que há presença de água nos óxidos formados. Esses dados estão em concordância aos de difração de raios-X e apesar da presença de material orgânico residual, confirmam a decomposição do precursor CoZnE (2:1).

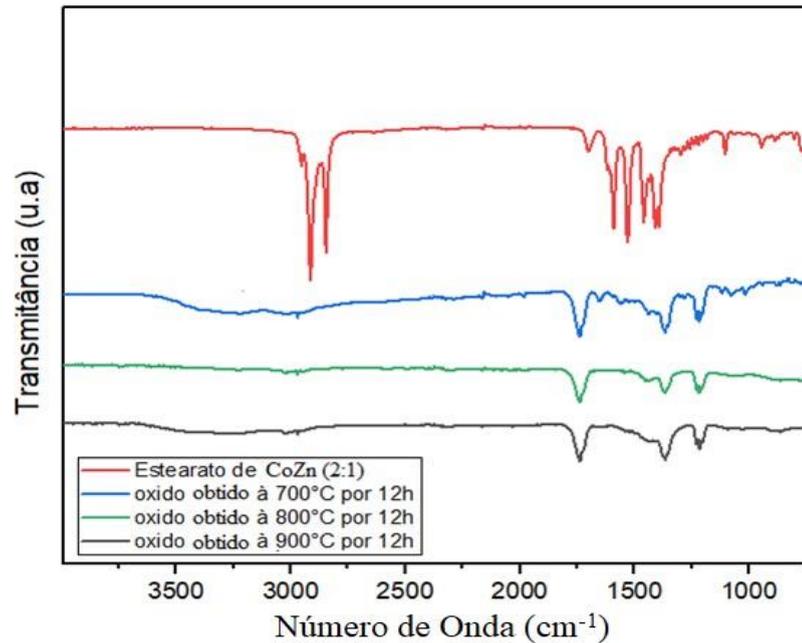


Figura 17 – Espectro na região do infravermelho para a decomposição do estearato de CoZn (2:1) em diferentes temperaturas (700°C, 800°C e 900°C) ao longo de 12h

4.2.8 Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após decomposição térmica do CoZnE(2:1)

Ao observar a Figura 18, nota-se que, o óxido obtido à 900°C possui um número maior de bandas na região de 1130 cm^{-1} à 1280 cm^{-1} diferente do que foi observado para as decomposições em 12h, isso pode ter ocorrido devido ao menor tempo de decomposição térmica ter uma estrutura mais próxima do óxido. Em ambos produtos de calcinação há a presença da banda de carbonila em 1750 cm^{-1} . As bandas de progressão na região de 1250 cm^{-1} não estão mais presentes nos materiais obtidos, evidenciando que a calcinação decompôs o precursor pela desestruturação da conformação *all-trans*.

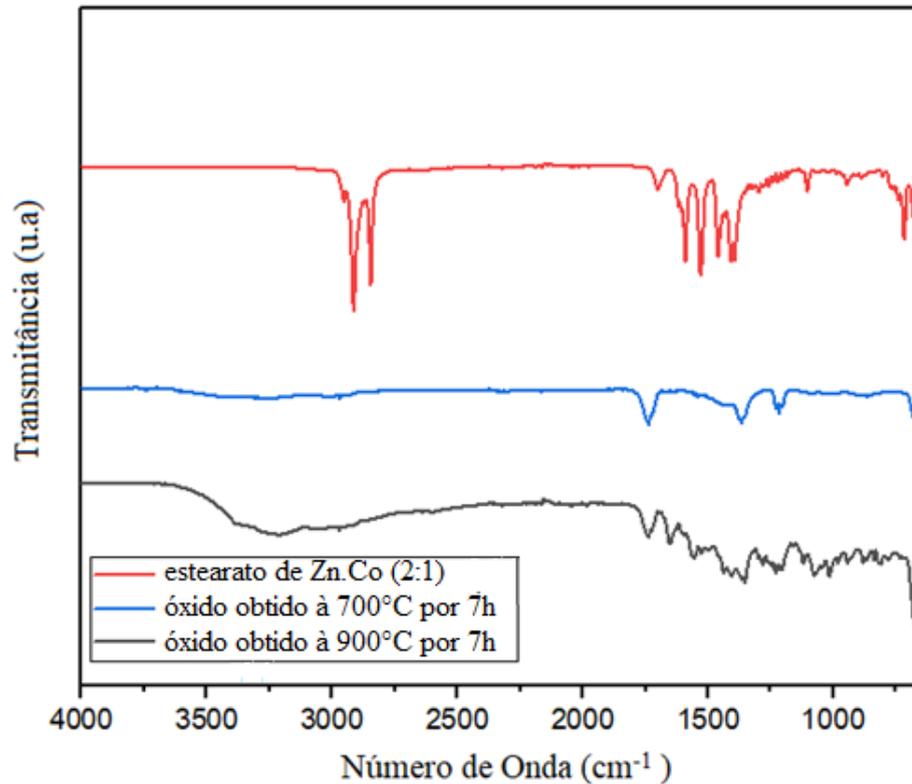


Figura 18 – Imagem do FTIR para a decomposição do estearato de CoZn (2:1) ao longo de 7h

4.2.9 Análise de infravermelho dos óxidos obtidos após decomposição térmica do CoZnE (2:1) por um período de 6h

Ao observar o espectro na Figura 19, ambos os óxidos obtidos, não mais apresentaram as bandas de progressão na região de 1180 à 1280 cm^{-1} , o que inferiu a decomposição do precursor, mas a presença de banda de carbonila na região de 1750 cm^{-1} e das bandas de estiramento CH em aproximadamente 3000 cm^{-1} , sugere a presença de material orgânico no produto das decomposições térmicas do estearato CoZnE (2:1).

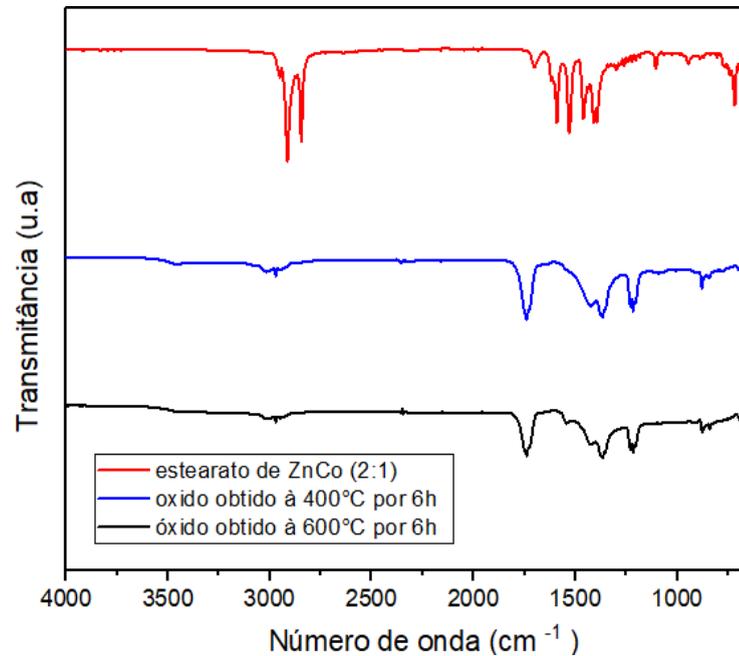


Figura 19 – Imagem do FTIR para a decomposição do estearato de CoZn (2:1) ao longo de 6h

De modo geral, as análises por infravermelho corroboraram a formação dos precursores, laurato e estearato de Zn e Co, Co e Zn, forneceram informações sobre como os grupos funcionais formam as lamelas, e que todas as decomposições formaram os óxidos, mas que ficou material orgânico remanescente após as calcinações em todas as temperaturas, sendo que em temperaturas abaixo de 700°C e tempos inferiores a 7 horas de calcinação, isso foi mais evidente.

4.3 Resultados das análises de difração de raios-X

Para facilitar a apresentação dos resultados, primeiramente, serão apresentados e comparados os difratogramas de raios X, pelo método do pó, obtidos das sínteses dos monocarboxilatos de Zn(II) e Co(II), em seguida os difratogramas para os materiais obtidos após as decomposições térmicas dos respectivos monocarboxilatos precursores.

Os dados de difração para os monocarboxilatos sintetizados mostraram que os compostos apresentam estrutura lamelar, pois estão presentes os picos de ordem basal entre 3 e 20° (2θ) referentes aos planos basais originados após o processo de empilhamento das lamelas.

4.3.1 Difração de raios X para os Estearatos de Zinco e Cobalto

Na Figura 20 é apresentada a comparação dos difratogramas de raios X para as amostras de estearato de proporção Zn:Co igual a 2:1 (ZnCo (2:1)) e Co:Zn em proporção 2:1 (CoZn (2:1)), observa-se que as características esperadas para os carboxilatos estão presentes na região de 3 à 15° de 2θ , pois nela estão presentes o picos referentes aos planos de ordem basal, isto é verificado por eles terem distâncias equivalentes entre um pico e outro nessa região, o que confere característica de um material lamelar(WINIARSKI et al., 2018). Na região entre 20 e 30° de 2θ , estão os picos referentes aos planos presentes nas direções não paralelas ao plano basal, os quais contém as lamelas, e que conferem a qualidade de empilhamento e cristalinidade dos carboxilatos(CARVALHO;2021).

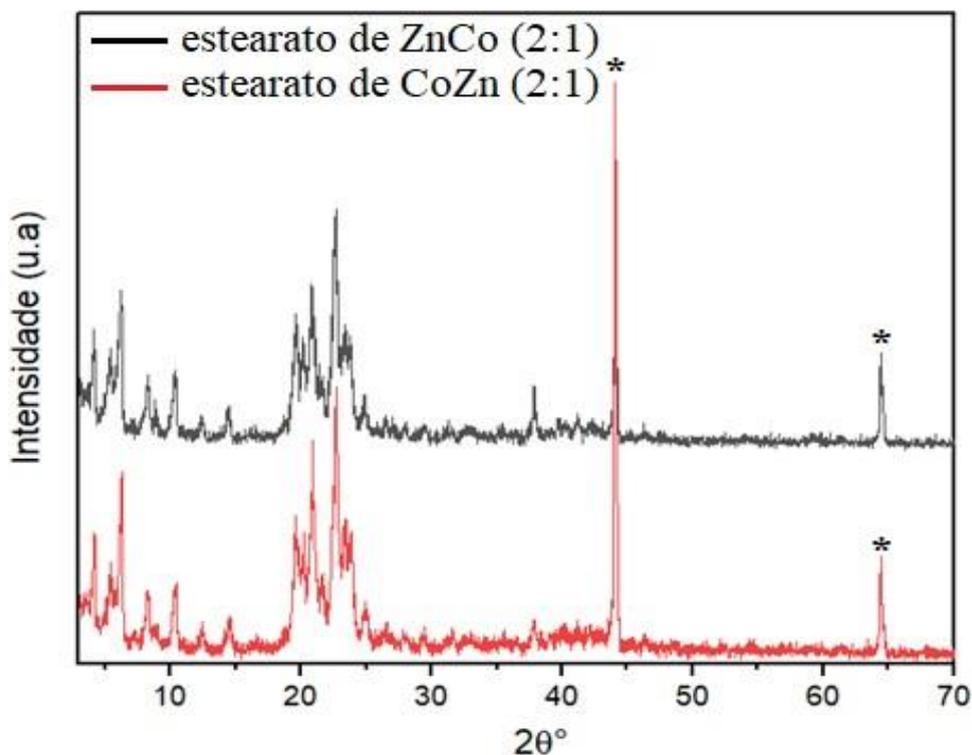


Figura 20 – Difratograma de raios X em pó das sínteses dos Estearatos de Zinco e Cobalto (2:1) e (1:2).

Os picos observados em 45° e 65° de 2θ são referentes à uma fase de CoO, e o pico próximo a 39° é referente ao Co_3O_4 , o que confere a origem de presença do óxido de cobalto na amostra (CARVALHO;2021). O espaçamento interplanar (basal) obtido para o ZnCoE (2:1) foi de 42,23 Å, calculado a partir do pico de ordem $n = 3$. Esse valor apresentado está referente a estrutura lamelar formada por bicamadas orgânicas observadas para outros monocarboxilatos em estrutura lamelar (ver Figura 2).

Os valores próximos obtidos para a distância basal e o perfil de difração similar de cada amostra indicam que a variação na razão molar entre Zn(II) e Co(II) utilizada para as sínteses não interferiu na formação dos monocarboxilatos heterometálicos desses íons, gerando um mesmo composto. Dessa forma, o estudo da decomposição térmica do estearato foi realizada com a amostra CoZnE (2:1), visto que foi a que apresentou uma fase contaminante de CoO mais proeminente.

4.3.2 Difração de raios-X para os Lauratos de Zinco e Cobalto

Na Figura 21 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras dos lauratos de zinco e cobalto nas proporções de 2:1 (Zn:Co). ZnCoL (2:1) e CoZnL (2:1). Observa-se que as características de monocarboxilato lamelar estão presentes na região de 3 à 15° de 2 θ , devido à presença dos picos de ordem basal. Estes são referentes aos planos basais. Na região entre 20 e 25° de 2 θ , a qual fornece informações a respeito da organização do empilhamento, estão presentes o picos dos planos intralamelares.

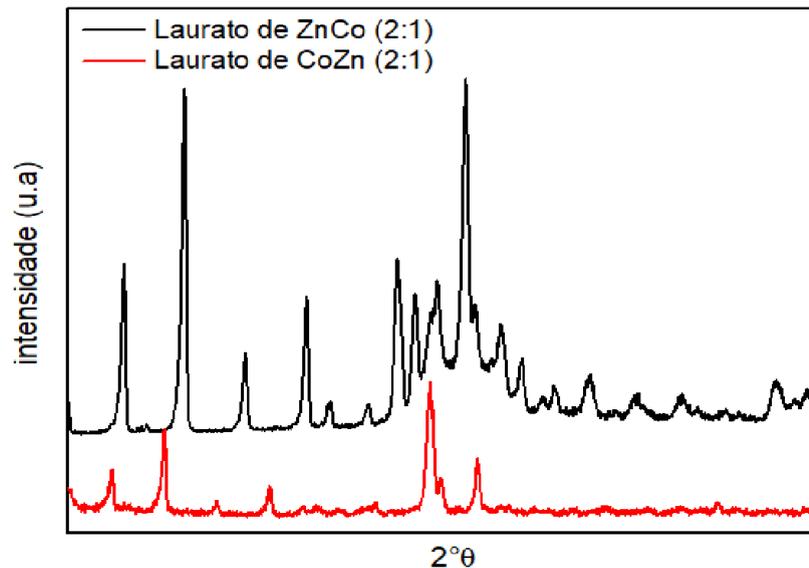


Figura 21 – Difratograma de raios X obtidos para os lauratos de zinco e cobalto.

A distância basal obtida para o ZnCoL (2:1) foi de 34,16 Å, calculado a partir do pico de ordem $n = 4$, a distância basal obtida para o CoZnL (2:1) foi de 33,57 Å. O difratograma para a amostra CoZnL (2:1) apresenta apenas uma fase na região dos picos de distância basal (entre 3 e 15° de 2 θ), indicando que não há mistura de laurato de zinco e de cobalto, ou outra fase não identificada. Segundo a literatura, o laurato de cobalto possui cerca de 33,90 Å de distância

basal (LISBOA, 2010). Dessa maneira, comparando os valores obtidos entre os compostos sintetizados nessa pesquisa, os quais possuem centros metálicos distintos contendo zinco(II) e cobalto(II), e o laurato de cobalto relatado em literatura, observa-se que os compostos não são iguais.

Os difratogramas também foram comparados com os resultados do difratograma da estrutura de laurato de zinco, sendo que este possui um valor de distância basal de aproximadamente 29,44 Å (LISBOA, 2010). Dessa forma, o laurato CoZnL (2:1) foi possível de ser identificado.

4.3.3 Difração de raios X dos óxidos de zinco e cobalto obtidos a partir do estearato de CoZn (2:1)

Precursor calcinado por 7 horas

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas obtidos a partir das amostras da decomposição térmica do estearato cobalto e zinco 2:1 (CoZnE (2:1)), no tempo de calcinação de 7 horas, nas temperaturas de 700°, 800° e 900°C. Ao longo da calcinação foram obtidos materiais que apresentaram picos de difração correspondentes à formação do óxido de zinco. Os picos na região de 31°, 34°, 36° e 48° de 2θ são referentes aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), característicos da wurtzita, que é uma fase do óxido de zinco (YU et al., 2015; JANG et al., 2016; QIAO et al., 2013). Além de estarem presentes os picos em 45° e 65° referentes à presença de CoO. Apenas em menores temperaturas foi observado um pico intenso em 39° que é referente ao Co_3O_4 (WINIARSKI et al., 2018).

No difratograma apresentado na Figura 12, observou-se também a ausência dos picos referentes ao precursor de monocarboxilato, que eram visualizados de 3° até 40°, demonstrando que o material foi decomposto totalmente aos óxidos.

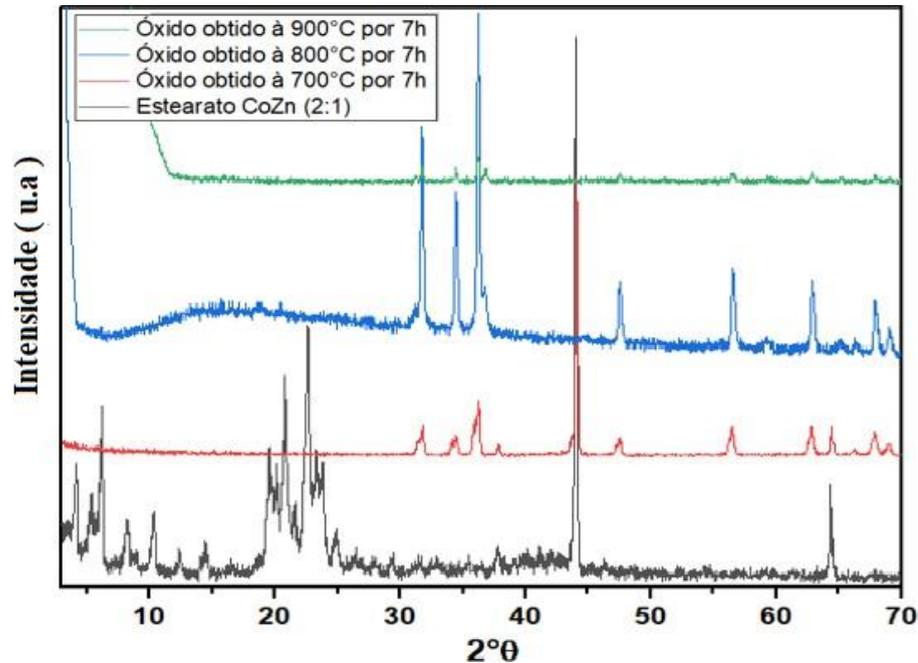


Figura 22 – Difratoograma de raios-X em pó para decomposição térmica do estearato de Zinco e cobalto por 7h

Precursor calcinado por 12 horas

Na Figura 23 são apresentados os dados de difração obtidos para a decomposição térmica realizada em um intervalo de tempo de 12 horas, observa-se a ausência de picos referentes ao monocarboxilato precursor, após a calcinação. Ao longo da calcinação foram obtidos materiais que apresentaram picos de difração correspondentes à formação de óxidos de zinco e de cobalto. Observou-se picos intensos e característicos de ZnO na região de 31°, 34,36° e 48° de 2θ (YU et al., 2015). Pode-se observar também que há um pico intenso na região de 45° que pode ser atribuído à presença de óxido de cobalto, o que pode ter sido ocasionado pela alteração do local de adição do íon. Apenas em 700°C houve pico intenso em 39° referente a uma fase de Co_3O_4 (JANG et al., 2016; QIAO et al., 2013).

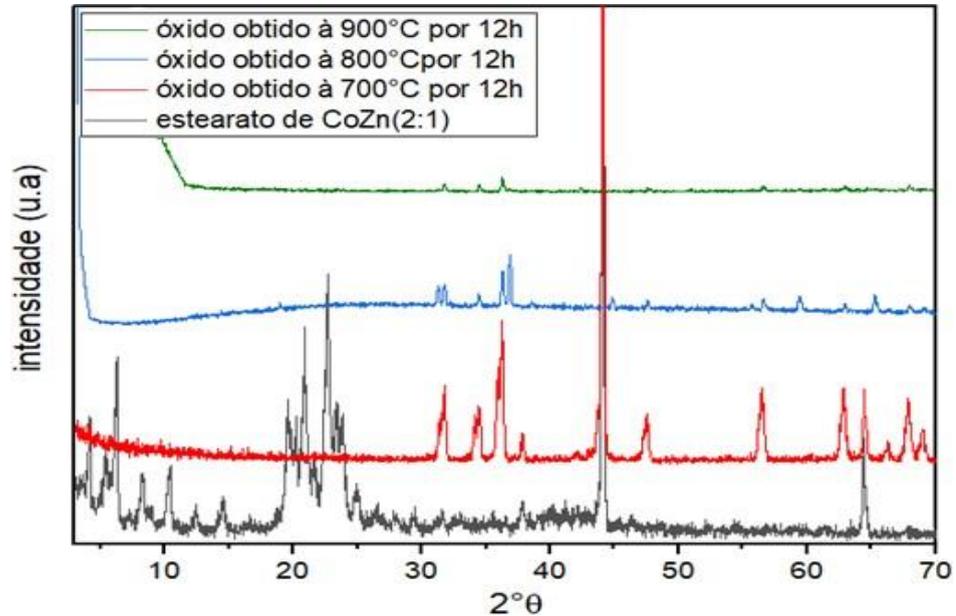


Figura 23 – Difratoograma de raios-X em pó para decomposição térmica do estearato de Zinco e cobalto por 12h

Precursor calcinado por 1 hora

Observa-se na Figura 24 que quando o carboxilato é decomposto ao longo de 1h, em temperaturas de 400, 500 ou 600°C, há uma presença de picos na região de 3 à 15°, podendo assim inferir que há uma mistura de materiais, sendo o óxido de zinco um dos produtos formados, como visto a partir dos picos entre 30 e 40° de 2θ , e a presença de hidroxissal duplo de zinco e cobalto como outra fase presente, a partir da temperatura de 500°C (Ramesh et al 2015). Na temperatura de 400°C ainda é observada a presença do composto precursor CoZnE (2:1).

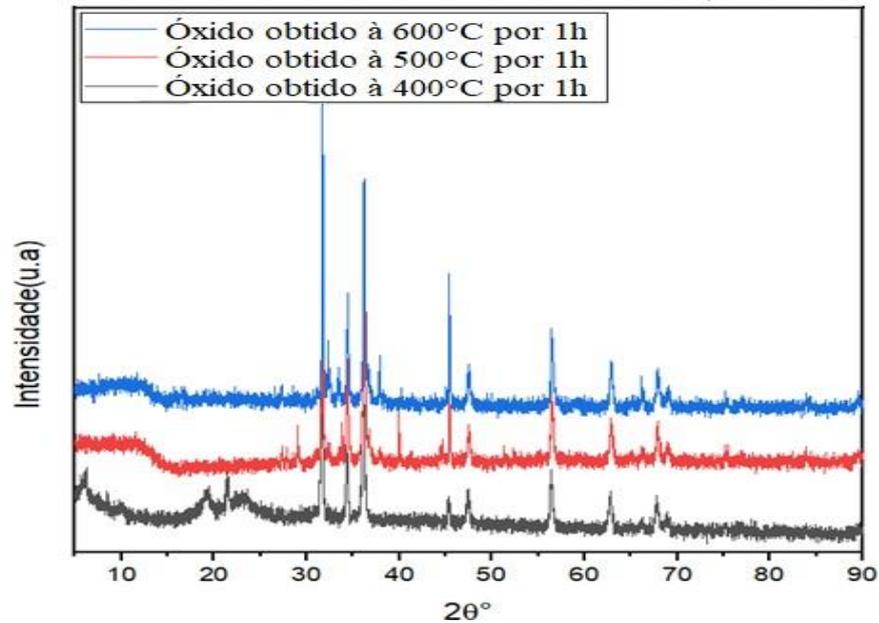


Figura 24 – Difratoograma de raios-X em pó para decomposição térmica do estearato de Zinco e cobalto por 1h

Precursor calcinado por 3 horas

Na Figura 25, tem-se que as características do estearato não desaparecem por completo, os picos característicos de carboxilato na região de 2θ entre 5° e 15° ainda estão presentes, podendo assim inferir que há uma mistura de materiais tanto do óxido quanto de hidroxissal duplo lamelar de ZnCo. Nota-se nesse caso, que os picos não estão bem definidos nessas condições, porém alguns podem ser observados. Os picos das regiões de 2θ em 30° , 35° , 40° e 48° são referentes ao óxido de zinco e os picos referentes ao óxido de cobalto estão presentes em 45° e 48° de 2θ (QIAO et al., 2013). Aparecem também picos referentes ao óxido de zinco em $2\theta = 65^\circ$ e 70° .

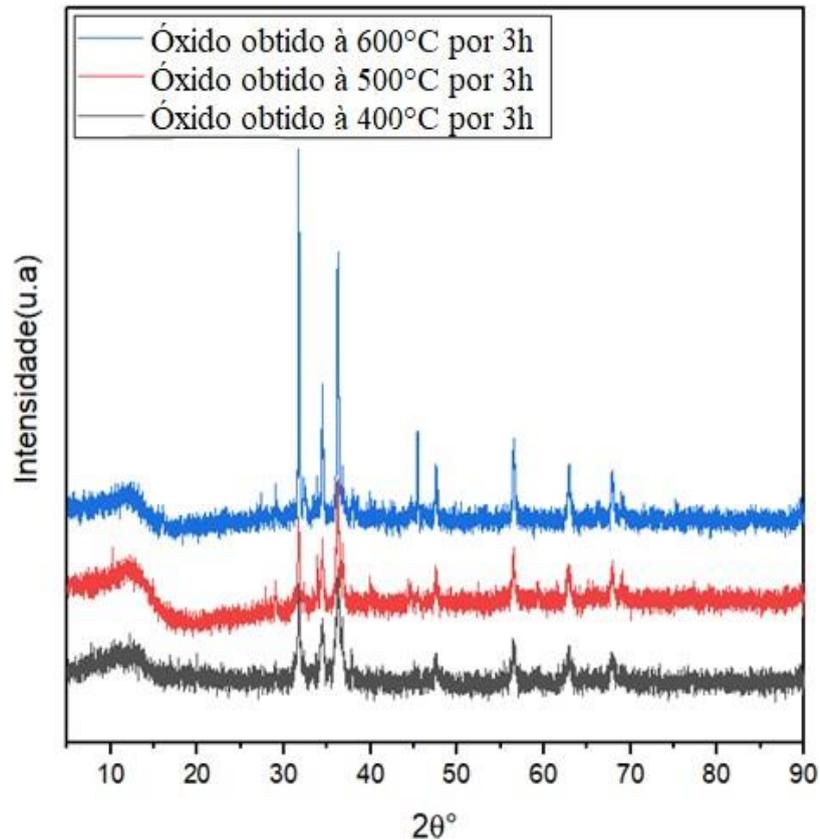


Figura 25 – Difratoograma de raios-X em pó para decomposição térmica do estearato de zinco e cobalto por 3h

4.3.4 Difração de raios X dos óxidos de zinco e cobalto obtidos a partir do laurato de CoZnL (2:1)

Precursor calcinado por 12 horas

Na Figura 26, observam-se os dados de difração obtidos para a decomposição térmica realizada por um intervalo tempo de 12 horas. De certa forma, para o laurato CoZnL (2:1) depois da decomposição térmica à 700 e 800°C verificou-se a presença de um pico intenso na região em $2\theta = 15^\circ$, o qual pode ser a presença de ZnO .(JANG et al ., 2016; QIAO et al ., 2013; WINIARSKI et al., 2018) Também observa-se que não há mais a presença de picos referentes ao carboxilato após a calcinação. Ao longo da calcinação foram obtidos materiais que apresentaram picos de difração correspondentes à formação do óxido de zinco e de cobalto. Assim, como na decomposição térmica feita com os estearatos de zinco e cobalto, houve um pico intenso próximo da região de 45° , que pode ser de Co_3O_4 (QIAO et al ., 2013). De outra forma, começam a surgir novos picos que são referentes ao óxido de zinco que são os picos em

$2\Theta = 30^\circ$, 35° e 48° , porém à 900°C esses deixam de ser mais intensos, o que pode indicar um material menos cristalino (JANG et al., 2016). Os picos referentes ao óxido de cobalto tornam-se mais intenso na região de 45° , surgindo também picos referentes ao óxido de zinco em $2\Theta = 65^\circ$ e 70° (JANG et al., 2016).

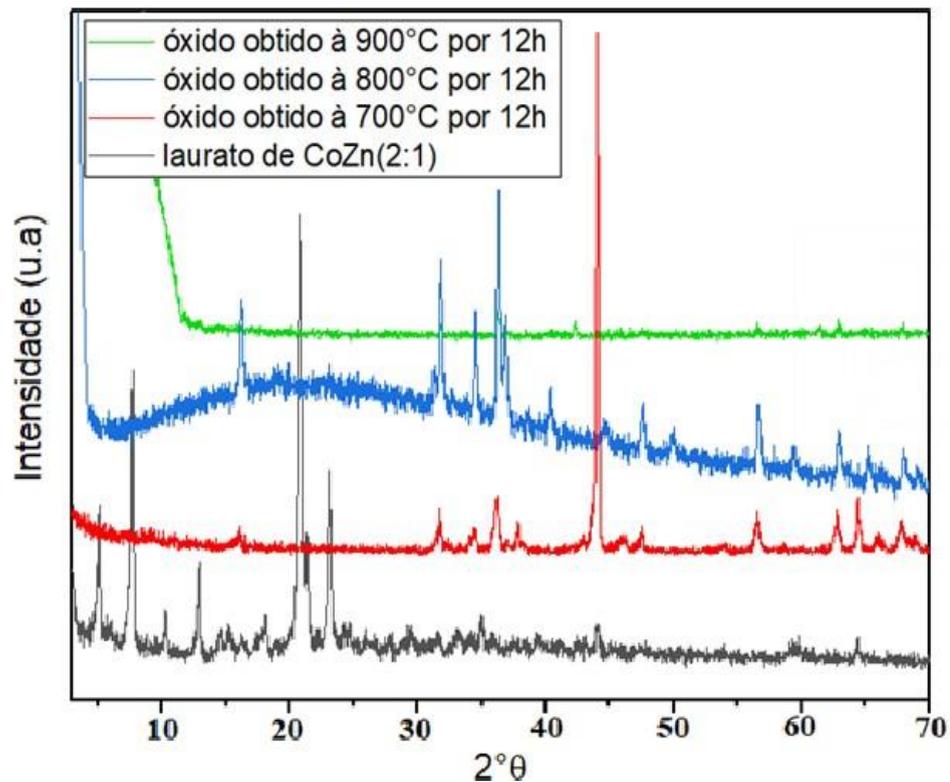


Figura 26 – Difratograma de raios-X em pó para decomposição térmica do laurato por 12h

Precursor calcinado por 7 horas

Observa-se na Figura 27, os dados de difração obtidos para a decomposição térmica do CoZnL (2:1) por 7 horas. Em $2\Theta = 45^\circ$ é observado a presença de um pico intenso, referente ao CoO. Também é observado a 800°C a presença de um pico intenso em $2\Theta = 15^\circ$ referente ao ZnO (YU et al., 2015). Observa-se também a ausência de picos referentes ao carboxilato após a calcinação.

Outra característica importante, foi que também os picos referentes ao óxido de zinco se mantiveram na região de $2\Theta = 30^\circ$, 35° e 48° . Diferente dos outros casos, em que o pico

característico de ZnO em $2\Theta = 15^\circ$ esteve mais intenso em temperaturas maiores.

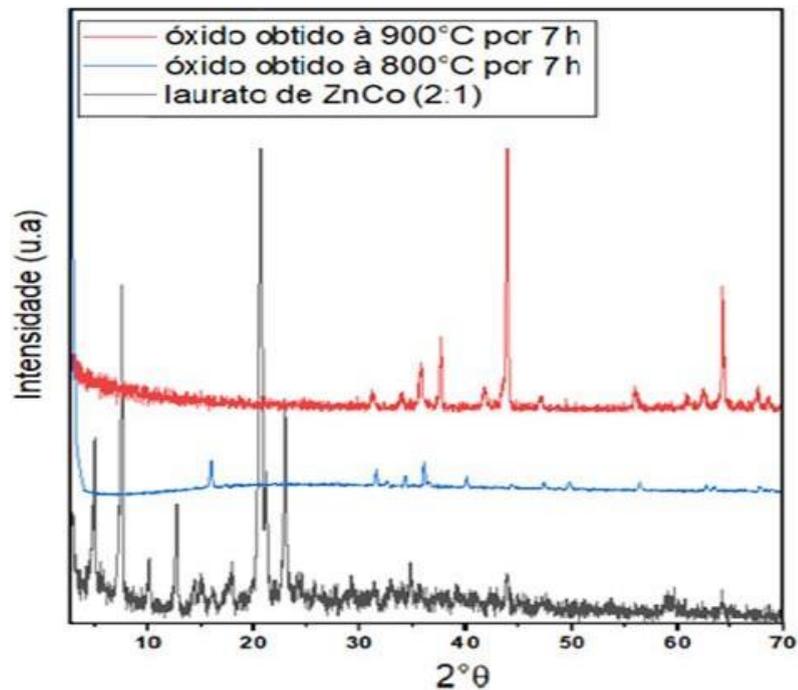


Figura 27 – Difratograma de raios-X em pó para decomposição térmica do laurato de Zinco por 7h

Ao contrário do que ocorreu na decomposição do estearato CoZnE (2:1), para a decomposição térmica do laurato CoZnL (2:1) houve pico intenso na região em $2\Theta=15^\circ$ indicando a possível presença de ZnO (JANG et al., 2016). As amostras de CoZnL (2:1) quando aquecidas à 800°C tiveram picos referentes a planos cristalinos também atribuídos ao óxido de Zinco em $2\Theta = 30^\circ, 35^\circ$ e 40° , porém não ocorreram picos referentes ao Cobalto em $2\Theta = 45^\circ$, indicando assim que não houve o processo de oxidação do cobalto. (QIAO et al., 2013; WINIARSKI et al., 2018). O material quando decomposto ao longo de 12h teve uma característica menos cristalina devido a não intensidade dos picos característico das outras regiões superiores à $2\Theta = 45^\circ$.

Precursor calcinado por 3 horas

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios X para os compostos obtidos após a decomposição térmica do CoZnL (2:1) por 3h. Observa-se na Figura 18 que, o tempo de decomposição térmica de 3h ainda é um período curto para a total decomposição do carboxilato, pois picos na região de $2\Theta = 5^\circ$ à 15° estão presentes, podendo assim inferir que há uma mistura

de materiais tanto do óxido formado, quanto de uma possível manutenção do monocarboxilato precursor, ou ainda, o pico largo e intenso em $2\Theta = 15^\circ$ pode indicar presença de hidróxido duplo de Zn e Co. Há também a presença de picos característicos de óxido de zinco porém são menos intensos que são de $2\Theta = 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ$ e 48° (JANG et al., 2016).

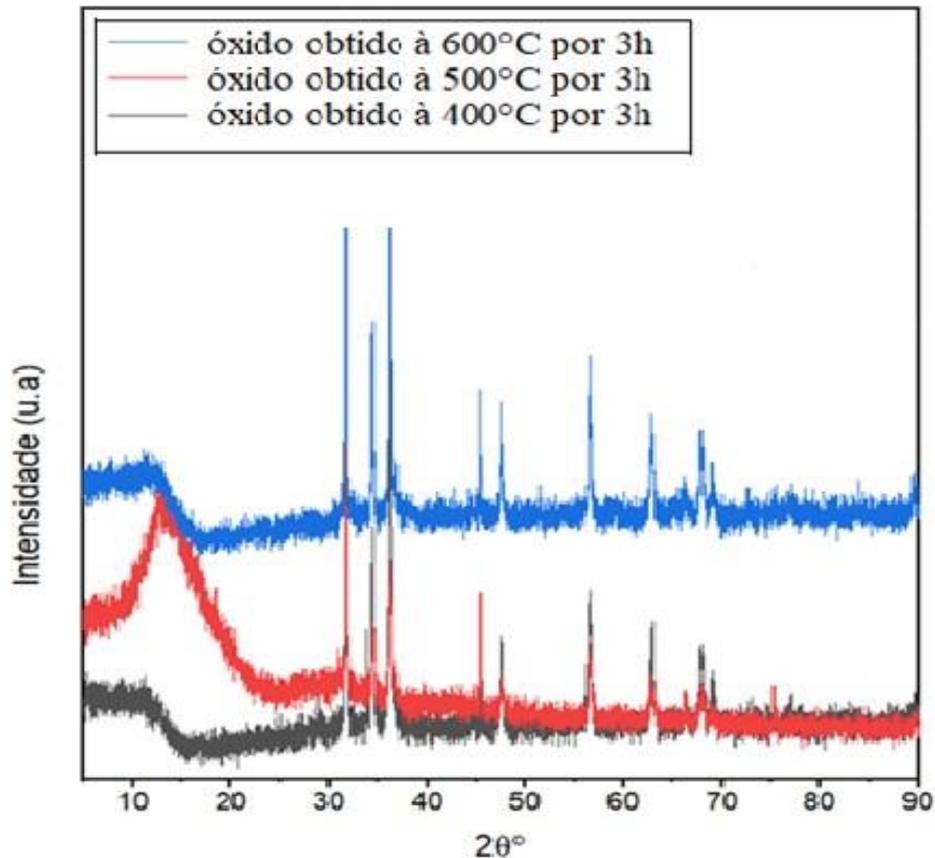


Figura 28 – Difratograma de raio-X em pó para decomposição térmica do laurato por 3h

Precursor calcinado por 1 hora

De acordo com o difratograma apresentado da Figura 29. Percebe-se que ainda pode haver resquícios do precursor CoZnL (2:1) mesmo após as decomposições térmicas, além dessa fase poder ser de hidróxido de Zn e Co, devido aos picos alargados na região de $2\Theta = 5$ à 15° . Nesses casos, não foi observada a presença do pico intenso em $2\Theta = 45^\circ$, referente a fase de CoO (YU et al., 2015). Além disso, há picos intensos característicos de ZnO , como os da região entre 30 e 40° de 2Θ .(JANG et al., 2016).

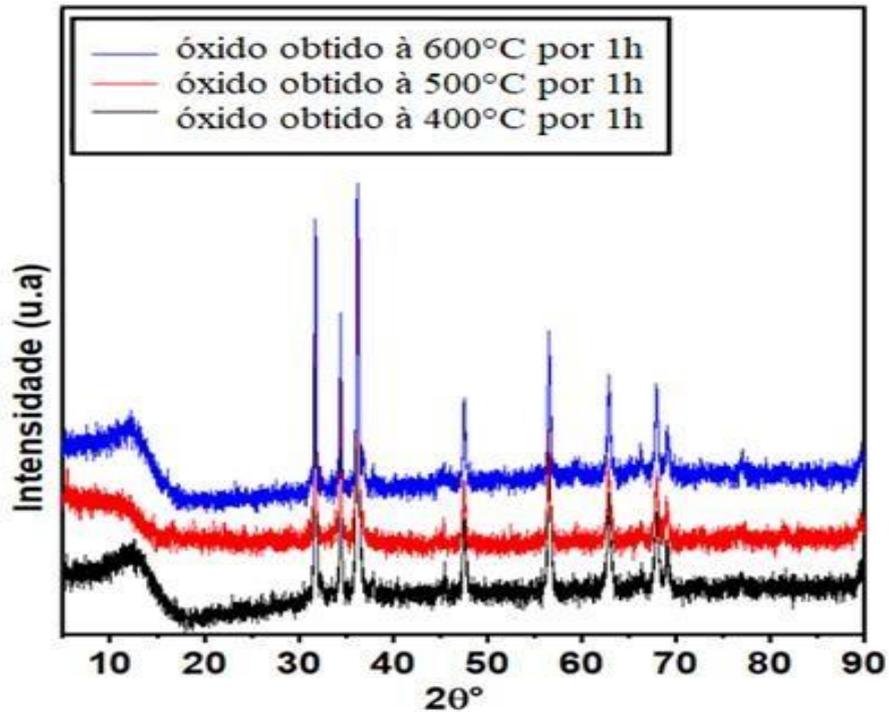


Figura 29 – Difratoograma de raios-X em pó para decomposição térmica do laurato de Zinco e cobalto por 1h

Em suma, com os resultados obtidos por difração de raios X pode-se observar que a temperaturas entre 400 e 600°C, tempos curtos de calcinação, entre 1h e 3h, houve formação dos óxidos esperados, porém, que ainda há presença do material precursor, principalmente do ZnO, mas foi evidente a manutenção de fases que não as desses óxidos, muito provavelmente de monocarboxilato precursor e de hidróxidos de zinco e cobalto. Já, em temperaturas mais elevadas, acima de 700°C – 900°C e em tempos maiores de calcinação, entre 7 e 12 horas, foi observada a presença dos óxidos de zinco e de cobalto, que pode ser visualizado pela ausência dos picos mais intensos na região entre 10 e 20 de $2\Theta^\circ$.

4.5 Análises por Microscopia Eletrônica de varredura dos materiais obtidos após a decomposição térmica dos monocarboxilatos precursores

4.5.1 Análise da morfologia dos óxidos obtidos após a decomposição térmica de laurato de CoZnL(2:1)

A Figura 30 apresenta as imagens microscópicas do precursor CoZnL (2:1) e dos óxidos formados desse, após a decomposição térmica deste. Nela é possível verificar os tamanhos e a

morfologia das partículas. O precursor, Figura 30 a), apresentou morfologia compatível com o observado para a classe de compostos lamelares, que geralmente são na forma de placas.(SAKAMOTO et al., 2008) A morfologia observada para os óxidos obtidos estão muito próximas a placas, sendo que também podem ser observadas em meio a estas, esferas, como destacado na Figura 30 em b), c), d) e f), a partir de setas (para placas) e círculos (para esferas) em vermelho.

Na Figura 30 em h) é possível visualizar que as partículas esféricas são formadas por diversas camadas de placas. Isto pode indicar que a morfologia em forma de placas de outras partículas não foi convertida em esferas, mas que isso é possível de ser obtido.(BAGHERI et al., 2009) As placas e esferas obtidas pela decomposição térmica do precursor tiveram uma elevada variação de tamanho, podendo assim afirmar que houve um processo de coalescência em que as partículas se uniram e formaram partículas maiores e irregulares. Em geral, nas maiores temperaturas foram obtidas partículas de maior variação de tamanho, como pode ser observado no histograma (Figura 31), percebe-se que a relação de tamanho das partículas é bimodal, ou seja, pode ser obtida duas médias de tamanhos, sendo essa a distribuição do tamanho de partículas para os óxidos obtidos. É descrito na literatura que as placas planas geralmente têm tamanhos de faixa de 100- 500 nm (IKENOUE et al., 2014). Quando as bordas dessas placas são irregulares, pode estar relacionado com o processo de decomposição e a rápida coalescência das partículas (BAGHERI et al., 2009).

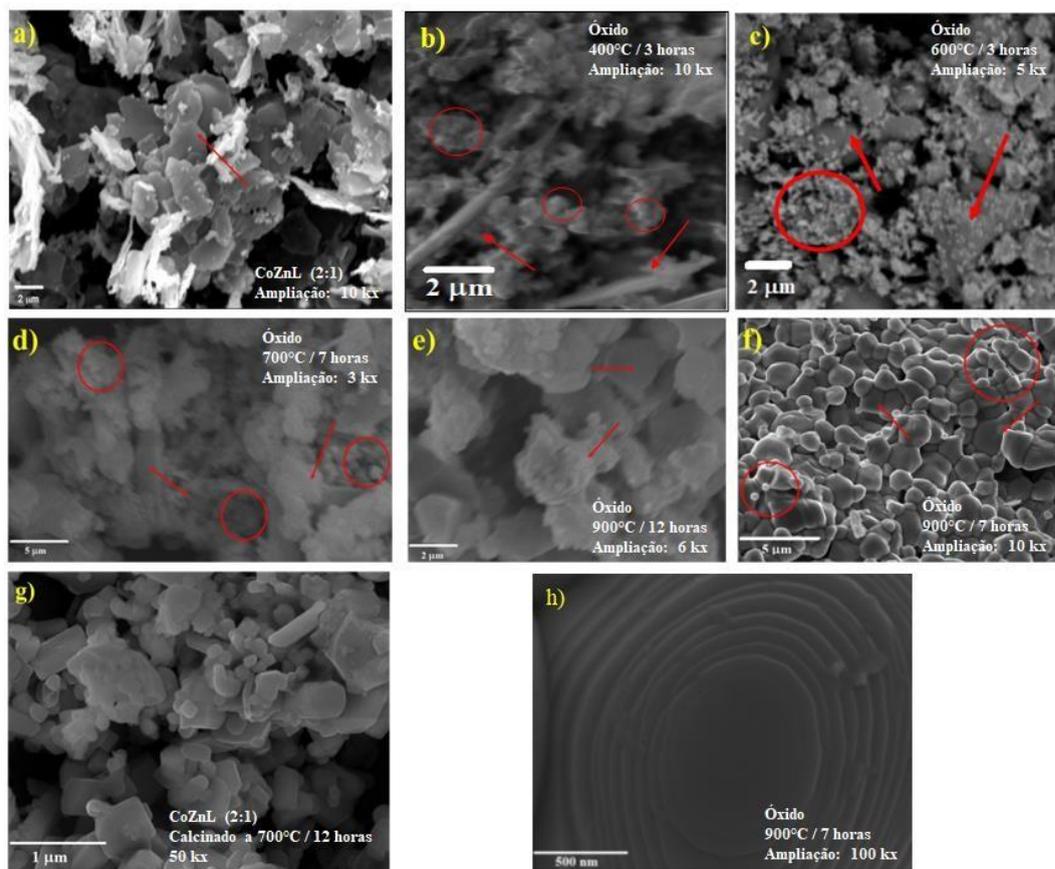
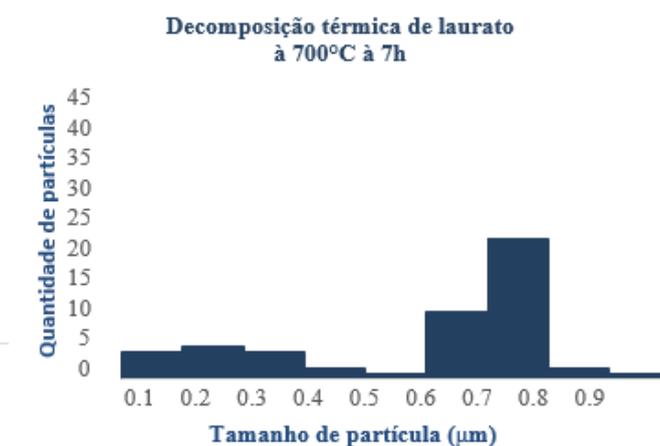
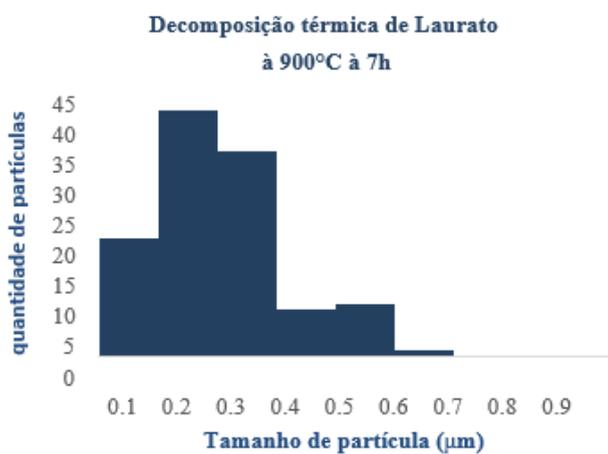


Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do precursor CoZnL (2:1) e dos óxidos obtidos após a decomposição dele: a) CoZnL (2:1); b) 400°C / 3h; c) 600°C / 3h; d) 700°C / 7h; e) 900°C / 12h; f) 900°C / 7h; g) 700°C / 12h e h) 900°C / 7h com ampliação de 100 kx. As demais ampliações estão descritas nas respectivas imagens.



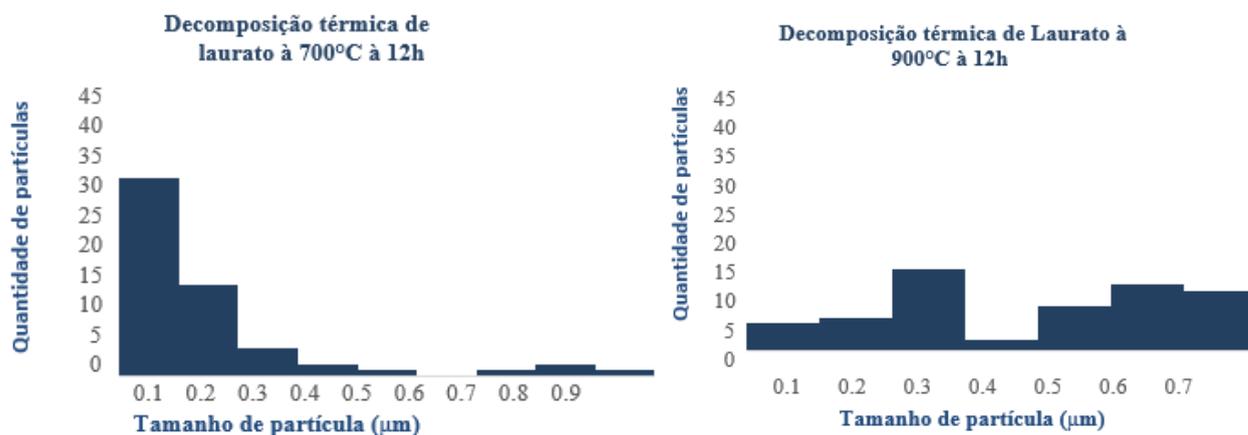


Figura 31 – Granulometria do tamanho das partículas após a decomposição térmica do Laurato de CoZn (2:1) .

4.5.2 Análise da morfologia dos óxidos obtidos após a decomposição térmica de estearato de CoZn (2:1)

Na Figura 32 observa-se as morfologias do precursor CoZnE (2:1) e dos óxidos obtidos após o processo de calcinação. Em 32 a) é possível verificar que o precursor apresenta morfologia irregular na forma de placas. Isto é bastante comum para materiais dessa classe, cuja síntese foi realizada pelo método da coprecipitação, pois, o fluxo de adição e velocidade de agitação influenciam na formação dos cristais.

Para os óxidos obtidos em temperaturas entre 400 e 600°C entre 3 e 6 horas, Figuras 32 b), c) e d), observou-se que o processo de calcinação ainda não foi completo para a formação dos óxidos, já que apresentam diferentes tamanhos de partículas e forma, sendo uma das formas mais evidentes placas. Essas placas apresentaram bordas mais bem definidas do que as observadas para o precursor e podem ser referentes ao hidróxido de zinco e cobalto, que foi detectado a partir da técnica de difração de raios X (BAGHERI et al., 2009; GUO et al., 2009).

As calcinações realizadas nas temperaturas de 700 e 900°C, em tempos de 7 e 12 horas, Figuras 32 f), g), h), i) e j), foram as condições que se mostraram mais favoráveis à formação de partículas com morfologia e tamanho semelhantes.

O tamanho de partículas para os óxidos tendo como precursor o estearato heterometálico, em comparação com os obtidos a partir do laurato, foi mais padronizado e obtido com tamanhos próximos de 0,3 nm. Assim como observado para os óxidos obtidos a partir do precursor contendo laurato, em uma temperatura maior e intervalo de tempo menor, as partículas apresentaram tamanhos maiores, entre 0,4 nm e 0,6 nm. Infere-se que, em tempos maiores de calcinação as partículas tendem a serem menores e de tamanhos menos padronizados, O que se pode presumir que cadeias maiores como agentes precursores tendem a formar grãos menores e mais uniformes.

No caso das amostras contendo estearato, pode se perceber que as bordas foram mais arredondadas ao longo do processo de calcinação, o que pode-se inferir que a cadeia carbônica maior a presença do precursor desses óxidos pode ter influenciado em morfologias mais bem definidas há maior presença de CoO_2 ou Co(OH)_2 (BAGHERI et al ., 2009; IKENOUE et al ., 2014). De certa forma, isso fez com que a superfície do material fosse mais uniforme e com tamanho de granulometria mais controlada, indicando também uma característica do Co(OH)_2 (GOU et al ., 2009).

Devido à maior uniformidade do tamanho das amostras, ou seja, um maior número de partículas com o mesmo tamanho, pode-se esperar que o *band-gap* tenha um maior valor, devido a um dos fatores de dispersão de elétrons que é a superfície do material (BAGHERI et al ., 2009) Na Figura 33 tem-se o histograma da relação entre número e tamanho de partículas das amostras produzidas.

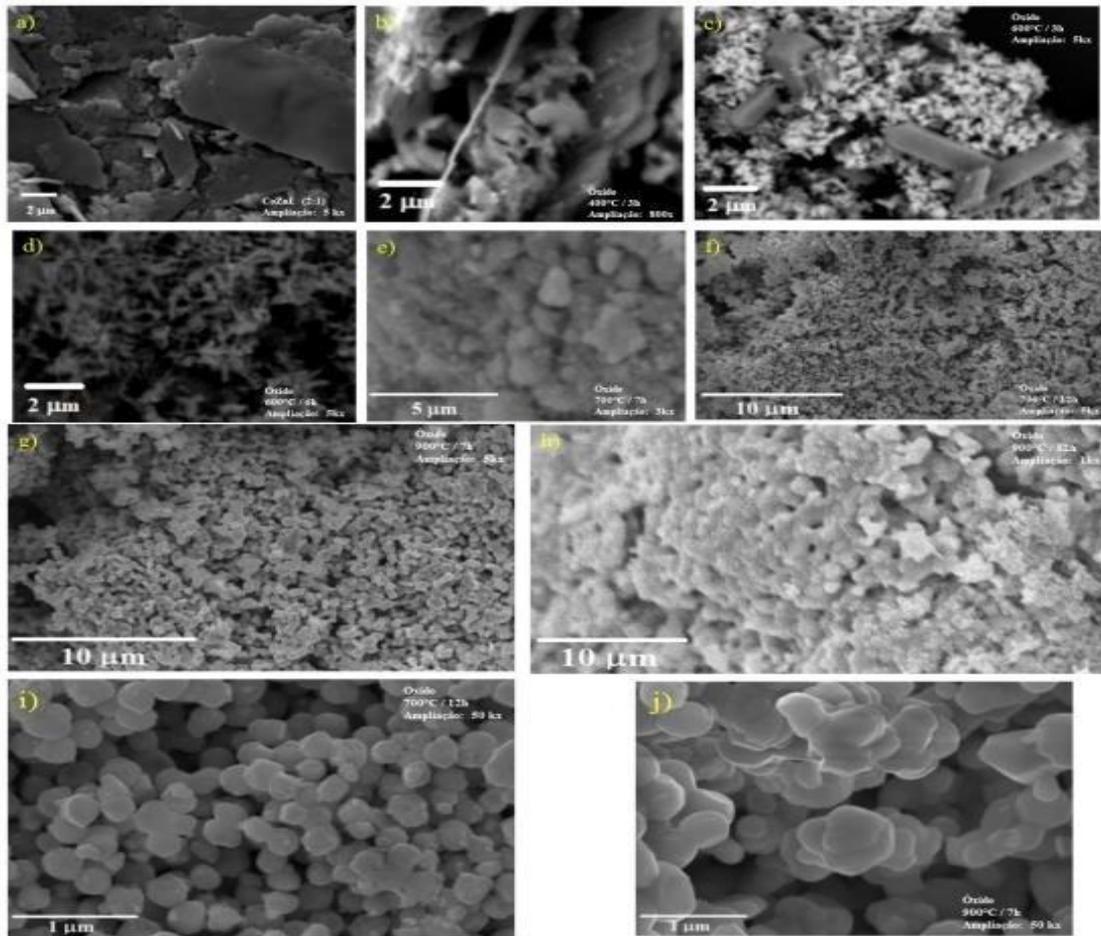
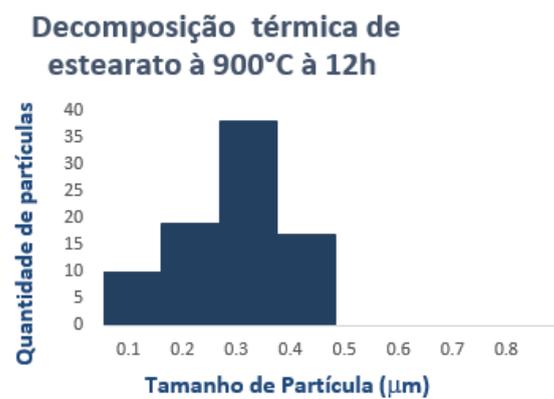
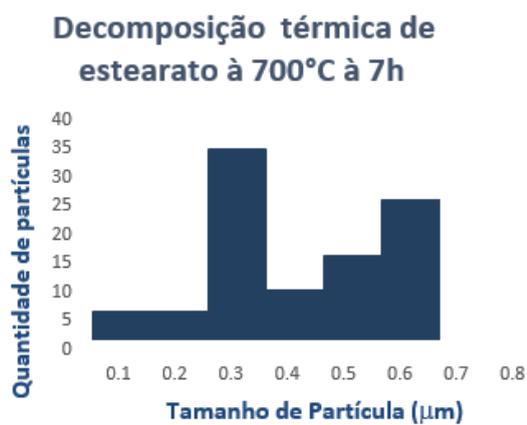


Figura 32 – Imagem microscópica de Estearato após a decomposição de a) 700°C em 7h b) 700°C em 12h. c) 900°C em 7h e d) 900°C em 12h



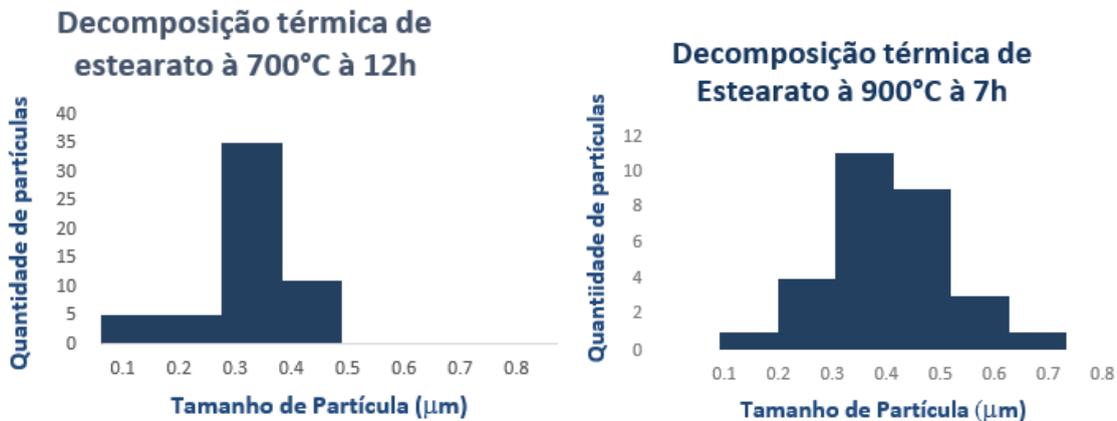


Figura 33 – Granulometria para tamanho de partículas após a decomposição térmica das amostras de Estearato de ZnCo

4.6 Análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X dos compostos obtidos após decomposição térmica dos monocarboxilatos precursores

4.6.1 CoZnL (2:1) calcinado a 700°C por 12h

Na Figura 34 são apresentadas as imagens do MEV/EDS para as amostras do óxido obtido após a decomposição térmica do precursor CoZnL (2:1) a 700°C por 12 horas. Pela análise do mapeamento elementar na Figura 34, se confirmou a presença na amostra dos principais elementos Zn, Co e O, e as imagens ainda mostram que os elementos estão bem distribuídos na amostra. Figura 34 letras B, C e D mesmo que as partículas do óxido formado não sejam uniformes segundo sua morfologia e tamanho, o material apresentou uma boa distribuição dos elementos (Figura 34 A). Observa-se que a quantidade de zinco é maior do que a de cobalto presente na amostra. Isto é um indicativo que o precursor não deve ter sido obtido

com uma razão estequiométrica igual para os íons Zn^{+2} e Co^{+2} . A Tabela 3 apresenta as porcentagens em peso atômico de cada elemento presente na amostra.

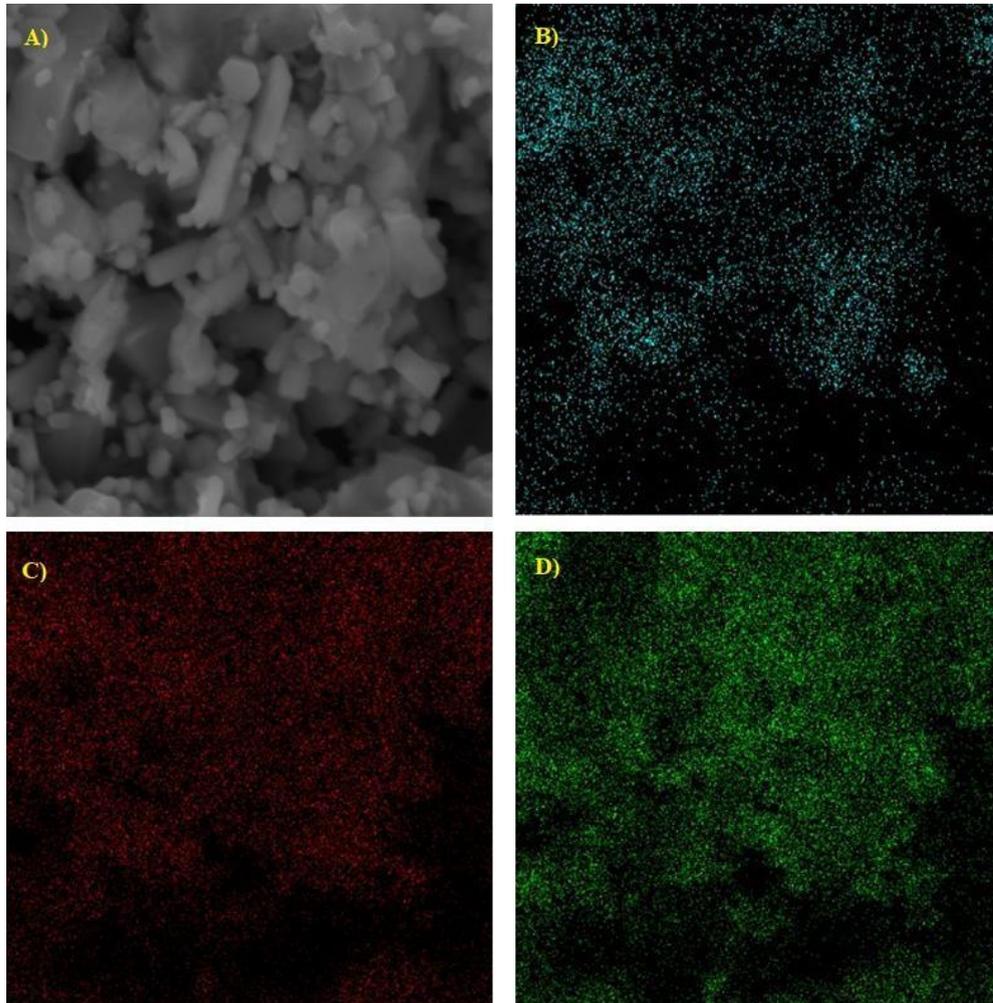


Figura 34 – Imagens de MEV/EDS: A) CoZnL (2:1); B) Cobalto; C) Oxigênio; D) Zinco.

Tabela 5 : Resultado para Lau Zn Co (2:1) por 12h

	espectro	Wt%
Lau oxid ZnCo 700°C por 12h	Zn	45,5 %
	O	30,96 %
	Co	23,98 %

4.6.2 CoZnE (2:1) calcinado a 700°C por 12h

A Figura 35 apresenta as imagens de MEV/EDS do precursor CoZnE (2:1), Figura 35 A), e do óxido obtido após a decomposição térmica daquele. Pela Figura 35 B), C) e D) é possível verificar que o mapeamento elemental confirmou a presença dos elementos Zn, Co e Oxigênio, como o esperado. Ainda é possível observar que os elementos estão homogeneamente distribuídos pela amostra. Na Tabela 6 estão resumidas as quantidades presentes de cada elemento identificado. Observa-se que assim como para o óxido obtido a partir do precursor com laurato (CoZnL), a quantidade de zinco é maior do que a de cobalto presente na amostra.

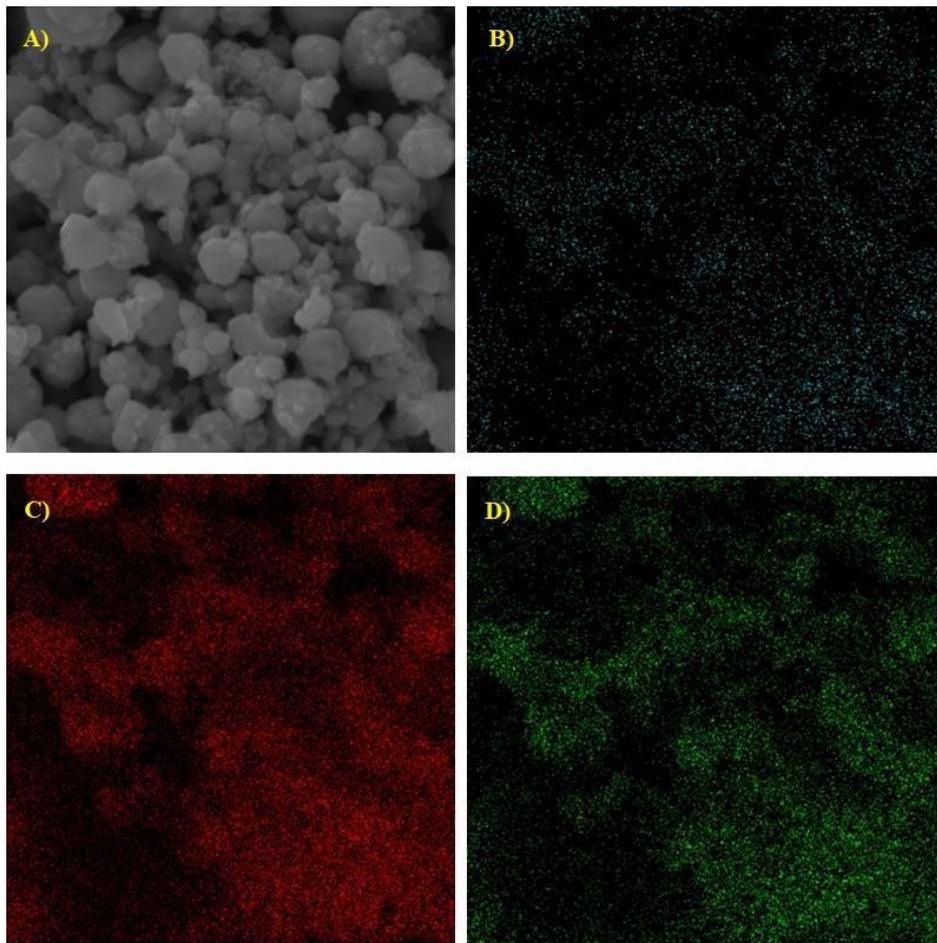


Figura 35 – Imagens de MEV/EDS: A) CoZnE (2:1); B) Cobalto; C) Oxigênio e D) Zinco.

Tabela 6 : Resultado para Estearato de Zn Co po 12h

	espectro	Wt%
Est oxid ZnCo 700°C por 12h	Zn	69,63 %
	O	17.4 %
	Co	13.25 %

4.6.3 CoZnL (2:1) calcinado a 900°C por 7h

Na Figura 36 são apresentadas as imagens do MEV/EDS para as amostras do óxido obtido após a decomposição térmica do precursor CoZnL (2:1) a 900°C por 7 horas. Pela análise do mapeamento elementar na Figura 36, foi confirmada a presença na amostra dos principais elementos Zn, Co e O, e as imagens ainda mostram que os elementos estão bem distribuídos na amostra. Figura 26 letras B), C) e D). Em D) é possível verificar uma região com uma menor distribuição de íons zinco (região com o círculo vermelho), indicando que aquele grão possui uma quantidade majoritária de íons cobalto. O que pode explicar a presença da fase de óxido de cobalto observada no difratograma da Figura 17 (curva em vermelho). A Tabela 5 apresenta as porcentagens em peso atômico de cada elemento presente na amostra.

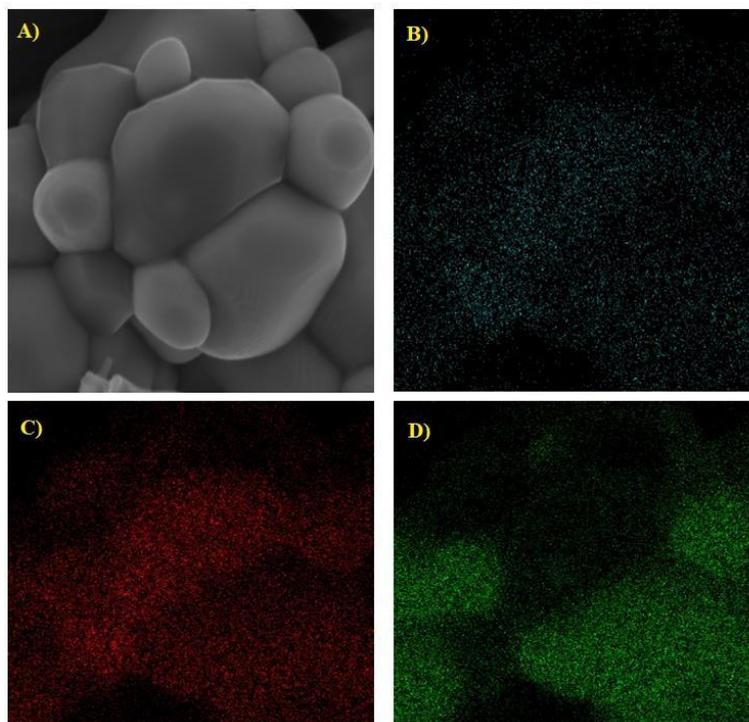


Figura 36 – Imagens de MEV/EDS: A) CoZnL (2:1); B) Cobalto; C) Oxigênio; D) Zinco.

Tabela 7 : Resultado para laurato de ZnCo por 7h

	espectro	Wt%
Lau oxid ZnCo 900°C por 7h	Zn	52,23 %
	O	24,51 %
	Co	15,18 %

4.6.4 CoZnE (2:1) calcinado a 900°C por 7h

Na Figura 37 é apresentada as imagens de MEV/EDS do precursor estearato de ZnCo antes (em A) e após a decomposição térmica à 900°C por 7h (Figuras 27 B), C) e D). Nesse caso em que houve uma calcinação em alta temperatura, a análise espectral e mapeamento elementar confirmaram a presença dos elementos Zn, Co e Oxigênio. Porém, com o cobalto em menor quantidade (Tabela 6). Nesse caso também, os elementos foram bem distribuídos nas regiões do material, não tendo nenhuma região de maior concentração, Isso mostra que a distribuição das partículas, nessas condições de síntese, sendo mais uniformes, contribuem para uma boa distribuição dos elementos.

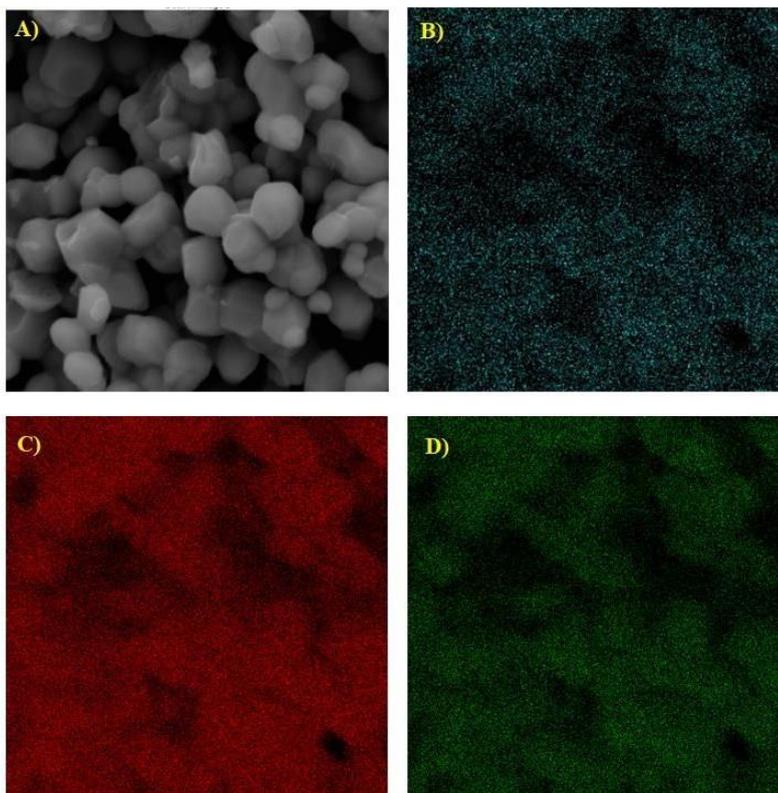


Figura 37– Imagem do MEV/EDS sendo a) imagem microscópica do estearato com 5 μ m de ampliação, b) região que contém cobalto, c) região que contém oxigênio, d) região que contém zinco

A tabela 6, contém a porcentagem de íons presentes sobre a superfície na temperatura de 900°C ao longo de 7h para o estearato, percebe-se que, a porcentagem de zinco foi 900°C ao longo de 7h para o estearato, percebe-se que, a porcentagem de zinco foi extremamente maior que a de cobalto. Mas, pode-se observar que houve equidade na dispersão de íons.

	espectro	Wt%
Est oxid ZnCo 900°C por 7h	Zn	70,53%
	O	26,07%
	Co	16,14%

Tabela 8 – Resultado da análise do mapeamento para os elementos zinco cobalto e oxigênio

4.7.0 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-VIS

Os espectros de refletância difusa após a decomposição térmica dos carboxilatos tendo como origem lauratos, estão dispostas na figura à seguir. Para a decomposição térmica dos estearatos foram obtidas características dielétricas, ou seja, possuem gaps diretos e indiretos. A temperatura em apenas alguns casos alteram o valor de band-gap para as amostras tendo o laurato como precursor (SHARMA et al., 2023). Pode-se afirmar dessa forma, que os materiais obtidos possuem características semicondutoras, por possuírem um band gap relativamente alto comparando com o band gap de outros trabalhos (SHARMA et al., 2023, MOHAMMED et al., 2018). Nas Figuras 28 e 29 são apresentados os dados experimentais e o ajuste da refletância difusa por meio do método KM para as transições diretas e nas Figuras 40 e 41 são mostrados os dados de refletância difusa ajustados pelo método KM para transições indiretas. As Tabelas 9 e 10 resumem os E_g por transição direta e indireta obtidos através do modelo de KM. Em resumo as amostras que possuem com precursor o Laurato apresentaram em média um menor valor de gap direto. Além disso, não foi possível obter uma relação direta entre o tempo e as temperaturas de calcinação e o valor do gap, porém em alguns casos ao aumentar a temperatura pode a amostra obtida ter um band-gap maior (SHARMA et al., 2023). Apesar dos valores

de gap indireto serem menores, eles não são interessantes para aplicação em dispositivos ópticos, pois em uma transição indireta é necessário existir também a presença de um fonon, para que ela ocorra.

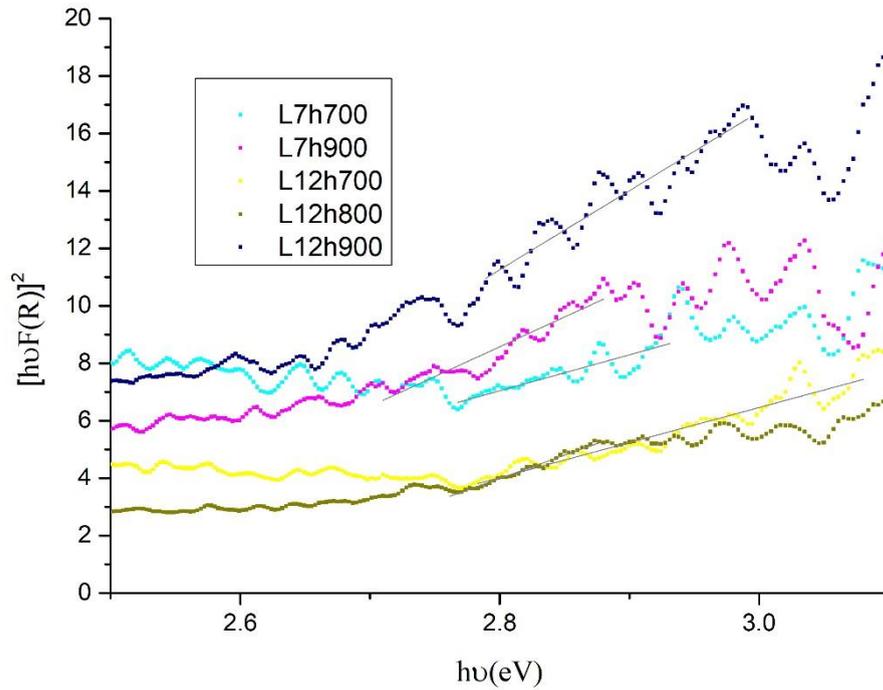


Figura 38: Transições diretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Laurato.

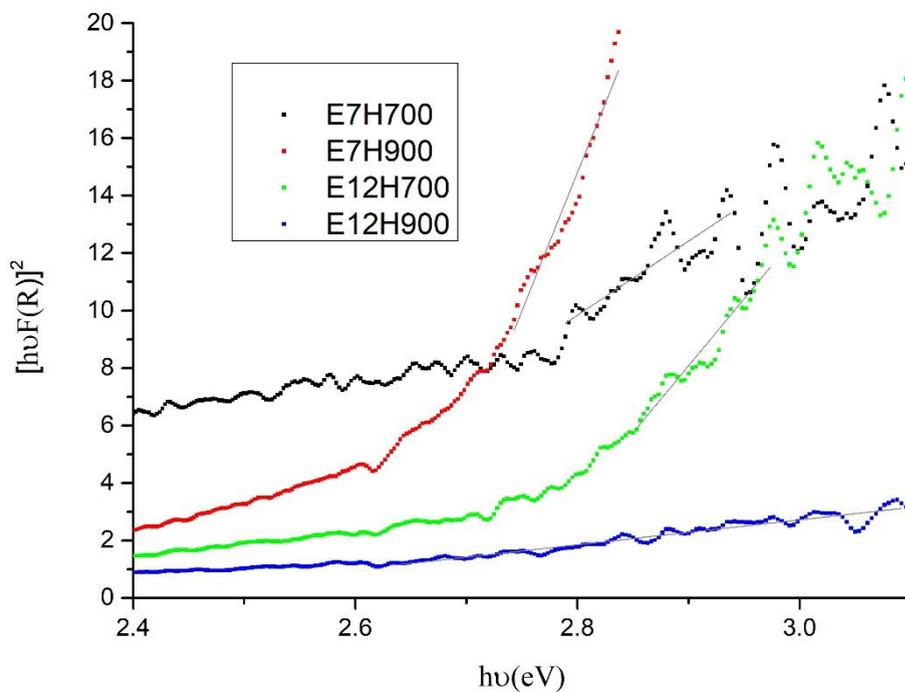


Figura 39: Transições diretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Estearato.

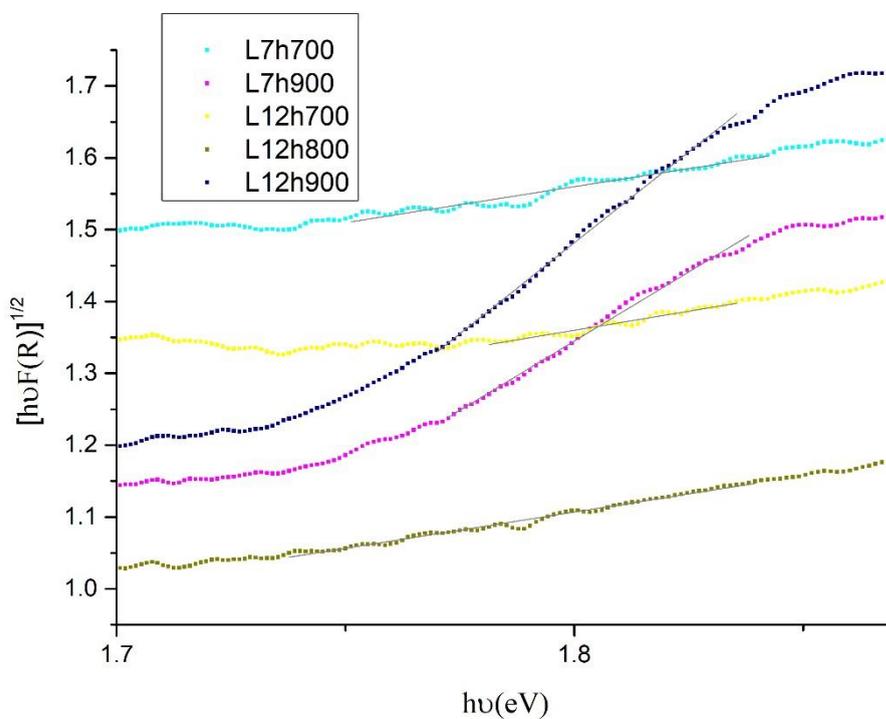


Figura 40: Transições indiretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Laurato.

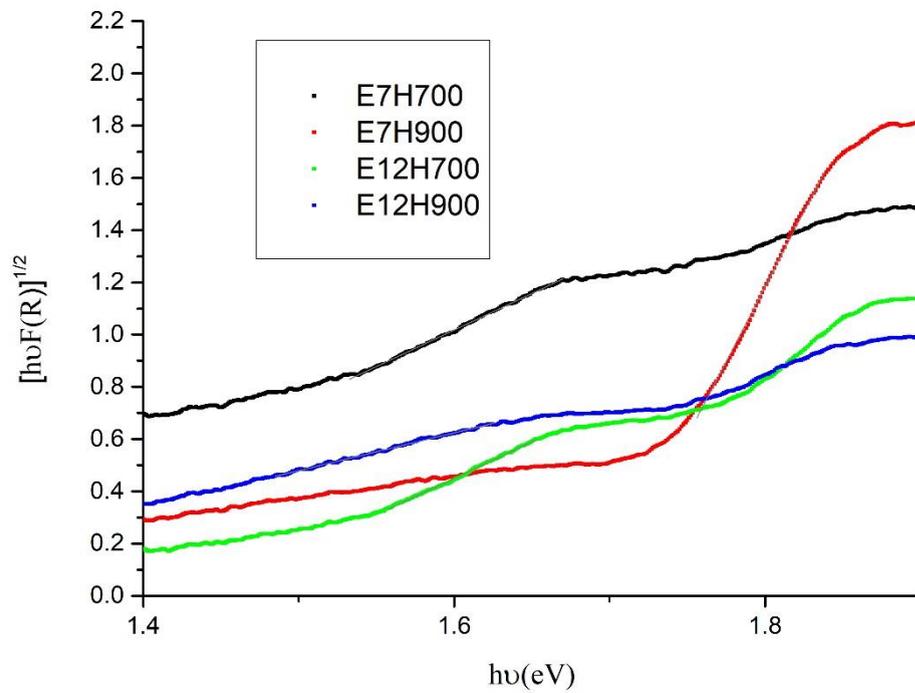


Figura 41: Transições indiretas permitidas dos espectros de refletância para as amostras cujo precursor foi o Estearato.

Tabela 9: Valores obtidos para o E_g para as amostras cujo precursor foi o Estearato.

Amostra	E_g (eV) direto	E_g (eV) indireto
E7h700	$2,4 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,01$
E7h900	$2,6 \pm 0,2$	$1,70 \pm 0,03$
E12h700	$2,7 \pm 0,1$	$1,44 \pm 0,01$
E12h900	$2,3 \pm 0,1$	$1,16 \pm 0,01$

Tabela 10: Valores obtidos para o E_g para as amostras cujo precursor foi o Laurato.

Amostra	E_g (eV) direto	E_g (eV) indireto
L7h700	$2,2 \pm 0,3$	$0,25 \pm 0,05$
L7h900	$2,4 \pm 0,2$	$1,45 \pm 0,03$
L12h700	$2,4 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,07$
L12h800	$2,6 \pm 0,1$	$0,71 \pm 0,03$
L12h900	$2,4 \pm 0,2$	$1,51 \pm 0,01$

5. Conclusão

Foram sintetizados os monocarboxilatos heterometálicos contando os íons zinco(II) e cobalto(II), porém, apenas os obtidos nas condições de proporção 2: 1 de Cobalto e Zinco foram utilizados nos testes de decomposição térmica para a formação dos óxidos. Ao longo do projeto algumas partes das rotas sintéticas tiveram que ser alteradas para se adaptar aos objetivos desse projeto, que era a obtenção dos óxidos mistos. Em relação à caracterização dos materiais, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X em pó foram importantes, pois, as inferências realizadas sob essas direcionaram à obtenção dos monocarboxilatos lamelares, sendo diversas características desses resultados embasadas em resultados de outros trabalhos. Foram obtidos também características de semicondutores e há também a importância de buscar e discutir resultados mais próximos à esse tendo como percepção ver quais seriam as condições para que desenvolve-se maior capacidade elétrica para esse material, assim, explorando ainda mais também as condições de síntese dos materiais precursores.

Em suma, foram obtidos materiais com características de óxidos mistos e potenciais semicondutores. De certa forma, para produção científica pode-se realizar a modelagem das medidas de impedância eletroquímica através de circuitos equivalentes. Ademais, realizar testes de fotocatálise para esses materiais na remoção de corantes como exemplo de alaranjado de metila e vermelho do congo.

Referências

AZAB, A. A.; ESMAIL, S. A.; ABDELAMKSOU, M. K. Studying the Effect of Cobalt Doping on Optical and Magnetic Properties of Zinc Oxide Nanoparticles. **Silicon**, v. 11, n. 1, p. 165–174, 5 jun. 2018.

BAGHERI-MOHAGHEGHI, M.-M. . et al. Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 1, p. 233–239, jan. 2009.

BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Contrasting Melting Behavior of Zinc Stearate and Zinc Oleate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 2, p. 651–654, 18 dez. 2005.

BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of Saturated Fatty Acid Zinc Soaps. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22407–22414, 19 out. 2006.

BEHNOOD, R.; SODEIFIAN, G. Novel ZnCo₂O₄ embedded with S, N-CQDs as efficient visible-light photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 405, p. 112971, jan. 2021.

CHEN, Z. et al. Rectifying and photovoltaic properties of ZnCo₂O₄/Si heterostructure grown by pulsed laser deposition. **Chinese Physics B**, 1 maio 2014.

COSTA, J. A.; MEXIAS, A. S.; GOMES, M. E. B. Caracterização dos argilominerais usados em matéria-prima cerâmica, da formação Rio do Rasto, Bacia do Paraná, no município de Turvo, SC. **Cerâmica**, v. 56, p. 360–367, 1 dez. 2010.

DEKKERS, M.; GUUS RIJNDERS; DAVE. ZnIr₂O₄, a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d₆-transition metal oxide. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 2, p. 021903–021903, 8 jan. 2007.

DOU, Q. Synthesis of Various Metal Stearates and the Corresponding Monodisperse Metal Oxide Nanoparticles. Disponível em: <https://repository.hkust.edu.hk/ir/Record/1783.1-80622>. Acesso em: 5 out. 2023.

GHOSH, A. et al. Structural and optical properties of pure and Al doped ZnO nanocrystals. **Indian Journal of Physics**, v. 87, n. 11, p. 1099–1104, 19 jun. 2013.

GUO, G. et al. Synthesis of well-dispersed ZnO nanomaterials by directly calcining zinc stearate. **Journal of Alloys and Compounds**, 1 mar. 2009.

HE, R.; HOCKING, R. K.; TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 1035–1040, 2012.

HERMANS, J. J. et al. The molecular structure of three types of long-chain zinc(II) alkanoates for the study of oil paint degradation. **Polyhedron**, v. 81, p. 335, 2014.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DANIELE, S. From molecules to materials: some examples in yttrium and lanthanide chemistry. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, n. 5, p. 521–527, 1 maio 2004.

IKENOUE, T.; SAKAMOTO, S.-I.; INUI, Y. Fabrication and characterization of Cu₂O, ZnO and ITO thin films toward oxide thin film solar cell by mist chemical vapor deposition method. **Physica Status Solidi C**, v. 11, n. 7–8, p. 1237–1239, 2014.

ISMAIL, S. M.; AHMED, S. M. THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURES ON THE PROPERTIES OF ZNO NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY USING LEAVES EXTRACTS OF PINUS BRUTIA TREE. **Science Journal of University of Zakho**, v. 11, n. 2, 7 jun. 2023.

JANG, Y. J.; SIMER, C.; OHM, T. Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 67–77, jan. 2006.

KAYANI, Z. N.; SALEEMI, F.; BATOOL, I. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 119, n. 2, p. 713–720, 4 fev. 2015.

LACOUTURE, F. et al. Anhydrous polymeric zinc(II) octanoate. *Acta Crystallographica. Section C*, **Crystal Structure Communications**, v. 56 (Pt 5), p. 556–557, 1 maio 2000.

LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 9, p. 2603–2636, 2016.

LISBOA, S. et al. Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. v. 23, n. 1, p. 39–45, 1 jan. 2012.

MALIK, J. et al. ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://scholar.smu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1001&context=centers_maguireethics_research. Acesso em: 6 out. 2023.

NELSON, P. N.; TAYLOR, R. A. Theories and experimental investigations of the structural and thermotropic mesomorphic phase behaviors of metal carboxylates. **Applied Petrochemical Research**, v. 4, n. 3, p. 253–285, 1 maio 2014.

NOGUEIRA DE CARVALHO, A. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/bitstream/123456789/2456/3/Disserta%C3%A7%C3%A3o_2021129Parcial.pdf. Acesso em: 5 out. 2023.

- PAL, J.; CHAUHAN, P. Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals. **Materials Characterization**, v. 61, n. 5, p. 575–579, maio 2010.
- PENG, J. B.; BARNES, G. T.; GENTLE, I. R. The structures of Langmuir–Blodgett films of fatty acids and their salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 2, p. 163–219, 25 maio 2001.
- QIAO, L. et al. Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co₃O₄. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 31, p. 4628, 2013.
- RAKHI, R. B. et al. Substrate Dependent Self-Organization of Mesoporous Cobalt Oxide Nanowires with Remarkable Pseudocapacitance. **Nano Letters**, v. 12, n. 5, p. 2559–2567, 17 abr. 2012.
- SALEH, R.; DJAJA, N. F. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 581–590, set. 2014.
- SARAVANAN, R. et al. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 181, p. 133–141, maio 2013.
- SARMA, H.; CHAKRABORTTY, D.; SARMA, K. C. Structural and Optical Properties of ZnO Nano Particles. **IOSR Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 4, p. 08-12, 2014.
- SALEM, S. A. A. ZnCo₂O₄ Nanostructured Electrodes for Electrochemical Energy Storage Applications. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, p. e258379, 5 dez. 2012.
- SEUNG JOON LEE et al. Structure and Thermal Behavior of a Layered Silver Carboxylate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 11, p. 2892–2900, 27 fev. 2002.
- SHAFAEI, A.; NIKAZAR, M.; ARAMI, M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: **Comparative study. Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 8–16, mar. 2010.
- SRINIVASAN, P.; RAYAPPAN, J. B. B. Investigations on room temperature dual sensitization of ZnO nanostructures towards fish quality biomarkers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 304, p. 127082, 1 fev. 2020.

TAVARES, S. R. et al. Theoretical study of the anion exchange properties and the thermal decomposition of $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 103–111, set. 2015.

TOLEDO, R. P. et al. Electrical and optical characterizations of erbium doped MPS/PANI heterojunctions. **Applied Surface Science**, v. 529, p. 146994–146994, 1 nov. 2020.

WINIARSKI, J. et al. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Exposed in Neutral Environment Containing Chloride Ions. **Journal of Spectroscopy**, v. 2018, p. e2079278, 2 jul. 2018.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 24–29, 1 fev. 2005.

XU, C. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1-2, p. 373–376, 2010.

YU, S. et al. Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 581–587, 1 abr. 2015.

ZHENG, Y.-Z.; ZHENG, Z.; CHEN, X.-M. A symbol approach for classification of molecule-based magnetic materials exemplified by coordination polymers of metal carboxylates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 258-259, p. 1–15, jan. 2014