UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

RAFAEL DOS SANTOS MACEDO

**Materiais à Base de Hidróxidos Duplos
Lamelares de Cobalto e Alumínio:
Intercalação, Reatividade e Formação de
Compósitos por Pirólise**

Versão Corrigida da Tese

São Paulo

2017

RAFAEL DOS SANTOS MACEDO

**Materiais à Base de Hidróxidos Duplos
Lamelares de Cobalto e Alumínio: Intercalação,
Reatividade e Formação de Compósitos por
Pirólise**

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vera R. Leopoldo Constantino

São Paulo

2017

Dedico a minha família que foi o alicerce do meu
caráter, e a minha esposa que foi o pilar do meu
desenvolvimento

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, representada por meus avós Agostinho e Gilda, que sempre me apoiaram em minhas escolhas e são meus exemplos de hombridade. A minha mãe que sempre foi a pessoa com quem pude contar a minha vida toda, nos momentos bons e ruins, sempre foi uma motivadora e companheira, muito obrigado por ser esta mulher forte e determinada. A minha irmã que não importa os problemas que existam nunca iremos desistir um do outro. Aos meus padrinhos “dindos”, Maristela e Clésio, e meus primos Iago e Nicholas, que sempre estiveram presentes, me aconselhando, ajudando em tudo que precisava. Ao meu padrasto Paulo que sempre foi um pai para mim, uma pessoa que posso contar para a vida toda.

A minha mais recente família constituída no ano de 2016, representa pela minha esposa Daiane, que sempre foi meu orgulho, uma pessoa que sempre me espelhei, exemplo de trabalho e sinceridade, que nos momentos mais difíceis ficou do meu lado e sempre que precisei me devolveu a esperança que era necessária para não desistir dos meus sonhos. E ao meu fiel escudeiro Bastian, que adentrou a minha vida pedindo espaço no meu coração, que em cada linha desta tese ficou em meus pés, me incentivando diretamente, sendo para mim como meu filho.

Agradeço também ao Laboratório de Sólidos Lamelares, que me proporcionou o conhecimento necessário para concluir esta Tese. A minha orientadora Vera R. Leopoldo Constantino que sempre foi paciente comigo e tem grande parcela nos conhecimentos que adquiri nestes 4 anos de trabalho árduo. Aos meus colegas de laboratório “Ana Paula, Mariana, Vagner, Vanessa, Vanessinha,

Denise, Michele, Ricardo, Danilo, Vaeudo e Alfredo”. Com um agradecimento especial a Carol, pelas discussões proveitosas, sarcasmo inconsequente, eu espero que você sempre saiba aproveitar a vida, pois nunca saberemos qual seja o próximo intercalante. Ao meu amigo Victor por todas as vezes que enchi sua paciência pedindo para fazer ou reservar os equipamentos para obtenção dos espectros IR ou Raman.

Ao Laboratório de Fotoquímica da UNESP de São José do Rio Preto onde fiz muitos amigos em meu Mestrado, principalmente aos professores Ieda e Fernando, e também aos amigos do laboratório mais conhecidos como turma da ABRATEC, Airton, Bruno e Filipe. Ao meu amigo Rafael Frascino “albino” parceiro de república e companheiro de quarto, parceiro de todas as horas.

Aos colaboradores deste trabalho:

Ao Dr. Erico Teixeira Neto, pelas imagens de microscopia eletrônica.

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos pelas análises dos materiais magnéticos.

Profa. Dra. Marcia Fantini pelas análises de DRX e aos técnicos Tarsis e Antônio Carlos pela disponibilidade.

Profa. Dra. Ana Maria Costa Ferreira pelas análises de EPR.

Às agências de fomento: Capes, pela bolsa concedida de 2012 a 2016, e à FAPESP pelo projeto temático.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

(José de Alencar)

Resumo

Macedo, R. S. **Materiais à Base de Hidróxidos Duplos Lamelares de Cobalto e Alumínio: Intercalação, Reatividade e Formação de Compósitos por Pirólise.** 2017. 274p. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho trata da preparação e caracterização de três tipos de materiais, todos envolvendo hidróxidos duplos lamelares (HDLs) contendo íons cobalto e alumínio na composição das lamelas. Primeiramente, avaliou-se a influência de parâmetros de síntese na obtenção de HDLs intercalados com os ânions inorgânicos carbonato, cloreto e nitrato. Segundo dados de espectroscopia eletrônica UV-VIS, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), ocorre a oxidação parcial do Co^{2+} em Co^{3+} na lamela de HDL e, no caso do material contendo íon carbonato, observa-se a presença de radical carbonato, demonstrando a reatividade redox das matrizes com íons cobalto.

A segunda parte do trabalho consistiu na intercalação do ânion derivado do ácido 2-aminotereftálico (ATA) em HDL. A presença do cátion cobalto nas lamelas e do grupo amino na espécie orgânica promoveu alterações significativas nas propriedades eletrônicas e térmicas do material (abreviado $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$). Assim como na primeira parte desta tese, as transformações ocorridas com o íon ATA devem incluir a formação inicial de um radical orgânico (de modo similar à polimerização da anilina), para o qual o agente oxidante é o íon Co^{3+} lamelar. Os dados de espectroscopia vibracional (no infravermelho e Raman) e de XPS mostram a presença de segmentos reduzidos (benzenóide) e oxidados (quinóides) na espécie intercalada. A solubilização do HDL em meio ácido permitiu isolar um material orgânico de cor preta que possui segmentos semiquinóides (radical orgânico) em sua estrutura, além dos reduzidos.

A última etapa da presente tese consistiu em pirolisar o material Co₂Al-ATA mencionado acima. Verificou-se que a alteração no procedimento de pirólise, como a temperatura, o desenho do forno, a forma do cadinho (cilíndrico ou barca), o tempo de resfriamento do sistema ou a atmosfera dinâmica ou estática, por exemplo, afetam as propriedades do produto final de decomposição. Nos compósitos obtidos, as fases inorgânicas provenientes da decomposição do HDL foram uma mistura de óxidos mistos de cobalto e alumínio (Co(Co_xAl_{1-x})₂O₄), óxido de cobalto (CoO) e cobalto metálico. A fase de carbono apresentou perfil espectral de carbono grafítico nanocristalino e foi obtida em valores de temperatura de pirólise superiores a 800°C. Os compósitos contendo nanopartículas de cobalto metálico são ferromagnéticos.

A reatividade redox dos HDLs de cobalto e as propriedades de seus produtos de decomposição apresentam potencial para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares, cobalto, nanocarbonos, compostos de intercalação, materiais lamelares.

Abstract

Macedo, R. S. **Materials Based on Cobalt and Aluminum Layered Double Hydroxides: Intercalation, Reactivity and Composites Formation by Pyrolysis.** 2017. 274p. PhD Thesis - Postgraduate Program in Chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work reports the preparation and characterization of three types of materials, all involving layered double hydroxides (LDHs) containing cobalt and aluminum ions in the layer composition. First, the influence of synthetic parameters on the production of LDHs intercalated with the inorganic anions carbonate, chloride and nitrate was evaluated. According to UV-VIS electronic spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR) and x-ray photoelectron spectroscopic (XPS) data, the partial oxidation of Co^{2+} to Co^{3+} occurs in the LDH layer and, in the case of the material containing carbonate ion, the presence of carbonate radical species demonstrates the redox reactivity of the matrices with cobalt ions.

The second part of the work comprised the intercalation of the anion derived from 2-aminoterephthalic acid (ATA) in to LDH. The presence of the cobalt cation in the layer and the amino group in the organic species promoted significant changes in the electronic and thermal properties of the material (abbreviated $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$). As in the first part of this thesis, transformations occurring with the ATA ion should include the initial formation of an organic radical (similar to aniline polymerization), for which the oxidizing agent is the Co^{3+} ion in the layer. The vibrational (infrared and Raman) spectroscopy and XPS data show the presence of reduced (benzenoid) and oxidized (quinoids) segments in the intercalated species. The solubilization of HDL in acid medium allowed the isolation of a black organic material that has semiquinoid (organic radical) segments in its structure besides the reduced one.

The last stage of the present thesis consisted of pyrolysis of the Co₂Al-ATA material mentioned above. It was observed that the change in pyrolysis procedure, such as temperature, furnace design, crucible shape (bark or cylinder), system cooling time or dynamic or static atmosphere, for example, affects the properties of the final product of decomposition. In the obtained composites, the inorganic phases from the HDL decomposition were a mixture of mixed oxides of cobalt and aluminum (Co(Co_xAl_{1-x})₂O₄), cobalt oxide (CoO) and metallic cobalt. The carbon phase showed nanocrystalline graphite carbon spectral profile and was obtained at pyrolysis temperature values above 800 °C. The composites containing metallic cobalt nanoparticles are ferromagnetic.

The redox reactivity of HDLs containing cobalt and the properties of their decomposition products present potential for application in electrochemical devices.

Keywords: Layered Double Hydroxides, Cobalt, Nanocarbons, Intercalation Compounds, Layered Materials.

Lista de Figuras

		Pg.
Figura 1	Estrutura Idealizada dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), com ânions intercalados cloreto em simetria 3R.....	30
Figura 2	Áreas de Interesse para Aplicações de HDLs	36
Figura 3	Esquema das estruturas das fases Brucita, β -Co(OH) ₂ , e Hidrotalcita α -Co(OH) ₂	41
Figura 4	Fotos Relativas à precipitação das fases α e β - Co(OH) ₂ em gel orgânico (a) após adição inicial de NaOH, (b) após alguns minutos de reação, (c) após duas semanas de reação e (d) evidencia da completa separação das fases em gel.....	43
Figura 5	Áreas de aplicação dos hidróxidos duplos lamelares de cobalto e alumínio.....	45
Figura 6	Utilização de moldes ou “Templates” de zeolitas, sílicas mesoporosas e coloides de sílica na produção de estruturas MCPO, com dimensões de poros micro, meso e macroporosas, respectivamente.....	48
Figura 7	Modelos “ <i>top-down</i> ” e “ <i>bottom-up</i> ” para a obtenção de materiais de grafeno.....	49
Figura 8	Estratégias de síntese para preparação de nanocompósitos de HDLs e nanocarbonos.....	51
Figura 9	Crescimento do híbrido HDL NiMn-CNT: (I) Funcionalização do nanotubo de carbono; (II) Coprecipitação dos metais em presença do nanotubo...	53
Figura 10	Aparato experimental desenvolvido para síntese dos HDLs pelo método de co-precipitação.....	70
Figura 11	Sólidos de HDLs da esquerda para a direita: Co ₂ Al-CO ₃ _pH7,5, Co ₂ Al-CO ₃ _pH8,5 e Co ₂ Al-CO ₃ _pH9,5..	74
Figura 12	Sólidos de HDLs da esquerda para a direita: Co ₂ Al-CO ₃ _pH9,5, Co ₃ Al-CO ₃ _pH9,5, Co ₄ Al-CO ₃ _pH9,5 e Co ₅ Al-CO ₃ _pH9,5.....	75
Figura 13	Diagrama representativo da coloração dos HDL Co _R Al-CO ₃	76
Figura 14	Espectros eletrônicos UV-VIS no estado sólido dos HDLs com íons intercalantes carbonato, conversão da reflectância em absorbância pela equação de Beer-Plato.....	76
Figura 15	Difratogramas de raios X dos materiais Co ₂ Al-CO ₃ _pH9,5, Co ₂ Al-CO ₃ _pH8,5 e Co ₂ Al-CO ₃ _pH7,5..	79

Figura 16	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	81
Figura 17	Distribuição de espécies H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} considerando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de concentração.....	85
Figura 18	Espectros vibracionais IR dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$	89
Figura 19	Espectros vibracionais IR dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	90
Figura 20	Modos normais de vibração do íon CO_3^{2-}	92
Figura 21	Espectros Raman dos materiais de HDL com ânions intercalados de carbonato $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$; $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$; $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$. (radiação laser: 1064 nm).....	94
Figura 22	Curvas TG em atmosfera de nitrogênio obtidas dos materiais (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (-) $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (-) $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e (-) $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	97
Figura 23	Curvas DSC obtidas dos HDLs (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (-) $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (-) $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e (-) $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	98
Figura 24	Curvas DTG-MS em atmosfera de nitrogênio obtidas dos materiais de HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (B) $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (C) $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e (D) $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	100
Figura 25	Imagens de microscopia eletrônica de varredura em método SEI dos HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (B) $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (C) $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e (D) $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	102
Figura 26	Espectros de EPR dos HDLs de intercalante carbonato em razões molares Co/Al: (---) 2/1, (---) 3/1, (---) 4/1 e (---) 5/1 obtidos à temperatura ambiente.....	104
Figura 27	Espectro XPS $\text{Co}2p_{3/2}$ do sólido $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$...	106
Figura 28	Espectro XPS $\text{Co}2p_{3/2}$ do sólido $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$...	108
Figura 29	Sólidos dos HDLs da esquerda para a direita: $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$	110
Figura 30	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$	114
Figura 31	Espectros vibracionais no IR dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$	117

Figura 32	Modos normais de vibração dos íons NO_3^-	118
Figura 33	Espectros Raman dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$ (radiação laser 1064 nm).....	119
Figura 34	Curva TG dos materiais dos HDLs (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{7,5}$, (-) $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e (-) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, em atmosfera de N_2	122
Figura 35	Curvas DSC dos HDLs (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$ (-) $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e (-) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$	121
Figura 36	Curvas DTG-MS obtidas para os HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, (B) $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e (C) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$	125
Figura 37	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, (B) $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e (C) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$	126
Figura 38	Espectros de EPR dos HDLs de intercalantes carbonato, cloreto e nitrato à temperatura ambiente.	128
Figura 39	Suspensões dos HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e (B) $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ após o tratamento térmico a 70°C por 24 h.....	137
Figura 40	Materiais híbridos sintetizados e seus precursores...	138
Figura 41	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$	141
Figura 42	Arranjo proposto para os ânions 2-aminotereftalato em HDL de cobalto e alumínio.....	141
Figura 43	Dimensões calculadas dos íons tereftalato e 2-aminotereftalato pelo software Chemdraw 12.....	142
Figura 44	Imagens do tratamento ácido com HCl 10% (v/v) do HDL $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e obtenção do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$...	143
Figura 45	Difratograma de raios X do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	145
Figura 46	Fotografia dos tubos de ensaios dos testes de solubilidade para o material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ para alguns dos solventes e soluções testados.....	146
Figura 47	Curvas TG dos materiais híbridos $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$, em atmosfera de N_2	148
Figura 48	Curvas DTG-MS do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-TA}$	150
Figura 49	Curvas DTG-MS do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$	151
Figura 50	Curvas DTG-MS do material híbrido $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$	152
Figura 51	Curvas TG do precursor ácido 2-aminotereftálico (ATAH) e composto $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$, em atmosfera de N_2 .	155
Figura 52	Curvas TG-DTG-DSC do material reagente ATAH, atmosfera de N_2	158

Figura 53	Curvas TG-DTG-DSC do material reagente ATAOX _{HCl} , atmosfera de N ₂	158
Figura 54	Curva TG-MS obtida para o reagente ATAH.....	158
Figura 55	Curva TG-MS obtida para o material ATAOX _{HCl}	158
Figura 56	Espectros eletrônicos UV-VIS das suspensões de Co ₂ Al-ATA ao longo da síntese. As curvas de coloração azul e rosa são espectros obtidos após tratamento térmico.....	160
Figura 57	Espectros eletrônicos UV-VIS do ATAOX _{HCl} em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹	161
Figura 58	Espectros de EPR dos materiais de Co ₂ Al-ATA e ATAOX _{HCl}	162
Figura 59	Espectros de EPR dos materiais de Co ₂ Al-ATA e ATAOXHCl.....	163
Figura 60	Espectros vibracionais no IR dos materiais Co ₂ Al-ATA, Co ₂ Al-TA, Zn ₂ Al-ATA, ATA sódico na faixa 400-4000cm ⁻¹ (A) e de 1000-1800 cm ⁻¹ (B).....	164
Figura 61	Espectros Raman dos HDLs Co ₂ Al-ATA, Co ₂ Al-TA e Zn ₂ Al-ATA (laser de excitação 1064 nm) em 100-3500 cm ⁻¹ (A) e 1000-2000 cm ⁻¹ (B).....	168
Figura 62	Espectros vibracionais no Infravermelho dos compostos ácido 2-aminotereftálico (ATAH) e ATAOX _{HCl} na região de 4000-400 cm ⁻¹ (A) e 1750-400 cm ⁻¹ (B).....	170
Figura 63	Espectros Raman dos materiais ATAOX _{HCl} e ATAH (laser de excitação: 1064 nm).....	172
Figura 64	Mecanismo de síntese da polianilina.....	174
Figura 65	Possíveis acoplamentos do ânion ATA no processo de polimerização.....	175
Figura 66	Relação entre o valor de pH de síntese na formação de polímeros ou oligômeros de polianilina.....	176
Figura 67	Estruturas de polianilina	177
Figura 68	Espectros Raman da amostra Co ₂ Al-ATA (Parte inferior) e da amostra ATAOX _{HCl} (Parte superior) obtidos com radiações laser 1064, 632,8 e 532 nm...	178
Figura 69	Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) Co 2p _{3/2} do composto Co ₂ Al-ATA.....	184
Figura 70	Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) N1s do composto Co ₂ Al-ATA.....	186
Figura 71	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pelo método SEI do material Co ₂ Al-ATA.....	188

Figura 72	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pelo método SEI do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	189
Figura 73	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) no modo HAADF do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$	190
Figura 74	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) do material (A) $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e (B) $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ no modo no HAADF	191
Figura 75	Modelo do processo de polimerização radicalar do ânion 2-aminotereftalato em HDL de cobalto e alumínio.....	193
Figura 76	Representação ilustrativa dos cadinhos utilizados nos processos de pirólise do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$	198
Figura 77	Curva TG do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ em atmosfera de N_2	201
Figura 78	Representação esquemática da difusão de gases nas balanças dos equipamentos de análise térmica da SHIMADZU TGA-50 e NETZCH 409PC.....	203
Figura 79	Representação esquemática do forno tubular e os sistemas adaptados nos experimentos do presente trabalho.....	204
Figura 80	Representação esquemática da difusão dos gases de decomposição do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e de arraste N_2 em cadinhos cilíndricos e barca.....	206
Figura 81	Difratogramas de raios X (DRX) dos produtos de pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ relativos à série FT.....	208
Figura 82	Difratogramas de raios X (DRX) dos produtos de pirólise do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ relativos a série FTR.	211
Figura 83	Espectros vibracionais no Infravermelho dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série FTR.....	216
Figura 84	Espectros vibracionais no IR reportados na literatura dos óxidos Co_3O_4 , CoAl_2O_4 com dopagem com cobalto metálico.....	217
Figura 85	Espectros Raman dos materiais pirolisados na série FTR (radiação de excitação laser: 632,8 nm).....	219
Figura 86	Representação do diagrama de Ellingham simplificado.	222
Figura 87	Curvas TG em atmosfera de ar sintético dos produtos da pirólise da série FTR.....	224
Figura 88	Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 18 (H_2O) da série FTR.....	226
Figura 89	Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 30 (NO) da série FTR.....	226
Figura 90	Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 44 (CO_2) da série FTR.....	227

Figura 91	Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 46 (NO_2) da série FTR.....	227
Figura 92	Curvas DSC dos materiais pirolisados na série FTR.	228
Figura 93	Curvas TG do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em ar sintético.....	230
Figura 94	Curvas de histerese magnética dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série FTR.....	233
Figura 95	Difratogramas de raios X (DRX) dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.....	237
Figura 96	Espectros vibracionais no IR para produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.....	240
Figura 97	Espectros vibracionais Raman obtidos para os produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série 800 (radiação do laser: 632,8 nm).....	241
Figura 98	Curvas TG em atmosfera de ar sintético dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.....	242
Figura 99	Curvas DSC em ar sintético dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.....	243
Figura 100	Curvas MS, fragmento m/z 44 em ar sintético dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.....	244
Figura 101	Curvas de histerese magnética dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série 800.....	246
Figura 102	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material FT_B_800 em diferentes magnificações.....	248
Figura 103	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material FT_CP_800 em diferentes magnificações..	249
Figura 104	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material FTR_CP_800 em diferentes magnificações.	250

Lista de Tabelas

	Pg.
Tabela 1	Sistemas cristalinos dos hidróxidos e óxido de alumínio..... 39
Tabela 2	Materiais utilizados nos experimentos do presente estudo..... 59
Tabela 3	Equipamentos utilizados no preparo, síntese, tratamentos térmicos e purificação dos materiais de HDLs..... 60
Tabela 4	Razão molar dos metais Cobalto e Alumínio nos HDLs intercalados com íons carbonato..... 78
Tabela 5	Valores de ângulo 2θ (graus) obtidos com base nos DRX dos materiais de HDLs $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$ 80
Tabela 6	Valores de ângulo 2θ (graus) obtidos com base nos DRX dos materiais HDLs $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$.. 81
Tabela 7	Valores de ângulo 2θ (graus), distâncias interplanares (d_{003}), parâmetros de cela unitária (a e c) e distribuição de carga/ A^2 obtidos com base no DRX dos materiais $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, 8,5 e 9,5..... 84
Tabela 8	Dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.. 90
Tabela 9	Dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3$, R igual 2, 3, 4 e 5..... 91
Tabela 10	Dados obtidos das curvas TG: porcentagem de perda de massa e temperaturas dos eventos das decomposições térmicas dos materiais $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ 97
Tabela 11	Fórmula geral proposta para HDLs $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, com R igual a 2, 3, 4 ou 5..... 98
Tabela 12	Razão molar dos metais (Cobalto/Alumínio) nos HDLs de intercalantes cloreto, nitrato e carbonato.... 111
Tabela 13	Valores de ângulo 2θ (graus) obtidos com base nos DRX dos materiais HDLs $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$ 115
Tabela 14	Parâmetros obtidos pelos difratogramas de raios X dos compostos com intercalantes cloreto, nitrato e carbonato..... 115
Tabela 15	Atribuição das bandas dos espectros IR para intercalação de cloreto, nitrato e carbonato..... 118

Tabela 16	Atribuição das bandas dos espectros espectroscopia Raman dos sólidos de intercalantes cloreto, nitrato e carbonato.....	119
Tabela 17	Dados obtidos das curvas TG: porcentagem de perda de massa e temperaturas dos eventos das decomposições térmicas dos materiais com intercalantes carbonato, cloreto e nitrato.....	121
Tabela 18	Formula proposta para os HDLs com intercalantes carbonato, cloreto e nitrato.....	124
Tabela 19	Atribuições dos picos de difratometria de raios X dos materiais híbridos $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$	141
Tabela 20	Quantificação dos cátions metálicos nos sólidos $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, $\text{Co}_2\text{Al-TA}$, $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	144
Tabela 21	Resultados dos testes de solubilidade do sólido $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em diferentes solventes e soluções.....	146
Tabela 22	Dados obtidos nas curvas TG-MS para os HDLs $\text{Co}_2\text{Al-TA}$, $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$	153
Tabela 23	Formula geral proposta dos HDLs $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$	154
Tabela 24	Dados obtidos nas curvas TG/DTG, DSC para amostra ATAH e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	156
Tabela 25	Dados referentes a análise CHN do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	159
Tabela 26	Atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos HDLs $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ e sal sódico.....	166
Tabela 27	Atribuições das bandas dos espectros IR dos materiais ATAH e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	171
Tabela 28	Verificação do tempo da diminuição de temperatura do forno tubular com e sem refrigeração com ar, a partir de 1000°C	207
Tabela 29	Estimativa do tamanho de partículas metálicas de Co^0 calculadas pela equação de Debye-Scherrer....	212
Tabela 30	Análise química (CHN) dos produtos obtidos na série FTR.....	215
Tabela 31	Dados de variação de energia livre padrão de Gibbs calculadas nas temperaturas de pirólise.....	222
Tabela 32	Estimativa da porcentagem em massa de Co^0 nos produtos de pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série FTR.....	232
Tabela 33	Tamanho de partículas metálicas de Co^0 calculadas pela equação de Debye-Scherrer para a série 800...	237
Tabela 34	Análise elementar CHN das amostras da série 800..	239
Tabela 35	Estimativa da quantidade de massa de Co^0 nos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.....	243

Lista de Abreviaturas e Siglas

HDL(s)	Hidróxido(s) Duplo(s) Lamelar(es)
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
MCPO	Material de Carbono com Poros Ordenados
CNT	“Carbon Nanotubes” Nanotubos de Carbono
BET	Brunauer Emmett Teller
EDLC	“Electric double-layer capacitor” Capacitores de Dupla Camada Eletroquímica
ODL	Óxido Duplo Lamelar
ICP-OES	“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry” Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
CHN	Análise Elementar Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
IR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
XPS	“X-ray Photoelectron Epectroscopy” Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X
TG	“Thermogravimetry” Termogravimetria
DTG	“Differential Thermogravimetry” Termogravimetria Derivada
DSC	“Differential Scanning Calorimetry” Calorimetria Exploratória Diferencial
UV-VIS	Região do Ultravioleta-Visível

SEM	“Scanning Electron Microscopy” Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	“Transmission Electron Microscopy” Microscopia Eletrônica de Transmissão
EPR	“Electron paramagnetic resonance” Ressonância Paramagnética Eletrônica
DRX	Difratometria de raios X
MS	Espectrometria de Massas
ATA	Ânion do ácido 2-Aminotereftálico
TA	Ânion do ácido Tereftálico
EXAFS	“Extended X-ray absorption fine structure” Espectroscopia de Absorção de raios X de Estrutura Fina
PANI	Polianilina
EB	Esmeraldina Base
ES	Esmeraldina Sal
PB	Pernigranilina Base
OS	Pernigranilina Sal
L	Leucoesmeraldina
MOF	“Metal-Organic Framework” Redes Metalorgânicas
FTR	Forno Tubular com Resfriamento
FT	Forno Tubular sem Resfriamento
CP	Cadinho Cilíndrico Poroso

B	Cadinho Barca
E	Atmosfera Estática
Hc	Coercividade
Mr	Remanência
Ms	Magnetização de Saturação
GO	Óxido de Grafeno

Glossário

Compósito	Material multicomponente compreendendo vários domínios de fases (não gasosos) em que pelo menos uma das fases é contínua ^a .
Híbrido	Material composto de mistura íntima de materiais inorgânicos e orgânicos ou de ambos ^a .
Capacitância	A carga armazenada por uma placa quando um conjunto de placas é submetido a uma diferença de potencial ^a .
Supercapacitores ou Capacitores Eletroquímicos	São dispositivos que podem ser carregados ou descarregados em curtos períodos de tempo, porém possuem densidade de energia menor que as baterias ^b .
Comportamento Pseudo-capacitivo	Capacitores eletroquímicos que utilizam-se de reações redox rápidas na superfície de materiais ativos ^b .
Corrente de dupla camada	Corrente associada ao carregamento da dupla camada elétrica, na interface do eletrodo, não associado a processos redox faradáicos ^a .
Temperatura de Curie	Temperatura de transição que altera as características de um material ferromagnético tornando-se paramagnético ^c .

a) <https://goldbook.iupac.org/>; Acessado em 17/01/2017

b) Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. Nat Mater 2008

c) Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. 1^a. New Delhi: Chapman and Hall; 1991.

Coercividade	A força do campo magnético reverso necessária (H_c) que reduz a indução magnética a zero ^c .
Magnetização de Saturação	A condição em que todos os dipolos magnéticos estão alinhados na direção do campo magnético ^c .
Material Diamagnético	Material em que a suscetibilidade magnética é negativa, ou seja, a magnetização decresce com o aumento do campo magnético ^d .
Material Paramagnético	Materiais que possuem momento magnético com fraco acoplamento ^d .
Material Ferromagnético ou Ferrimagnético	Materiais que possuem características magnéticas em que ao aplicar-se pequenas variações de campo magnético externo, uma alta resposta magnética é obtida ^d .
Material Anti-Ferromagnético	Materiais que apresentam alinhamento dos momentos magnéticos paralelo e antiparalelo, de modo que o material resultante apresente magnetismo apenas a temperaturas específicas ^d .
Efeito Jahn-Teller	Consiste na distorção estrutural tetragonal provocada pela ocupação desigual dos orbitais t_{2g} e e_g em compostos não lineares ^e .

d) Spaldin NA. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. 2^a. New York: Cambridge University Press; 2010.

e) Lee JD. Química Inorgânica: não tão concisa. 5^a edição. São Paulo: Blucher; 1999.

Sumário

	Pg.
Capítulo 1.....	28
1. Introdução.....	29
1.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	29
1.2. A Química do Cobalto e Alumínio.....	37
1.3. Propriedades e Aplicações de Hidróxidos Duplos Lamelares de Cobalto e Alumínio	45
1.4. Moldes inorgânicos utilizados para obtenção de réplicas de carbono.....	46
1.5. Nanocompósitos de HDLs com nanocarbonos.....	51
Capítulo 2.....	55
2. Objetivos.....	56
2.1. Objetivo Geral.....	56
2.2. Objetivos Específicos.....	56
Capítulo 3.....	58
3. Reagentes e Equipamentos.....	59
3.1. Reagentes.....	59
3.2. Equipamentos.....	60
3.2.1. Equipamentos Básicos.....	60
3.2.2. Equipamentos utilizados nas técnicas de caracterização.....	60
3.2.2.1. Análise de metais.....	60
3.2.2.2. Análise Elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN).....	61
3.2.2.3. Difractometria de raios X	61
3.2.2.4. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	62
3.2.2.5. Espectroscopia Raman.....	62
3.2.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	62
3.2.2.7. Técnicas de Análise Térmica.....	63

3.2.2.8. Espectroscopia Eletrônica	64
3.2.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	64
3.2.2.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	65
3.2.2.11. Medidas de Suscetibilidade Magnética.....	65
3.2.2.12. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	66
Capítulo 4.....	67
4. Intercalação de Ânions Inorgânicos em HDL de Cobalto e Alumínio.....	68
4.1. Motivação	68
4.2. Parte Experimental.....	69
4.2.1. Síntese dos HDLs intercalados com ânions inorgânicos pelo método de co-precipitação.....	69
4.3. Resultados e discussões.....	73
4.4. Conclusões Parciais.....	128
Capítulo 5.....	130
5. Intercalação do Íon 2-Aminotereftalato em HDL de cobalto e alumínio.....	131
5.1. Motivação.....	131
5.2. Parte Experimental.....	131
5.2.1. Intercalação do ânion 2-aminotereftalato em HDLs de Co/Al e Zn/Al.....	131
5.2.2. Intercalação do ânion tereftalato em HDL de Co/Al.....	135
5.3. Resultados e discussões.....	137
5.4. Conclusão Parciais.....	194
Capítulo 6.....	195

6. Materiais Derivados do Processo de Pirólise do Híbrido Co₂Al-ATA.....	196
6.1. Motivação.....	196
6.2. Parte Experimental.....	197
6.3. Resultados e discussões.....	200
6.4. Conclusões Parciais.....	251
Capítulo 7.....	252
7. Conclusões Finais e Perspectivas Futuras.....	253
Capítulo 8.....	256
8. Referências Bibliográficas	257
Apêndice 1.....	274
Anexo 1	

Capítulo 1:

Introdução

1. Introdução

1.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os compostos denominados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são conhecidos há mais de 150 anos; o primeiro mineral descoberto e estudado desse grupo foi a hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$ [1]. Esse mineral de coloração branca é encontrado raramente na natureza e a sua principal fonte está na cidade de Snarum na Noruega. Esses compostos lamelares têm a estrutura baseada no mineral brucita, $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ [2,3].

A estrutura dos HDLs é constituída de “folhas” ou lamelas com dimensões nanométricas de espessura e, por esse motivo, são denominados sólidos 2D (bidimensionalmente estruturados). A fórmula geral dos HDLs é $[\text{M}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2][(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, na qual M^{II} é um metal divalente como Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} , e M^{III} são cátions trivalentes como Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Ga^{3+} . Os cátions metálicos M^{II} e M^{III} ocupam o centro de octaedros e os íons hidróxido (OH^-), seus vértices. Os octaedros são então conectados entre si pelas arestas, formando lamelas (**Figura 1**) [4]. A relação entre os cátions M^{II} e M^{III} determina uma carga positiva nas lamelas do material que é compensada pela intercalação de espécies aniônicas (A^{n-}) e moléculas de água na região interlamelar [2–4].

Nos HDLs as lamelas se empilham levando a dois polítipos diferentes: um com estrutura romboédrica (simetria $3R$), cujo parâmetro c da célula unitária compreende três vezes o espaçamento basal e pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}M$. Outro, com estrutura hexagonal (simetria $2H$), no qual o parâmetro c da célula unitária corresponde a duas vezes o valor do espaçamento basal e pertencente ao grupo espacial $P6_3mmc$ [5–7].

Figura 1: Estrutura Idealizada dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), com ânions intercalados cloreto em simetria 3R.

Fonte: Adaptado de Constantino e Pinnavaia (1995) [7].

Os HDLs são normalmente sintetizados em laboratório com combinações distintas de cátions di ou trivalentes, sendo que essas combinações não são limitadas a um sistema binário. Há ocorrência de HDLs ternários e quaternários. Alterando-se a composição lamelar, são alteradas também as propriedades dos materiais formados [2].

Os materiais de HDLs apresentam versatilidade na sua aplicação e essa versatilidade é possível pois esse material tem a habilidade de intercalar tanto ânions pequenos como cloreto, nitrato e carbonato, como também ânions maiores como os polioxometalatos. Moléculas neutras também podem ser intercaladas desde que concomitantemente a outros ânions [1,8].

Existem muitos métodos na literatura para o preparo de HDLs, dentre os quais se destacam os métodos de co-precipitação, troca iônica, sol-gel, uréia,

hexametilenotetramina (HMT) [9] e de reconstrução [1,8,10]. Pode-se ainda dividir esses métodos em diretos (métodos de etapa única) e indiretos (métodos que envolvem duas ou mais etapas).

Os métodos de troca iônica e reconstrução são considerados métodos indiretos. No primeiro tem-se primeiramente a formação do HDL com ânion intercalante cloreto ou nitrato pelo método de co-precipitação e, posteriormente, a troca pelo ânion de interesse [11]. No método de reconstrução há primeiramente a formação do HDL pelo método de co-precipitação e, posteriormente, a calcinação do composto a 500-600°C; em seguida, os óxidos metálicos resultantes são levados à agitação constante em solução aquosa do ânion de interesse [12].

Em relação a produção de HDLs com intercalantes de ânions inorgânicos como, por exemplo, o carbonato, o método da ureia é considerado um método direto. Nesse método, que se destaca por criar partículas de dimensões micrométricas, ocorre a termólise da ureia, gerando gases NH_3 e CO_2 , que em equilíbrio com a água controlam o valor de pH de síntese e, também, a lenta formação de ânions carbonato que é o fator importante para o crescimento das partículas de HDL. Porém, quando o objetivo é intercalar espécies orgânicas, é necessário pelo menos três etapas para intercalar a espécie desejada e, portanto, o método é considerado indireto.

Outro método similar ao da ureia é o método HMT, que assim como o método da ureia produz partículas de tamanho micrométrico e uniforme. Nesse método ocorre a termólise das moléculas de HMT gerando amônia e formaldeído. O formaldeído não é intercalado no HDL pois pode ser oxidado a ácido fórmico que, por sua vez, é oxidado a CO_2 [13]. Porém, assim como o

método da ureia, o da HMT é considerado indireto na intercalação de espécies orgânicas.

O método sol-gel, diferentemente dos métodos da ureia e HMT, é utilizado para produção de partículas nanométricas. Essa metodologia foi inicialmente utilizada na preparação de óxidos metálicos, com base em um precursor que forme redes poliméricas. O processo consiste na hidrólise de um precursor alcóxido em solução aquosa ou de etanol em HNO_3 , sob condição ambiente para produção de um sol particulado ou polimérico. Esse método é considerado direto para a produção de HDLs intercalados com íons nitrato [14].

O método de co-precipitação consiste na adição lenta de uma solução mista dos sais de cátions di e trivalentes, concomitantemente a uma solução alcalina de modo a se manter o valor de pH de síntese constante. As soluções são adicionadas sobre a solução do ânion a ser intercalado. Geralmente pode ser associado a tratamento hidrotérmico pós-síntese, de modo a aumentar a cristalinidade e homogeneidade do HDL formado [8,10,14].

O mecanismo da síntese por co-precipitação é baseado na hidrólise da água e condensação dos aqua-complexos em solução, o que conduz à formação de lamelas de fase tipo brucita, com cátions metálicos (M^{2+} e M^{3+}) dispersos e ânions solvatados na região interlamelar. Esse método fornece a possibilidade do controle de uma série de parâmetros como valores de pH, temperatura, razão entre os cátions, tempo de envelhecimento, velocidade de agitação e concentração das soluções dos cátions metálicos utilizadas. A alteração desses parâmetros altera também propriedades como a cristalinidade, tamanho e distribuição das partículas, pureza e estabilidade [14].

O mecanismo de formação dos HDLs passa por duas etapas distintas: na primeira forma-se o hidróxido dos cátions di e trivalentes (fase tipo brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) e, posteriormente, forma-se a fase HDL (tipo hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6][\text{CO}_3^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$). Porém, não é consenso na literatura, se na primeira fase os hidróxidos dos cátions precipitam simultaneamente, ou ordenadamente [14].

Segundo Sun e Dey (2015) [15] a estabilidade e a formação das estruturas de HDLs depende também da interação eletrostática da lamela com o ânion a ser intercalado, afetando a morfologia, tamanho e homogeneidade das partículas [15]. Os autores acompanharam a formação de HDL de zinco e alumínio contendo quantidades diferentes de íons nitrato e carbonato. Os materiais foram monitorados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, medidas de tamanho de partículas e de potencial Zeta. Logo após a obtenção dos sólidos por co-precipitação, observou-se que as nanopartículas primárias contendo nitrato e carbonato são amorfas com domínios cristalinos em escala nanométrica. O crescimento das partículas ocorre em maior velocidade na direção das arestas (superfícies com alta energia) do que na direção da superfície basal, produzindo partículas em forma de discos. O alto valor de potencial zeta (aproximadamente +36 mV) atesta a estabilidade da dispersão. Ao longo do tratamento hidrotérmico, o tamanho das partículas aumenta, a estrutura se torna cristalina (devido rearranjo atômico) e o potencial Zeta aumenta. Diferentemente, no caso da intercalação de ânions carbonato, a alta interação eletrostática entre as lamelas positivas e o ânion divalente promove a formação de domínios cristalinos ao final do processo de

co-precipitação e, após o tratamento hidrotérmico a 85°C, a cristalinidade e homogeneidade das partículas aumentam [15].

A formação dos HDLs sem considerar as etapas intermediárias pode ser representada pela **Equação 1** [16].

O estudo termodinâmico do processo de formação do material lamelar em cada método de síntese é distinto, pois deve ser considerada uma série de fatores. O trabalho desenvolvido por Bravo-Suárez e colaboradores (2004) [16] destaca a termodinâmica dos processos de formação dos HDLs pelos métodos de reconstrução hidrotérmica e o método de co-precipitação.

No caso do método de co-precipitação, existem diferenças entre as energias de formação dos HDLs com diferentes ânions na região interlamelar, considerando a formação dos hidróxidos dos cátions di e trivalentes separadamente e a posterior formação da fase tipo hidrotalcita [16].

Destaca-se ainda que a formação dos HDLs à temperatura ambiente apresenta sempre valores negativos de ΔG_m^0 , e a energia é menor quando os precursores são sais de cloreto [16].

No caso de ânions como cloreto e nitrato, cinco fatores de contribuição são considerados para o cálculo da energia livre de Gibbs de formação dos HDLs pelo método de co-precipitação: (1) relacionado à diferença de energia entre o sal precursor e o hidróxido do cátion divalente; (2) correspondente à diferença de energia entre o sal precursor e o hidróxido do cátion trivalente; (3) relativo ao ânion intercalado no HDL; (4) e (5) atribuídos à contribuição dos ânions em

equilíbrio em solução dos cátions di e trivalente, respectivamente. Considera-se a seguinte reação de formação de HDL (**Equação 2**), segundo Bravo-Suárez e colaboradores (2004) [16].

Pela substituição das reações de formação dos produtos **Equação 1 e 2**, tem-se a somatória dos ΔG_m^0 de formação do HDL (**Equação 3**).

$$\begin{aligned} \Delta G_m^0\{T, HDL\} = & (1-x)[\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(B^-)_2\}] + \\ & (x)[\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(B^-)_3\}] + \\ & (x)[\Delta_c G_m^0\{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\}] + \\ & 2 [\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}] + \\ & x [\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}] \end{aligned} \quad (3)$$

Pode-se verificar que calculando-se as variações de energia livre de Gibbs molar (ΔG_m^0) para intercalação de diferentes ânions inorgânicos o carbonato é o mais termodinamicamente favorável. Por este motivo, comumente são encontradas contaminações do ânion, reportadas na literatura, já que é advindo do equilíbrio entre a água e o CO_2 atmosférico [16]. Serão calculadas as variações de energia de Gibbs molar para a intercalação dos ânions inorgânicos CO_3^{2-} , Cl^- e NO_3^- a ser apresentado no Capítulo 1.

Na literatura são encontrados trabalhos com HDLs intercalados com ânions inorgânicos simples ou espécies orgânicas e esses estudos englobam um grande campo de aplicações (**Figura 2**) [2,4,5,14,17–19].

Figura 2: Áreas de interesse para aplicações de HDLs.

Dentre as aplicações eletroquímicas dos HDLs com intercalantes de ânions inorgânicos, destacam-se o desenvolvimento de sensores químicos na detecção de gases tóxicos como NO, NO₂, CO, CO₂ e CH₄ [20,21], e sensores biológicos como, por exemplo, na detecção de moléculas de bisfenol A [22].

Outras aplicações eletroquímicas para HDLs, relacionadas com o desenvolvimento de materiais aplicados como catalisadores da oxidação da água [23,24] e supercapacitores, [25–27] estão geralmente relacionadas a matrizes contendo cátions de metais de transição como componentes das lamelas (Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ e Mn³⁺, entre outros) [23–27].

Estudos recentes sugerem que HDLs contendo Zn/Co são bons catalisadores para reações de evolução de oxigênio com baixo sobrepotencial

e alta eficiência, cerca de dez vezes maior que para os compostos $\text{Co}(\text{OH})_2$ e Co_3O_4 . A alta eficiência pode estar relacionada a estrutura de microporos dos HDLs, permitindo rápida difusão dos reagentes e produtos, acompanhada de mais sítios ativos [19].

Estudos realizados com HDLs de ânions inorgânicos simples (Cl^- , NO_3^- e CO_3^{2-}) evidenciam uma alta capacitância específica dos HDL constituídos de lamelas com metais de transição. Os valores de capacitância específica desses materiais apresentam valores elevados entre 1800 e 2700 F g^{-1} , quando comparados a outros materiais [25–27].

Dentre os principais HDLs estudados para desenvolvimento de materiais com aplicações eletroquímicas estão os de componente lamelar de cobalto e alumínio, que foram objeto de estudo na presente Tese.

1.2. A Química do Cobalto e Alumínio

A síntese e o entendimento da formação dos HDLs contendo os elementos cobalto e alumínio na lamela e seus derivados híbridos com espécies orgânicas requerem também o conhecimento das propriedades de seus hidróxidos, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$, assim como seus óxidos.

O elemento alumínio tem número atômico 13, possuindo um único isótopo abundante, ^{27}Al . O momento magnético nuclear é cerca de $1,84 \times 10^{-26} \text{ A m}^2$. O alumínio metálico geralmente cristaliza-se em uma estrutura cúbica de face centrada e é estável de 4 K até sua temperatura de fusão (932 K) [28].

As fases cristalinas do hidróxido de alumínio são a Gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), Bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) e a Nordstrandita ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$); há também as fases

relacionadas aos oxo-hidróxidos de alumínio, que são o Diásporo (α -AlO(OH)) e a Boehmita (γ -AlO(OH)). A única fase de óxido de alumínio estável em sistema aquoso é a fase Corundum (α -Al₂O₃)[29]. Os hidróxido e oxo-hidróxidos de alumínio têm caráter anfótero: em soluções básicas (valores de pH superiores a 9,5) forma-se o complexo tetrahidroxialuminato e em meio ácido (valores de pH inferiores a 4) forma-se o composto [Al(H₂O)₆]³⁺ (**Equação 4**) [30].

A decomposição térmica dos hidróxidos e oxo-hidróxidos de alumínio, sob ar atmosférico, gera alterações estruturais e de composição nos materiais até serem convertidos na fase α -Al₂O₃. Apesar da perda de massa ser expressiva entre 15 a 34 %, o hábito dos cristais primários e agregados muda pouco. Ou seja, o óxido apresenta uma porosidade interna, sem alterar as propriedades morfológicas e características do precursor [29].

Existem ainda as formas de hidróxidos duplos lamelares de ocorrência natural com alumínio em sua composição, com destaque para os minerais hidrotalcita [Mg₆Al₂(OH)₁₆][CO₃·4H₂O], manasseita [Mg₆Al₂(OH)₁₆][CO₃·4H₂O] e takovita [Ni₆Al₂(OH)₁₆][(CO₃)_{1-2x}(OH)_x·4H₂O] [2].

As propriedades cristalográficas destes hidróxidos e hidróxidos mistos de alumínio estão apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1: Sistemas cristalinos dos hidróxidos e óxido de alumínio.**Fonte:** Adaptado de Hudson e colaboradores (2011) [2,6,29].

Fase	Fórmula	Sistema Cristalino	Grupo Espacial
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico	C^{5_2h}
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Triclínico	-
Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico	C^{5_2h}
Nordstrandita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Triclínico	C^{1_i}
Hidrotalcita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}$	Romboédrico	$\text{R}\bar{3}\text{m}$
Manasseita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}$	Hexagonal	$\text{P6}_3\text{mmc}$
Takovita	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}$	Hexagonal	$\text{P6}_3\text{mmc}$

O elemento cobalto, por sua vez, é um elemento da família dos metais de transição (grupo 9), localizado no quarto período da tabela periódica. Apenas um de seus isótopos é estável e ocorre naturalmente (^{59}Co) [31].

O cobalto metálico possui duas fases cristalinas. A primeira fase ($\epsilon\text{-Co}$) possui estrutura de empacotamento denso hexagonal e é estável abaixo de 400°C , enquanto a segunda fase ($\alpha\text{-Co}$) possui estrutura cristalino cúbico de face centrada e é estável apenas a temperaturas mais altas. O mecanismo de conversão entre as fases $\alpha\text{-Co}$ e $\epsilon\text{-Co}$ envolve movimentos de deslocamentos nos planos octaédricos no sistema cúbico [31].

O cobalto metálico possui ponto de fusão de 1495°C e de ebulição, em pressões atmosféricas, de 2800°C . O material puro de cobalto metálico possui também o maior valor de temperatura de Curie (1121°C). A forma $\epsilon\text{-Co}$ é considerada ferromagnética em qualquer temperatura enquanto a forma $\alpha\text{-Co}$ apresenta magnetismo até a temperatura de Curie, na qual o material se torna paramagnético. As propriedades magnéticas do cobalto metálico dependem, por sua vez, da pureza do material.

Uma imensa variedade de compostos de cobalto(II) é conhecida. Dentre os principais compostos, tem-se: Co_3O_4 , CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$ e CoS_2 . Os sais de

cobalto(II) (CoCl_2 , CoBr_2 , CoSO_4), com exceção do carbonato, quando hidratados são róseos ou vermelhos [32].

Observa-se a ocorrência de cobalto em dois principais estados de oxidação: (+2) ou (+3), sendo que o primeiro apresenta maior estabilidade em solução aquosa [33]. Em meio aquoso ácido e na ausência de agentes complexantes, a conversão de cobalto divalente a cobalto trivalente é dificultada, uma vez que o potencial de redução do aqua-complexo de cobalto trivalente é alto (**Equação 5**) [34].

Considerando a química de coordenação dos compostos de oxidação (+2) e (+3) de cobalto, constata-se que complexos de Co(III) são geralmente octaédricos, já que a diferença entre a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) do complexo octaédrico de baixo spin, configuração eletrônica $(t_{2g})^6 (e_g)^0$, é bem maior que em complexos tetraédricos [35].

Quanto ao Co(II) , tem-se uma diferença bem menor entre a EECC dos complexos tetraédricos e octaédricos; portanto, é comum tais complexos coexistirem. A formação de complexos octaédricos de spin baixo ou alto de Co^{2+} dependerão da força do ligante; porém, são mais comuns complexos de spin alto, cuja configuração eletrônica é $(t_{2g})^5 (e_g)^2$, e apresentam cores menos intensas em relação a complexos tetraédricos $(e)^4 (t_2)^3$ [32,35].

Pode-se ainda considerar a degenerescência do campo cristalino de forma diferenciada para complexos octaédricos de Co(II) , d^7 , para os quais observa-se o efeito Jahn-Teller; porém os complexos apresentam uma distorção fraca.

No caso de complexos Co(III), d^6 , não há relatos do efeito Jahn-Teller. Cabe salientar que complexos de cobalto(III) são mais estáveis e mais numerosos que complexo de cobalto(II), principalmente com ligantes de campo forte [32,35].

Quando é adicionado hidróxido de sódio (NaOH) a uma solução contendo cobalto(II), há imediatamente a formação de um precipitado inicialmente azul (menor estabilidade) correspondente à fase do tipo hidrotalcita, α -Co(OH)₂, e com o passar do tempo essa fase é convertida à fase do tipo brucita, β -Co(OH)₂, tornando-se rosa (maior estabilidade). A **Figura 3** mostra a estrutura dos dois compostos de Co(OH)₂. O hidróxido de cobalto trivalente (Co(OH)₃), assim como o cátion Co³⁺, não é estável em sistemas aquosos [36–38].

Figura 3: Esquema das estruturas das fases Brucita, β -Co(OH)₂, e Hidrotalcita α -Co(OH)₂.

Fonte: Adaptado de Ma e colaboradores (2006) [37].

A estrutura β -Co(OH)₂ possui os centros dos octaedros ocupados por íons Co(II) e os vértices constituídos de íons hidroxila (OH⁻), de modo que os octaedros sejam interconectados pelas arestas. A coloração rosa teria sua origem na presença de cobalto em sítio octaédrico. Diferentemente ao composto β -Co(OH)₂, a fase α -Co(OH)₂ possui carga residual positiva (Co(OH)_{2-x}) e as explicações sobre esse fato são discordantes. A explicação mais aceita é que inicialmente a fase α -Co(OH)₂ apresenta estrutura mista com íons Co(II) em sítios octaédricos e tetraédricos, e o ânion do sal precursor se coordena ao cobalto dos sítios tetraédricos [37]. A cor azul advém da presença de íons cobalto em sítio tetraédrico.

Além dos hidróxidos, há também cinco tipos de óxido de cobalto conhecidos: CoO₂, Co₂O₃, Co₃O₄ e CoO, sendo que aquelas com cobalto de valência maior que (+3) são instáveis [39].

A reação de oxidação do Co(OH)₂ em ar atmosférico ou sintético resulta em CoO(OH) e H₂O, como sugerem as reações representadas nas **Equações 6-8**. O oxo-hidróxido é um óxido não estequiométrico de estrutura hexagonal e lamelar com coloração marrom [32,33]. Na **Figura 4** está apresentada a imagem do processo de precipitação do Co(OH)₂ em géis orgânicos, de modo a elucidar melhor as transformações que ocorrem no processo de precipitação.

Figura 4: Fotos relativas à precipitação das fases α e β - Co(OH)_2 em gel orgânico (a) após adição inicial de NaOH, (b) após alguns minutos de reação, (c) após duas semanas de reação e (d) evidência da completa separação das fases em gel.

Fonte: Adaptado de El-Batlounie e colaboradores (2008) [38].

A fase de óxido do cobalto trivalente Co_2O_3 não é conhecida no estado puro. Geralmente a oxidação do hidróxido de cobalto(II) em atmosfera de ar atmosférico ou sintético gera o composto de valência mista Co_3O_4 de coloração preta. Entre 700-1000°C a fase mista se decompõe em ar formando a fase CoO [32,39].

O óxido misto de cobalto di e trivalente (Co_3O_4) possui uma estrutura do tipo espinélio normal, AB_2O_4 , com cátions Co^{2+} ocupando as vacâncias tetraédricas e os cátions Co^{3+} , as vacâncias octaédricas. Esse material possui característica antiferromagnética. Na literatura destacam-se os estudos sobre as aplicações de Co_3O_4 como catalisador, eletrodo para baterias de íons lítio e materiais magnéticos [40–42].

O óxido de cobalto divalente (CoO) cristaliza-se em uma estrutura cúbica de face centrada, apresenta anti-ferromagnetismo e coloração verde oliva. Esse

óxido pode ser obtido da decomposição do hidróxido de cobalto em atmosfera inerte de N_2 ou Ar [31,39,42].

A oxidação de cobalto divalente a trivalente também é observada para complexos. Os complexos de Co(II) oxidam facilmente em meios oxidantes como peróxido de hidrogênio, ou, ainda, em ar atmosférico; porém, a oxidação é mais suscetível em meio alcalino. Na presença de ligantes que têm grupos nitrogenados como, por exemplo $-NH_2$ ou $-NO_2$, o íon Co^{2+} também é facilmente oxidado [31].

Em geral, durante a decomposição térmica de HDLs, observa-se a formação do óxido do metal divalente e do espinélio de fórmula $M^{II}M^{III}_2O_4$. Devido à possibilidade de oxidação do Co(II) em presença de ar, no caso dos HDLs de cobalto e alumínio são evidenciadas, além da fase $CoAl_2O_4$, fases espinélio do tipo $Co^{II}[Co^{III}_{1-x}Al_x]_2O_4$ ($CoAl_2O_4$ para $x = 1$ e Co_3O_4 para $x = 0$).

O óxido misto $CoAl_2O_4$, conhecido popularmente como azul Thénard, apresenta estrutura de espinélio normal assim como o óxido Co_3O_4 . Os cátions Co^{2+} ocupam as vacâncias tetraédricas e os cátions Al^{3+} ocupam os sítios octaédricos [43].

O óxido de valência mista Co_2AlO_4 , por sua vez, apresenta uma estrutura mais complexa e é estável até $900^\circ C$. Acima dessa temperatura é convertido a $CoAl_2O_4$. A estrutura cristalina desse espinélio é estudada até hoje. Estudos computacionais indicam que em condições de equilíbrio, forma-se a fase de espinélio normal; porém, não se descarta a formação da fase de espinélio invertido [44].

1.3. Propriedades e Aplicações de Hidróxidos Duplos Lamelares de Cobalto e Alumínio

As aplicações de materiais derivados de HDLs de composição lamelar Co/Al estão correlacionadas com suas propriedades, com destaque no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos para sensores ou de supercapacitores. Ressalta-se também o interesse de HDLs de Co/Al na área de catálise como, por exemplo, na promoção da oxidação de ciclohexanol em ciclohexanona [45] e, também, na formação de nanotubos de carbono [46] (**Figura 5**).

Figura 5: Áreas de aplicação dos hidróxidos duplos lamelares de cobalto e alumínio.

Os HDLs de composição cobalto e alumínio, intercalados com íons nitrato, apresentaram alta sensibilidade para detecção de moléculas como peróxido de hidrogênio [47] e glicose [48], podendo ser aplicados então como sensores. Também é citada na literatura a aplicação de HDLs de Co/Al formados por

eletrodeposição em eletrodo de carbono vítreo para uso como sensores de pH. Os autores destacam a rápida resposta (5 s) e alta sensibilidade em altos valores de pH, o que não é uma propriedade comum para eletrodos convencionais [49].

Estudos também aplicam HDLs de Co/Al no desenvolvimento de supercapacitores. Wu e colaboradores (2015) [50] evidenciaram a alta capacitância específica (1043 F g^{-1} em 1 A g^{-1}) e alta remanescência da capacitância específica em maiores correntes (912 F g^{-1} em 20 A g^{-1}) para eletrodos de nanomateriais de HDL de Co/Al. Outros trabalhos apresentam HDLs Co/Al com capacitâncias específicas que variam entre 305 a 1734 F g^{-1} dependendo do método de preparação e, também, do efeito sinérgico proporcionado pela formação de compósitos de HDLs de Co/Al [51–53].

A formação de compósitos de materiais de HDLs de Co/Al ou dos óxidos provenientes da sua composição são intensamente estudados, com destaque para combinações com materiais derivados de alótropos de carbono, como nanotubos, grafite e o fulereno. Atualmente, o número de artigos publicados vem sendo intensificado devido ao isolamento do material constituinte de uma folha da grafite, o grafeno [54].

1.4. Moldes inorgânicos utilizados para obtenção de réplicas de carbono

Materiais porosos de carbono podem ser encontrados com estruturas contendo poros com larga distribuição de tamanhos (exemplo, carvão ativado) ou ordenados, denominados materiais de carbono poroso com poros

ordenados (MCPO). A pirólise de espécies orgânicas como blendas poliméricas, géis orgânicos, corantes, entre outras, formam geralmente estruturas de alta área superficial e volume de poros. Contudo, a distribuição de tamanho de poros é heterogênea e formam-se poros interconectados [55].

Na literatura são relatados inúmeros estudos de materiais derivados de estruturas inorgânicas de carbono. Os materiais mais comumente reportados são derivados de carbono com larga distribuição nos diâmetros médios dos poros, como no caso dos carvões ativados, ou materiais de carbono advindos de pirólise de polímeros e surfactantes. As aplicações desse tipo de carbono inorgânico são principalmente relatadas nas áreas de catálise (como suporte) e estudos de adsorção de poluentes. Porém, para outras aplicações, como desenvolvimento de materiais para armazenamento de gases (CH_4 , H_2) e supercapacitores, é necessário controlar a distribuição e tamanho dos poros dos materiais de carbono, gerando MCPO [56].

A carbonização de espécies orgânicas (polímeros, surfactantes, entre outros) assistidas por moldes permite a preparação de materiais de carbono com morfologia e tamanho controlados, além de baixa distribuição no diâmetro médio de poros [55].

Os moldes podem ser divididos em dois tipos, os moldes duros e moles. Os moldes duros ou “endotemplates” devem ser estáveis termicamente, quimicamente inertes ao precursor de carbono e ser passíveis de remoção para obtenção do material de carbono inorgânico “puro”. Esses moldes são geralmente utilizados para produção de MCPO, replicando a distribuição de poros dos “*templates*”. Os moldes moles ou “exotemplates”, por outro lado, envolvem o efeito sinérgico da automontagem entre o molde e o material

precursor de carbono orgânico, gerando estruturas de materiais de carbono porosos com poros em dimensões distintas aos poros do molde [55,57].

Dentre os moldes utilizados para obtenção de materiais de carbono poroso ordenado (MCPO), destacam-se as zeólitas, as sílicas mesoporosas, coloides de sílica e óxido de alumínio anódico (**Figura 6**). Porém outros “*templates*” vêm sendo explorados para produção de réplicas de carbono com diferentes propriedades: redes metalorgânicas (MOFs), argilominerais e hidróxidos duplos lamelares (HDLs) [56].

Figura 6: Utilização de moldes ou “Templates” de zeólitas, sílicas mesoporosas e coloides de sílica na produção de estruturas MCPO, com dimensões de poros micro, meso e macroporosas, respectivamente.

Recente estudo de Pinto e colaboradores (2016) [58] destacou mudança significativa no material de carbono proveniente da pirólise de biopolímeros quando são assistidos de molde de argilomineral. Os materiais de carbono

inorgânico apresentaram alta área superficial ($876 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($1,713 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) com características mesoporosas, diferentemente do material pirolisado sem a presença do molde, cuja área superficial ($445 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,076 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) foram inferiores, e os poros, em sua maioria, com característica microporosa e desordenada[58].

Em 2009, o artigo publicado por Geim (2009) intitulado “*Graphene: Status and Prospects*”[59], estabeleceu uma nova diretriz e missão aos pesquisadores, incentivando a pesquisa de métodos de produção do grafeno em larga escala, com a finalidade de desenvolver alternativas ao método inicialmente desenvolvido por Geim e Novoselov (2007)[54]. Dentre as possíveis alternativas de produção do grafeno, pode-se realçar enormes avanços nos modelos “*top-down*” e “*bottom-up*” (Figura 7).

Figura 7: Modelos “*top-down*” e “*bottom-up*” para a obtenção de materiais de grafeno.

O principal método na produção de grafeno com quantidade baixa de defeitos estruturais é o método de deposição química de vapor ou “*Chemical*

Vapor Deposition” (CVD), que consiste em expor uma superfície metálica ao fluxo contínuo de gases, como metano/propileno/amônia, em um forno a altas temperaturas. Os defeitos do metal formam depósitos de carbono criando núcleos de crescimento; após certo tempo, esses núcleos coalescem e por fim geram um filme de carbono sobre a superfície metálica. Esse método gera grafeno com poucos defeitos estruturais, mas é utilizado para produzir filmes de grafeno sobre pequenas superfícies metálicas, inviável para produção industrial de larga escala [60].

Recentemente, um novo método, que consiste na esfoliação da grafite, desenvolvido por Coleman e colaboradores (2013) [61,62] vem chamando atenção pela sua praticidade e obtenção de material de grafeno livre de defeitos. Consiste na esfoliação do grafite por agitação mecânica em Turrax em solvente N-metilpirrolidona (NMP) ou surfactante dodecilbenzenosulfonato de sódio, gerando suspensões de grafeno com mínimos defeitos estruturais. Entretanto o rendimento é equivalente a 1% de todo grafite utilizado, embora ele pode ser reciclado no processo.

O desenvolvimento de técnicas de baixo custo e alto rendimento na produção de grafeno ainda são investigadas. O HDL, como é um material bidimensionalmente estruturado, pode servir como possível molde para produção de grafeno em larga escala. Estudos recentes destacam excelentes resultados na interação entre hidróxidos duplos lamelares (HDL) e nanocarbonos [9,63–65].

1.5. Nanocompósitos de HDLs com nanocarbonos

Os HDLs podem ser utilizados como moldes para formação de carbono inorgânico como o grafeno, mas o principal interesse dos pesquisadores atualmente consiste no efeito sinérgico e propriedades dos compósitos formados da interação entre a matriz inorgânica (HDL e/ou óxidos formados em sua decomposição térmica) e espécies formadas de nanocarbonos.

O preparo de compósitos de carbono e HDLs reflete nas propriedades e aplicações desses materiais. As estratégias principais utilizadas na literatura para a produção de nanocompósitos estão apresentadas na **Figura 8**.

Figura 8: Estratégias de síntese para preparação de nanocompósitos de HDLs e nanocarbonos.

Fonte: Adaptado de Zhao e colaboradores (2012) [65].

No artigo de revisão publicado por Zhao e colaboradores (2012), os autores evidenciaram que os nanocompósitos de carbono como grafeno, fulereno e nanotubos com HDLs têm grande aplicações potenciais nas áreas de armazenamento de energia, no desenvolvimento de eletrodos de baterias de íons lítio, bem como nas áreas de catálise, tratamentos de resíduos e na liberação controlada de fármacos. Os autores evidenciaram que uma das rotas favoráveis é a carbonização de ânions orgânicos interlamelares, utilizando os HDLs como uma espécie de nanoreator, onde há a formação de óxidos duplos lamelares (ODL) e carbono inorgânico (**Figura 8D**); essa rota é interessante pois gera carbonos com características micro/mesoporosas [65].

Os HDLs são aplicados em estudos eletroquímicos, pois os hidróxidos e óxidos dos metais com pseudo capacitância como cobalto, níquel, rutênio e manganês, conferem ao sistema a valência mista dos metais para reações reversíveis de Faraday. Portanto, a hierarquização desses materiais com alótropos de carbono, como nanotubos de carbono, podem ser um dos meio pelo qual seja possível desenvolver materiais supercapacitores com alta flexibilidade para dispositivos eletrônicos de uso comum [66].

No trabalho desenvolvido por Zhao e colaboradores (2014), HDLs de níquel e manganês são sintetizados na presença de nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados com grupos (-C=O), (-COO⁻) e (-OH) (**Figura 9**). Os cátions metálicos de níquel e manganês adsorvem na superfície carregada dos nanotubos e, pelo método de co-precipitação, crescem de modo perpendicular à superfície [66].

Análises de área superficial e distribuição de poros foram realizadas e observou-se uma área BET de 198 m² g⁻¹ e volume poroso de 0,38 cm³ g⁻¹, em

uma isoterma típica do tipo IV, evidenciando mesoporosidade na estrutura. Tal distribuição de poros favorece a utilização do material como catalisador. Os testes eletroquímicos para o material indicam o alto potencial para aplicação em supercapacitores: o composto apresenta capacitância específica de $2980 \text{ A}^2 \text{ g}^{-1}$ em $1,5 \text{ A g}^{-1}$, e retenção da capacitância de 91% após 2000 ciclos [66].

Figura 9: Crescimento do híbrido HDL NiMn-CNT: (I) Funcionalização do nanotubo de carbono; (II) Co-precipitação dos metais em presença do nanotubo.

Fonte: Zhao e colaboradores (2014) [66].

Estudos recentes de Vialat e colaboradores (2014) [67] comprovam a alta densidade de energia dos HDLs monometálicos de cobalto $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3^{2-}$, devido à molhabilidade pelo eletrólito e rápida resposta redox superficial. Esses dados sugerem que há potencial aplicação desses materiais em dispositivos capacitores de dupla camada eletroquímica (EDLC). O material de HDL monometálico apresentou capacitância específica equivalente a 1490 F g^{-1} , similar a híbridos de HDLs com nanotubos de carbono, hidróxidos de níquel/nanocarbonos e óxidos de cobalto dopados em microesferas de carbono. Cabe salientar que a formação de híbridos de HDLs com

nanocarbonos podem acarretar em um aumento significativo da capacitância específica em relação aos componentes precursores.

Pesquisas recentes demonstram a importância da dopagem das estruturas de nanocarbonos com nitrogênio. A presença de grupos pirróis, piridínicos e quaternários de nitrogênio nos precursores de carbono pode auxiliar na reação de oxidação da água, devido ao par de elétrons livres em um sistema π conjugado, aumentando assim a atividade catalítica quando comparada a estruturas de carbono grafitico sem dopagem [68]. Na literatura, destacam-se ainda outras aplicações para materiais de carbono dopados com nitrogênio, como é o caso de transistores com efeito de campo, ou ainda potencial aplicação como anodo em baterias de íons lítio e supercapacitores [69].

Como já destacado no presente capítulo, as propriedades dos materiais de HDLs com elementos de metais de transição, assim como o efeito sinérgico na formação de compósitos com alótropos de carbono, apresentam alto potencial no desenvolvimento de novos materiais com propriedades únicas.

O método da pirólise de ânions intercalados em HDLs de metais de transição permite não apenas a possibilidade de formação de compósitos de óxidos dos metais de transição e nanocarbonos, mas também é considerado potencial molde para produção de nanocarbonos bidimensionalmente estruturados, como o grafeno.

Capítulo 2:

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal da presente Tese foi preparar e caracterizar os produtos das sínteses dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) constituídos por cátions cobalto e alumínio intercalados com ânions inorgânicos simples e orgânicos carboxilados, bem como empregar o material híbrido inorgânico-orgânico para obtenção de nanocompósitos de óxidos e nanocarbonos pelo processo de pirólise. Há a necessidade de se desenvolver novos dispositivos com potencial para produção de novos supercapacitores. Os compósitos HDLs/nanocarbonos destacam-se pelo efeito sinérgico das propriedades de pseudo-capacitância dos HDLs contendo metais de transição e a alta capacitância de dupla camada eletrônica dos alótropos de carbono.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho eram:

1. Avaliar parâmetros de síntese como valor do pH de co-precipitação e razão molar Co/Al na síntese de HDLs intercalados com ânions carbonato;
2. Comparar as propriedades estruturais, térmicas e texturais do HDL intercalado com ânions carbonato com aqueles intercalados com os ânions nitrato e cloreto;
3. Identificar as transformações e o produto decorrentes da intercalação do ânion 2-aminotereftálico (ATA) em HDL de Co_2Al , comparando o produto

formado com a intercalação do ânion tereftalato; comparar o produto obtido na intercalação do ATA ao obtido na intercalação do mesmo em HDL com centro metálico de zinco e alumínio;

4. Caracterizar os produtos da pirólise do híbrido de HDL Co/Al intercalado com ATA, com foco na identificação das fases dos óxidos metálicos e do material de carbono formados no processo.

Capítulo 3:

Reagentes e

Equipamentos

3. Reagentes e Equipamentos

3.1. Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos desenvolvidos no presente trabalho estão apresentados na **Tabela 2**, bem como a marca e a pureza.

Tabela 2: Materiais utilizados nos experimentos do presente estudo.

Reagentes e Solventes	Procedência
Ácido tereftálico 98%	Aldrich
Ácido 2-aminotereftálico 99%	Aldrich
Nitrato de prata P.A.	Synth
Ácido clorídrico 33%	Synth
Álcool etílico absoluto P.A.	Synth
Ácido nítrico P.A. 65% / 70%	Synth
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma
ZnCl_2 98%	Aldrich
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	JTBaker
NaOH pellets	Merck
Na_2CO_3	Merck
Trifluoretanol (TFE)	Sigma-Aldrich
Solução de NH_3 28% (m/m)	Synth
Acetonitrila	Merck
Clorofórmio	Synth
Hidróxido de tetrabutilamônio 40%(TBAOH)	Sigma-Aldrich
H_2O_2 30%	Sigma-Aldrich

3.2. Equipamentos

3.2.1. Equipamentos Básicos

Os equipamentos comuns de utilização no laboratório para o desenvolvimento do presente trabalho estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: Equipamentos utilizados no preparo, síntese, tratamentos térmicos e purificação dos materiais de HDLs.

Equipamentos	Marca	Modelo
Balança semi-analítica	Marte	AI500
Agitador magnético	Fisatom	752 ^a
Titulador automático	Quimis	Q799-07
Agitador magnético com aquecimento	Redleys tech	Carousel tech
Centrífuga	Hermle	7383
Estufa	Nova Ética	---
Forno Tubular	Thermo Scientific	Lindeberg Blue
Balança Analítica	Shimadzu	AUY220

3.2.2. Equipamentos utilizados nas técnicas de caracterização

3.2.2.1. Análise de metais

As amostras sólidas de HDL foram devidamente pesadas em balança analítica (massa aproximada de 10 mg) e, então, submetidas ao ataque ácido à quente com 5 mL de HNO₃ concentrado.

Quando os sólidos apresentavam espécie orgânica, adicionou-se também 2 gotas de solução de H₂O₂ 30%. Após solubilização da amostra sólida, as soluções foram devidamente diluídas com água deionizada até volume final de 50 mL. O procedimento de preparação de amostra por solubilização foi feito em triplicata. As soluções foram encaminhadas à Central Analítica do (IQ-USP) para quantificação de metais em espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, radial) da Spectro, modelo Arcos,

nas linhas de emissão do Cobalto (228,616 nm), do Alumínio (396,152 nm) e do Zinco (213,856 nm).

3.2.2.2. Análise Elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN)

As análises elementares de CHN foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer modelo 2400 da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.2.2.3. Difratometria de raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas nos equipamentos do Instituto de Física da USP.

Os difratogramas de raios X das amostras de HDLs com intercalantes inorgânicos (cloreto, nitrato e carbonato) foram obtidos em difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima Plus, geometria Bragg-Brentano e monocromador de cristal de grafite. Para as medidas, utilizou-se tensão de 40 kV e 30 mA de corrente, e radiação $K\alpha$ de cobre (1,5418 Å). As análises foram realizadas na faixa de (2θ) 5° - 70°, com passo de 0,05 s⁻¹, tempo de aquisição de 5 s em rotação de 15 ° s⁻¹.

Os difratogramas de raios X dos materiais híbridos de HDLs com os ânions tereftalato e 2-aminotereftalato e dos materiais pirolisados foram obtidos pelo método do pó em equipamento Bruker, modelo D8 Advance, utilizando fonte de radiação $CuK\alpha$ (1,5418 Å), 40 kV e 30 mA de corrente. Utilizou-se o intervalo de varredura (2θ) na faixa de 2,5° - 70° para os híbridos de materiais orgânicos intercalados em HDLs e na faixa de 30° - 130° para os materiais pirolisados.

3.2.2.4. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IR) foram registrados no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do IQ-USP em um aparelho BrukerAlpha no modo de reflectância total atenuada em um intervalo de leitura de 400-4000 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.2.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados em equipamento FT-Raman Bruker, modelo RFS 100/S, dotado de detector de Ge (resfriado com N_2 líquido) e laser de $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ (1064 nm), na faixa de 100-3500 cm^{-1} , utilizando potência de laser de 25 e 80 mW, dependendo da amostra.

Os espectros Raman com radiação excitante 632,8 nm (laser de He-Ne, Renishaw RL633) foram obtidos no equipamento Renishaw inVia, acoplado a um microscópio Leica e detector CCD. O laser foi focado por uma lente de 50x e a potência foi mantida abaixo de 40 mW durante as medidas para evitar a degradação da amostra por aquecimento local. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do IQ-USP.

3.2.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) do IQ-UNESP, sob coordenação do Dr. Peter Hammer, em um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System (Berlim, Alemanha) com pressão base

abaixo de 5×10^{-7} Pa. A linha Mg $K\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253,6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução de Co 2p_{3/2}, Al2p, C1s, N1s, e O1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição (at.%) da camada superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5\%$. As linhas dos espectros foram corrigidas usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,1 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

Foram realizadas análises de alta resolução das séries de materiais de HDLs de intercalante carbonato em razão molar Co/Al iguais a 2 e 5 e, também, do material híbrido de HDL Co/Al e intercalante 2-aminotereftalato.

3.2.2.7. Análise Térmica

Estudos de análise térmica simultânea (TG-DSC) foram realizados em aparelho Netzsch, modelo 490 PC Luxx, acoplado a um espectrômetro de massas QMS 403C Aeolos em cadinho de Pt/Rh com camisa de Y₂O₃. Utilizaram-se 10-12 mg das amostras de HDLs intercalados com ânions inorgânicos (CO₃²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻) e 7 mg dos sólidos com ânions orgânicos de tereftalato e 2-aminotereftalato. Ambas as análises foram realizadas em atmosfera dinâmica de N₂, vazão do gás de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento

de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para a amostra de HDL com intercalante 2-aminotereftalato e seus produtos de pirólise, foram realizadas análises em atmosfera dinâmica de ar sintético, utilizando-se 7 mg de massa, vazão do gás de 50 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de forma idêntica ao tratamento em gás inerte N_2 .

As curvas TG do material híbrido de HDL com intercalante 2-aminotereftalato foram também obtidas em equipamento Shimadzu TGA-50, utilizando-se cadinho de alumina, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , com vazão de 50 mL min^{-1} , como teste prévio para as pirólises em forno tubular.

3.2.2.8. Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2401 PC equipado com esfera de integração com revestimento de sulfato de bário (BaSO_4) para análise de suspensão/solução, da amostra de $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$.

Os espectros eletrônicos dos sólidos de HDL intercalados com ânions carbonato foram obtidos do espectrômetro de fibra óptica Ocean Optics modelo DH2000-BAL, diretamente dos sólidos obtidos no modo de reflectância, e posteriormente convertidos à absorbância, dos sólidos de HDLs com intercalantes carbonato.

3.2.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras foram preparadas pela dispersão do pó em fita de carbono e posterior remoção do excesso com fluxo de gás N₂. As amostras de HDL de material híbrido com intercalante 2-aminotereftalato e o material ATAOK foram preparadas pela dispersão do material sólido em etanol, e as suspensões gotejadas em “*stubs*” de latão e alumínio, respectivamente.

As imagens foram obtidas na Central Analítica em equipamento FESEM JEOL modelo JSM-7401F, em modo de elétrons secundários (SEI), abertura 3 mm com potência de 5,0 kV em diferentes condições de magnificação.

As amostras dos materiais FT_B_800, RFT_CP_800 e FT_CP_800 foram obtidas em modo de elétrons retroespehados e elétrons secundários obtidos em microscópio eletrônico de varredura FEI Helios NanoLab 650 operando em 2 kV com espelho (MD) e os detectores de através da lente (TLD). Os materiais foram preparados pela dispersão dos pós secos em chips de Silício.

3.2.2.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Os materiais Co₂Al-ATA e ATAOK_{HCl} foram investigados pela aquisição de campo claro de alta resolução (BF-HRTEM) com microscópio eletrônico de transmissão como correção de aberração FEI Titan Themis operando em 300 kV. As amostras foram preparadas pelo contato direto do pó em grids de TEM.

3.2.2.11. Medidas de Suscetibilidade Magnética

As medidas de suscetibilidade magnética foram realizadas juntamente com o Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos do Instituto de Física da USP, no

Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM), em um equipamento VSM (do inglês "*Vibrating Sample Magnetometer*"), de marca EG&G Princeton Applied Research, acoplado a um eletroímã Walker Scientific INC. modelo 4500, com fonte Lakeshore de modelo 668.

As amostras foram inseridas nas cavidades de cápsulas de comprimidos (que são constituídas de uma gelatina contendo uma mistura de proteínas hidrossolúveis, principalmente colágeno). Anotou-se a massa de cada material. Cabe destacar que o material não apresentava mobilidade no interior da cápsula. Para as medidas, foi variado o campo magnético aplicado entre 2 e -2 Tesla.

3.2.2.12. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram obtidos pela Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira do Instituto de Química da USP em um equipamento da marca Bruker EMX, operando na banda X (9,5 GHz) com frequência de modulação 100 kHz e potência de feixe de aproximadamente 20 mW. As amostras em estado sólido foram acondicionadas em tubos de polipropileno e os espectros obtidos à temperatura ambiente.

Capítulo 4:

Intercalação de Ânions Inorgânicos em HDL de Cobalto e Alumínio

4. Intercalação de Ânions Inorgânicos em HDL de Cobalto e Alumínio

4.1. Motivação

Como apresentado no Capítulo 1, as fases de HDLs de cobalto e alumínio são importantes no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos. Porém, os trabalhos da literatura relatam alterações de cores, composições e estruturas quando a razão molar Co/Al é variada. Tais alterações produzem propriedades distintas nesses HDLs. Considerando as possíveis aplicações das fases HDL com cobalto, realizaram-se estudos com variação de parâmetros de síntese para melhor conhecer e caracterizar esses materiais.

Neste capítulo serão apresentados os dados da caracterização dos HDLs de cobalto e alumínio com os ânions inorgânicos simples nitrato, cloreto e carbonato. No caso da intercalação dos ânions carbonato, foram avaliados os produtos obtidos pelo método de co-precipitação em três valores diferentes de pH e em quatro diferentes razões molares Co/Al. Alterações significativas na coloração dos materiais foram observadas quando as razões entre os cátions são variadas.

O objetivo específico do presente capítulo consiste em avaliar a influência da alteração na razão molar Co/Al na estabilidade das fases de HDL, assim como avaliar o estado de oxidação do cátion cobalto presente nas lamelas.

O estudo de HDLs de cobalto e alumínio é de grande importância em virtude do interesse em suas propriedades para a área eletroquímica (como o desenvolvimento de supercapacitores e catalisadores da oxidação da água) e,

também, na área de catalisadores heterogêneos para promoção de reações de oxidação.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Síntese dos HDLs intercalados com ânions inorgânicos pelo método de co-precipitação

Foram preparadas, primeiramente, as soluções de 100 mL de cátions metálicos Co^{2+} e Al^{3+} com concentração aproximada de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ e, posteriormente, a solução de 250 mL de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na intercalação de ânions cloreto e carbonato foram pesados os precursores dos sais de cloreto dos cátions metálicos ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Na intercalação de íons nitrato foram pesados os sais de nitrato dos cátions ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Para a pesagem dos reagentes foi utilizada uma balança semi-analítica de precisão $\pm 0,001 \text{ g}$.

Os sais dos cátions Al^{3+} e Co^{2+} foram solubilizados em 100 mL de água deionizada e dispostos em seus respectivos *equipos de soro* de polietileno. No balão de três bocas foi adicionada água deionizada até cobrir a junção do eletrodo combinado de pH. Seguindo o método de co-precipitação, o fluxo da adição de cátions metálicos foi regulado manualmente e contrabalanceado pelo controle da adição de solução de NaOH por titulador automático até o valor do pH de síntese desejado. As adições foram feitas diretamente no balão de três bocas (**Figura 10**). No caso das sínteses para intercalação de íons cloreto e nitrato, os valores de pH foram mantidos em 7,5 durante o procedimento.

Figura 10: Aparato experimental desenvolvido para síntese dos HDLs pelo método de co-precipitação.

Após o término das sínteses, as suspensões resultantes foram submetidas ao processo de tratamento térmico por 24 h, sob aquecimento a 70 °C e agitação (500 rpm). A temperatura foi escolhida com base na literatura [70], que relata que acima de 100°C há a formação de fase Co_3O_4 juntamente com a fase HDL. As suspensões foram posteriormente centrifugadas a 10000 rpm por 5 min. Os sólidos depositados foram lavados com água deionizada; no sobrenadante foram realizados testes com solução de AgNO_3 com o objetivo de checar a presença de íons cloreto. Os sólidos foram lavados até obter teste negativo para íons cloreto. No caso da intercalação de íons nitrato, a suspensão foi lavada com água deionizada por seis vezes. Os materiais

isolados foram secos à pressão reduzida em dessecador à temperatura ambiente.

Nas intercalações de ânions carbonato, foram sintetizados HDLs com razão molar Co/Al igual a 2 em valores de pH de síntese 7,5, 8,5 e 9,5 e, também, razão Co/Al igual a 5 em valores de pH de síntese 7,5 e 9,5. Os demais valores de razões molares testados foram Co/Al iguais a 3 e 4, mas apenas no valor de pH 9,5. O **Fluxograma 1** relaciona todos os experimentos realizados conforme a descrição acima.

Fluxograma 1: Intercalação dos ânions carbonato, cloreto e nitrato em HDL pelo método de co-precipitação.

4.3. Resultados e discussões

A identidade dos sólidos sintetizados será abreviada para melhor fluidez do texto como segue: Co_RAl -Intercalante_pH de síntese, onde R representa a razão molar do cátion divalente em relação ao cátion trivalente. Por exemplo, a amostra identificada como $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$ corresponde àquela obtida empregando a razão molar Co/Al igual a 2/1 e valor de pH 7,5.

Os HDLs com intercalantes carbonato em razão molar Co/Al igual a 2 foram sintetizados nos seguintes valores de pH: 9,5; 8,5 e 7,5. Tal estudo foi necessário, pois são relatados em artigos publicados [71–73] apenas a síntese desses materiais em meio com valores de pH acima de 9,5. Portanto, foi realizado um estudo para identificar a influência das condições experimentais no grau de cristalinidade dos materiais, composição (relação molar entre os cátions metálicos), morfologia etc.

As sínteses dos HDLs com íons carbonato foram conduzidas em ar atmosférico de modo similar ao encontrado na literatura para o método de coprecipitação e aplicado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Sólidos Lamelares [74,75]. Inicialmente, para os valores de pH analisados, as primeiras gotas de solução rosa de cátions metálicos (Co^{2+} e Al^{3+}) caíram sobre a solução de carbonato (CO_3^{2-}) e não houve qualquer mudança na cor da suspensão resultante. No decorrer da síntese, aproximadamente 30 minutos após o início, a suspensão apresentava coloração rosa clara (**Figura 11**).

A síntese foi finalizada após cerca de 3 horas, devido à lenta adição da solução de cátions e adição contrabalanceada de NaOH, na qual a variação no

valor do pH manteve-se em $\pm 0,1$. A coloração da suspensão resultante foi “rosa quente”, concordante com a literatura [71,73].

Os sólidos suspensos apresentaram rápida sedimentação após cessada a agitação. Os materiais foram submetidos a tratamento térmico por um período de 24 horas à temperatura de 70°C, sob agitação constante (500 rpm), apresentando coloração “rosa quente”. Em valores de pH de síntese que variaram de 7,5 a 9,5, não se observou mudança visual na coloração dos materiais sintetizados (**Figura 11**).

Figura 11: Sólidos de HDLs da esquerda para a direita: $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Para o estudo da variação da razão molar Co/Al foi escolhido o íon carbonato como intercalante e valor de pH 9,5, de modo a favorecer a formação da fase hidróxido. Um estudo semelhante já foi conduzido em pH 10,7 para HDLs de Co/Al intercalados com íons cloreto [73].

Ao sintetizar o HDL $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, observou-se uma alteração na tonalidade de coloração rosa quando comparada ao material $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$. Diferentemente das sínteses empregando razão molar Co/Al igual a 2 ou 3, observou-se que o aumento da razão Co/Al conduz à formação de suspensão azul clara antes do tratamento térmico. Esse fato pode estar relacionado à possível formação da fase $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ [76], descrita

na Introdução desta Tese. Após o tratamento térmico, a coloração azul transformou-se em verde e, posteriormente, em “marrom areia” e “marrom chocolate” para $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, respectivamente (**Figuras 12 e 13**).

Ao se alterar o valor do pH para 7,5 na síntese do material $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, a suspensão tornou-se roxa durante a síntese, possivelmente devido à presença de mistura das fases α e $\beta\text{-Co(OH)}_2$, mencionadas anteriormente. Após o tratamento térmico a 70°C , o sólido apresentou coloração “marrom chocolate”, de modo semelhante à amostra $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Figura 12: Sólidos de HDLs da esquerda para a direita: $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Os espectros eletrônicos UV-VIS dos materiais de HDL mostram diferenças significativas à medida que a razão molar Co/Al é variada (**Figura 14**). A amostra $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ apresenta uma banda com máximo de absorção em aproximadamente 525 nm e um ombro em 450 nm.

Figura 13: Diagrama representativo da coloração dos HDLs $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3$.

Figura 14: Espectros eletrônicos UV-VIS no estado sólido dos HDLs com íons intercalantes carbonato (conversão da reflectância em absorbância pela equação de Beer-Plato).

Ao se aumentar a razão molar Co/Al, observa-se o surgimento de outras duas bandas de absorção máxima em aproximadamente 375 e 640 nm. Dentre as possíveis atribuições para as bandas na região do UV-visível, duas propostas podem ser consideradas: (i) formação de fases Co(OH)_2 (além da fase HDL) ou (ii) presença de íons Co^{3+} (além de Co^{2+} e Al^{3+}) nas lamelas.

Ma e colaboradores (2006) [37] sugeriram que nas fases α e β dos hidróxidos de cobalto há a presença de duas bandas, com absorções máximas em 465 e 530 nm, que correspondem à transição eletrônica d-d do íon Co(II) em um ambiente octaédrico. Já o aparecimento de uma banda em 625 - 665 nm no espectro indica a formação da fase $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, na qual o centro metálico de cobalto(II) está em uma geometria tetraédrica coordenado ao ânion presente na região interlamelar do material [37].

Segundo Baskaran e colaboradores (2014) [77], a banda em 350-400 nm pode ser atribuída à transição d-d de cobalto trivalente em coordenação octaédrica enquanto a banda em 650 nm ao cobalto divalente em uma geometria tetraédrica.

No trabalho desenvolvido por Leroux e colaboradores (2001) [73], o aumento da razão molar Co/Al nos HDLs com intercalante cloreto (método da coprecipitação em pH 10,7) provoca o surgimento de uma banda em 600-650 nm no espectro UV-VIS, que foi atribuída à conversão de Co^{2+} em Co^{3+} . Os autores fazem tal proposta com base no registro e interpretação dos espectros de absorção de raios X nas bordas do Co e do Al. Como mencionado anteriormente, há dúvidas sobre a natureza das fases de HDL Co/Al.

As alterações de coloração dos materiais sugerem uma transformação na composição lamelar. Entretanto outras técnicas de caracterização são

necessárias, pois contribuirão para que seja feita uma proposta sobre os motivos da alteração de coloração do material.

As análises ICP-OES dos elementos cobalto e alumínio permitiram comparar as razões molares Co/Al experimentais com as razões nominais, ou seja, aquelas usadas na preparação dos materiais por co-precipitação. Os valores das relações molares encontradas experimentalmente estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Razão molar dos metais Cobalto e Alumínio nos HDLs intercalados com íons carbonato.

Amostras	Razão molar Co/ Al
Co₂Al-CO₃_pH9,5	2,00 ± 0,01
Co₂Al-CO₃_pH8,5	1,99 ± 0,02
Co₂Al-CO₃_pH7,5	1,95 ± 0,03
Co₃Al-CO₃_pH9,5	3,01 ± 0,01
Co₄Al-CO₃_pH9,5	3,91 ± 0,02
Co₅Al-CO₃_pH9,5	4,86 ± 0,02
Co₅Al-CO₃_pH7,5	3,65 ± 0,03

Os resultados apresentados na **Tabela 4** evidenciam que as sínteses dos compostos lamelares conduziram à formação de materiais com razão molar Co/Al muito próximas à relação nominal quando essa razão é igual a 2 e os valores de pH de síntese são variados. Mantendo o valor do pH de co-precipitação em 9,5, observa-se que à medida que a razão Co/Al é aumentada, há uma menor incorporação de íons cobalto nas lamelas que o esperado. Esse fato fica mais significativo quando a síntese é realizada em valor de pH 7,5. Para a amostra Co₅Al-CO₃_pH9,5, a razão Co/Al é 4,86, mas para Co₅Al-CO₃_pH7,5, é 3,65. O produto de solubilidade do Co(OH)₂ é $2,5 \times 10^{-16}$ enquanto que o do Al(OH)₃ é 5×10^{-33} [32]. Logo, a maior

concentração de íons hidroxila em pH 9,5 favorece a precipitação dos íons cobalto em relação à reação em pH 7,5.

Na **Figura 15** estão apresentados os difratogramas de raios X e, seus respectivos valores de 2θ , estão apresentados na **Tabela 5**. Para as atribuições, foi utilizado o trabalho desenvolvido por Liu e colaboradores (2006) [78]. Pela análise dos difratogramas de raios X, não houve alteração nas estruturas cristalinas e no grau de cristalinidade dos HDLs nos valores de pH de síntese testados quando mantida a razão molar Co/Al igual a 2.

Figura 15: Difratogramas de raios X dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$.

Tabela 5: Valores de ângulo 2θ (graus) obtidos com base nos DRX dos materiais de HDLs $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH9,5}}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH8,5}}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$.

Amostras			$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH9,5}}$	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH8,5}}$	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$
Índices de Miller			2θ (°)		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>			
0	0	3	11,75	11,80	11,75
0	0	6	23,65	23,65	23,65
1	0	1	34,00	34,00	33,90
0	1	2	34,80	34,80	34,95
0	0	9	35,90	35,80	35,90
1	0	4	37,50	37,50	37,50
0	1	5	39,40	39,40	39,40
1	0	7	44,32	44,32	44,30
0	1	8	47,00	47,00	47,05
0	0	12	48,35	48,40	48,50
0	0	10	53,25	53,35	53,35
0	0	11	56,80	56,80	56,80
1	1	0	60,45	60,45	60,40
1	1	3	61,80	61,80	61,80
0	0	13	64,15	64,10	64,20
1	1	6	65,90	65,85	65,85
0	0	14	68,20	68,15	68,10

Os difratogramas de raios X mostram que quando há um aumento na concentração de íons Co^{2+} na síntese, os materiais resultantes se tornam cada vez menos cristalinos (**Figura 16**); porém, não se observa outras fases cristalinas no material além da de HDL. Logo, se as alterações observadas nas cores dos sólidos são devidas à formação de fases $\text{Co}(\text{OH})_2$, não é possível comprovar por DRX, já que essas fases seriam amorfas ou não cristalinas. As atribuições dos picos de difração estão apresentadas na **Tabela 6**.

Figura 16: Difrátogramas de raios X dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Tabela 6: Valores de ângulo 2θ (graus) obtidos com base nos DRX dos materiais HDLs $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$.

Amostras			$\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$	$\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	$\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$	$\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$
Índices de Miller			2θ (°)			
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>				
0	0	3	11,75	11,40	11,40	11,45
0	0	6	23,65	23,05	23,05	23,15
1	0	1	34,00	33,75	33,80	33,65
0	1	2	34,80	34,60	34,50	34,15
0	0	9	35,90	**	**	35,60
1	0	4	37,50	38,85	38,80	39,05
0	1	5	39,40	**	**	**
1	0	7	44,32	**	**	**
0	1	8	47,00	46,40	46,04	46,20
0	0	12	48,35	**	**	**
0	0	10	53,25	**	51,65	52,20
0	0	11	56,80	**	**	56,05
1	1	0	60,45	60,05	60,05	60,00
1	1	3	61,80	61,40	61,40	61,03
0	0	13	64,15	**	**	**
1	1	6	65,90	65,10	65,15	65,01
0	0	14	68,20	**	**	**

** picos não observados no difratograma de raios X

Os materiais de HDLs com razões molares Co/Al iguais a 2 apresentam picos finos e simétricos para todos os valores de pH estudados. Verifica-se ainda que sua cristalinidade independe do valor do pH de síntese, fato atribuído a característica dos picos, principalmente em reflexões basais (003), (006) e (009), indicando assim que há a formação da estrutura romboédrica (3R) referente a este material lamelar. Pode-se identificar, ainda, dois picos bem distintos e finos definidos na região de 2θ em aproximadamente 60° : o primeiro corresponde à reflexão (110) e o segundo corresponde à reflexão (113) [71,72,79].

Segundo Péres-Ramirez e colaboradores (2001) [72], pode-se calcular os parâmetros da célula unitária (**a** e **c**) para os sólidos sintetizados através das **Equações (9) e (10)**. Utilizando tal relação e a Lei de Bragg (**Equação 11**), foram calculados os parâmetros de célula unitária apresentados na **Tabela 7**.

$$a = 2 (d_{(110)}) \quad (9)$$

$$c = 3 (d_{(003)}) \quad (10)$$

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

onde:

λ corresponde ao comprimento de onda da fonte de raios X (K_α Cu = 1,5418 Å); **n** corresponde à ordem de difração representado por um número inteiro (1, 2, 3 etc).

Devido à cristalinidade dos HDL obtidos, foi aplicada a equação de Scherrer (**Equação 12**) para estimar o tamanho dos cristalitos (τ) e, a partir desse dado e do parâmetro c da célula unitária, estimar o número de lamelas empilhadas nos materiais.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Sendo que: τ é o tamanho do cristalito (Å); λ corresponde ao comprimento de onda da fonte de raios X (K_{α} Cu = 1,5418 Å); K corresponde à constante referente à estrutura cristalina e também à radiação K_{α} Cu (para os cálculos foi utilizado $K=0,9$); β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração referente ao plano (003) em radianos; θ corresponde ao ângulo de difração do plano (003). [1] Outra estimativa importante é a do valor da densidade de carga (C_d) nas lamelas de HDL, isto é, a carga elétrica por área da lamela. Quando se tem maiores razões entre os cátions di e trivalente, é verificado uma mudança significativa nesse parâmetro (**Equação 13**) [10].

$$C_d = \frac{xe}{\sin 60^\circ a^2} \quad (13)$$

Onde: x é a razão molar entre os cátions di e trivalente, isto é, $X = \frac{Al^{3+}}{Co^{2+} + Al^{3+}}$;

e a é o parâmetro da cela unitária.

Observa-se pelos difratogramas e dados apresentados na **Tabela 7** que a alteração do valor de pH de síntese não provoca alterações significativas nos

parâmetros da cela unitária e na cristalinidade do composto. Para sínteses que utilizem ânions orgânicos como intercalantes é importante considerar os fatores que minimizam a contaminação de carbonato (CO_3^{2-}) na região interlamelar [80]. Uma das medidas a serem tomadas para minimização é a diminuição do valor de pH do meio reacional. Logo, o emprego de condições em que o pH é mantido igual a 7,5 é mais adequado que as demais sínteses a serem testadas neste trabalho.

Tabela 7: Valores de ângulo 2θ (graus), distâncias interplanares (d_{003}), parâmetros de cela unitário (a e c) e distribuição de carga/ $\text{\AA}^2$ obtidos com base no DRX dos materiais $\text{Co}_x\text{Al-CO}_3$ pH7,5, 8,5 e 9,5.

Material	$2\theta_{d003}$ ($^\circ$)	d_{003} ($\text{\AA}$)	$2\theta_{d110}$ ($^\circ$)	d_{110} ($\text{\AA}$)	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	τ (nm)	C_d (e/nm^2)
$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$_pH9,5	11,76	7,52	60,41	1,53	3,06	22,56	36	4,07
$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$_pH8,5	11,77	7,52	60,45	1,53	3,06	22,56	35	4,07
$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$_pH7,5	11,75	7,54	60,45	1,53	3,06	22,62	31	4,07
$\text{Co}_3\text{Al-CO}_3$_pH9,5	11,43	7,75	60,01	1,54	3,08	23,25	22	3,04
$\text{Co}_4\text{Al-CO}_3$_pH9,5	11,42	7,75	60,05	1,54	3,08	23,25	17	2,43
$\text{Co}_5\text{Al-CO}_3$_pH9,5	11,40	7,76	60,09	1,54	3,08	23,28	17	2,03
$\text{Co}_5\text{Al-CO}_3$_pH7,5								

Ao se considerar os valores τ calculados, evidencia-se que o número de lamelas empilhadas diminui com o aumento da razão Co/Al. Considerando a dimensão da lamela com ânion carbonato calculada pelo parâmetro $d(003)$, o decréscimo do número de lamelas empilhadas segue a ordem: $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ _pH9,5 (48 lamelas), $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3$ _pH9,5 (28 lamelas), $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3$ _pH9,5 (22 lamelas) e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3$ _pH9,5 (22 lamelas).

A **Figura 17** mostra a distribuição das espécies químicas do ânion carbonato nos valores de pH estudados. A valores de pH 7,5, tem-se preferencialmente espécies de ânions hidrogenocarbonato em solução,

enquanto no caso de valores de pH 9,5 há uma mistura entre ânions carbonato e hidrogenocarbonato (seta tracejada). Entretanto, no caso das sínteses dos HDLs, o domínio interlamelar tem uma concentração de íons hidroxila muito maior do que a presente em solução e medida pelo eletrodo de íon seletivo de hidrogênio, ou seja, é comumente reportado na literatura a presença no domínio interlamelar do ânion carbonato, mesmo em valores de pH menores que 8. Tal afirmação é válida, pois são constatados tais ânions pela técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho [8,81].

Figura 17: Distribuição de espécies H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} considerando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de concentração.

* programa CurTiPOt, desenvolvido pelo Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz, do Instituto de Química da USP.

Considerando os difratogramas de raios X, seria ainda esperado que o aumento na razão molar Co/Al provocasse também o aumento no espaçamento basal entre as lamelas de HDL, pois há menor densidade de carga e menor atração eletrostática entre lamela e ânion. Em outras palavras, à medida que se tem quantidades superiores de Al^{3+} na estrutura lamelar, há

também maior carga positiva na estrutura do HDLs e, portanto, uma diminuição no espaçamento basal do HDL [1].

Pelo parâmetro **c** da cela unitária é possível verificar um pequeno aumento no espaçamento basal, que não é significativo (**Tabela 7**). É possível verificar uma pequena alteração no parâmetro **a** da cela unitária, sugerindo que outro cátion (como Co^{3+}) pode ter ocupado os sítios octaédricos compensando a carga da lamela, fato este corroborado pela alteração da coloração dos HDLs. Ao se considerar os raios iônicos dos cátions Al^{3+} (0,675Å), Co^{2+} (0,885Å) e Co^{3+} (0,685Å) em simetria octaédrica [82], verifica-se que um aumento na razão Co^{2+}/Al acarretaria um aumento no parâmetro **a** da cela unitária. Isso é observado quando se compara as amostras $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ (**Tabela 7**). Porém, o parâmetro **a** não aumenta nas amostras $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, sugerindo um aumento da relação $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (o íon Co^{3+} possui valor de raio iônico muito próximo ao do Al^{3+} , de modo que um aumento em sua concentração não aumentaria significativamente o parâmetro **a**).

No trabalho desenvolvido por Leroux e colaboradores (2001) [73], comprova-se a oxidação do cátion Co^{2+} nas estruturas dos HDLs por meio de análises de XPS e XANES. Para razão molar Co/Al igual a 5 (íon cloreto como contra íon e pH de síntese 10,7), os autores sugerem a formação de lamelas com íons de cobalto de valência mista com ânions intercalados e a presença de alumínio octaédrico extralamelar.

Os resultados apresentados até o momento nesta Tese permitem sugerir que os HDLs de Co/Al e íons carbonato intercalados (preparados em pH 9,5)

possuem a fórmula geral $[\text{Co}_y^{2+}\text{Co}_z^{3+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{((x+z)/2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, sendo que o valor de z aumenta à medida que a razão Co/Al também aumenta.

Comparando-se a mudança na razão molar dos cátions de HDLs, os pesquisadores Kayano e Ogawa (2006) [70] sugerem que o aumento da concentração de cobalto na estrutura contribui também para formação do composto Co_3O_4 juntamente com a fase HDL (principalmente quando há tratamento térmico em temperaturas superiores a 100°C). No presente estudo, diferentemente do trabalho de Kayano e Ogawa [70], não se observa o padrão de difração referente ao Co_3O_4 , ou seja, torna improvável a hipótese de formação desse óxido nas condições experimentais utilizadas.

Os grupos de pesquisa das Universidades de Salamanca e Córdoba evidenciaram o mesmo problema quando observaram a mudança de coloração dos materiais obtidos após tratamento hidrotérmico dos HDLs de cobalto e alumínio com intercalantes de ânions carbonato [83]. Os autores não apresentam interpretações para a mudança de coloração dos materiais.

Leroux e colaboradores (2001) sugerem também outra explicação para as mudanças drásticas em compostos de HDLs (Co/Al) com razão molar 5: à medida que há um aumento na concentração de cobalto no meio, há também um aumento no processo de oxidação de Co^{2+} a Co^{3+} na estrutura dos HDLs [73].

Considerando a formação da fase metaestável $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ durante a síntese, também poderia ocorrer a formação de uma espécie de oxihidróxido de cobalto (CoOOH). Sob condições padrões e tendo como oxidante o oxigênio atmosférico, a reação seria espontânea como evidenciado pelo potencial positivo, obtido da somatória dos potenciais padrões das semi-reações

apresentadas nas **Equações 14 e 15** [73]. O procedimento de reação de oxidação topoquímica é comumente utilizado para a produção do HDL monometálico $[\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Co}^{3+}_x(\text{OH})_2][(\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [67].

$$E^0_{\text{total}} = E^0_{\text{red}} + E^0_{\text{oxi}} = 0,40 - 0,17 = +0,23 \text{ V}$$

Os modos de vibração de sólidos como HDL e hidróxidos podem ser divididos em modos internos e externos. Os modos internos são relativos às perturbações dos íons ou moléculas livres, enquanto os modos externos ou modos de rede são vibrações relativas à perturbação dos íons e moléculas que interagem mutuamente. Os modos externos podem ser ainda subdivididos em modos rotacionais (R) e translacionais (T), e as bandas relativas a esses modos aparecem na região de baixas frequências ($\nu < 800 \text{ cm}^{-1}$) [84,85].

As análises por espectroscopia vibracional no infravermelho dos HDLs com razão molar Co/Al igual a 2 (**Figura 18 e Tabela 8**) demonstram bandas similares independentemente do valor de pH usado na reação de co-precipitação. Na **Figura 18** estão apresentadas também as representações ilustrativas dos modos normais de vibração das bandas constituintes das perturbações de rede dos HDLs [84,85].

Figura 18: Espectros vibracionais IR dos materiais **Co₂Al-CO₃_pH9,5**, **Co₂Al-CO₃_pH8,5** e **Co₂Al-CO₃_pH7,5**.

Ao se alterar a concentração de íons cobalto na lamela, observa-se deslocamentos significantes nos espectros vibracionais (**Figura 19 e Tabela 9**). Kloprogge e Frost (1999) [86] atribuem as bandas em 600 e 550 cm⁻¹ aos modos de estiramento M-OH do Co-OH-Al e Al-OH, respectivamente. Outros estudos, por sua vez, atribuem a banda em 420 cm⁻¹ ao modo de vibração Al-OH [72,87].

Comparando o HDL Co₂Al-CO₃_pH9,5 com aqueles obtidos empregando-se maiores razões molares Co/Al, não se observa mais a banda na região de 420 cm⁻¹ do espectro, pois há um deslocamento considerável na banda para além da faixa de análise (**Figura 19**).

Figura 19: Espectros vibracionais IR dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Tabela 8: Dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Atribuições	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}8,5}$	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$
	Frequência (cm^{-1})		
$\delta(\text{Al-O-H})^+$	420	418	420
$\delta(\text{Co-O-H})^a$			
$\nu_{\text{Al-OH}}$	550	550	549
$\nu_{\text{Co-OH-Al}}$	610	609	602
$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$	689	689	690
$\nu_{\text{Co-OH-Al}}$	782	778	785
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1352	1352	1351
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1580	1590	1586
$\nu(\text{OH}\cdots\text{CO}_3^{2-})$	3045	3050	3042
$\nu(\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O})$	3380	3387	3365

(a) Não há atribuição conclusiva na literatura.

Tabela 9: Dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3$ (R igual 2, 3, 4 e 5).

Atribuições	Co_5AlCO_3 _pH9,5	Co_4AlCO_3 _pH9,5	Co_3AlCO_3 _pH9,5	Co_2AlCO_3 _pH9,5
	Frequência (cm^{-1})			
$\delta(\text{Al-O-H})_+$	-	-	-	420
$\delta(\text{Co-O-H})$	-	-	-	-
$\nu_{\text{Al-OH}}$	541	547	531	549
$\nu_{\text{Co-OH-Al}}$	-	585	575	602
$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$	-	(sh)	(sh)	690
$\nu_{\text{Co-OH-Al}}$	-	723	723	785
$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	852	853	854	833
$\nu_{\text{M-O-M}}$	-	1001	996	-
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1354	1356	1358	1351
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1628	1639	1637	1586
$\nu_{\text{OH}}(\text{OH}\cdots\text{CO}_3^{2-})$	3040	3047	3041	3042
$\nu_{\text{OH}}(\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O})$	3403	3427	3462	3365

sh- ombro

As bandas relativas aos modos normais de vibração correspondentes à deformação angular no plano e fora do plano do carbonato estão presentes nas regiões de $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) e $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) (**Figura 20**) [88]. Também se observa nos espectros da Figura 19, uma banda intensa e estreita na região $1354\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento antissimétrico do carbonato (ν_3). Pérez-Ramírez e colaboradores (2001) sugerem que a posição da banda para o carbonato livre de simetria D_{3h} está em 1414 cm^{-1} , com a presença de um ombro na região de 1380 cm^{-1} relacionado ao abaixamento de simetria do íon carbonato. Cabe salientar que a comparação feita pelo autor correlaciona a posição da banda do Na_2CO_3 em relação ao ânion que está presente na região interlamelar dos HDLs, e, portanto, esse deslocamento pode ser relacionado apenas a mudança de ambiente químico do ânion. Entretanto, não se pode descartar uma possível mudança de simetria, principalmente devido à assimetria da banda no material $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ _pH9,5 [87,89].

Figura 20: Modos normais de vibração do íon CO_3^{2-} [88].

Observa-se também uma diminuição na intensidade relativa da banda do estiramento antissimétrico do carbonato (ν_3) em relação a da banda M-OH na região de $530\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ e a da banda de estiramento OH em 3400 cm^{-1} , à medida que a razão Co/Al aumenta. Isso implica em uma diminuição na quantidade de íons carbonato no HDL, o que é esperado à medida que diminui a densidade de carga da lamela com o aumento da razão molar dos cátions Co/Al [72,89].

As bandas presentes nas regiões de 550 , 785 e $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao Al^{3+} e, portanto, são atribuídas aos modos de rede nos HDLs. Com o aumento na razão molar Co/Al, observa-se um deslocamento para menores energias, assim como observado na **Figura 19**, pois há uma menor contribuição do cátion Al^{3+} nas vibrações das lamelas dos HDLs [90,91].

Na região de 1600 cm^{-1} , tem-se bandas atribuídas a vibrações de flexão da molécula de água no HDL. A banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos íons hidroxila constituintes das lamelas em interação por ligação hidrogênio com as moléculas de água [92]. Observa-se também uma banda larga na região de aproximadamente 3000 cm^{-1} ,

atribuída às vibrações da molécula de água em ligação de hidrogênio com ânions carbonato (CO_3^{2-}) intercalados [72].

Quando comparados os espectros dos HDLs, verifica-se que, embora essas bandas em $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ sejam largas, com o aumento da razão molar Co/Al, há um deslocamento na banda referente ao estiramento OH para região de maior energia. Isso pode estar relacionado ao fato de que quanto maior a razão molar Co/Al, menor é a quantidade de íon Al^{3+} na estrutura, que possui um efeito polarizante maior que o dos íons Co^{2+} [90]. Os íons alumínio enfraqueceriam a ligação na hidroxila, deslocando a banda de estiramento OH para região de menor energia.

As amostras sólidas dos HDLs $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ foram submetidas à análise por espectroscopia Raman (**Figura 21**) de forma a complementar os resultados de espectroscopia FTIR. Os espectros Raman evidenciam a presença de uma banda referente à vibração (ν_1) de íon carbonato (CO_3^{2-}) na região de 1058 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico, para todos os sólidos formados (esta banda não é ativa no IR) [74].

Na região de $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, observa-se para os HDLs um pequeno deslocamento da banda em 550 cm^{-1} para regiões de menor energia quando a razão molar Co/Al é aumentada. Essa banda é atribuída à translação do Al-OH influenciada pelo cobalto em sua coordenação [72,92]: $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ - 550 cm^{-1} ; $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ - 519 cm^{-1} ; $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ - 521 cm^{-1} ; $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ - 521 cm^{-1} . Até então, não há relatos na literatura de análises por espectroscopia Raman de HDLs monometálicos de cobalto ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) para

elucidar a posição das bandas do estiramento Co-OH quando se tem Co^{3+} na composição lamelar.

Figura 21: Espectros Raman dos materiais de HDL com ânions intercalados de carbonato $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$; $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$. (radiação laser: 1064 nm).

Para todos os HDLs formados, observam-se nos espectros duas bandas em regiões abaixo de 400 cm^{-1} (280 cm^{-1} e 150 cm^{-1}), que segundo Pérez-Ramirez e colaboradores (2001) [87], possivelmente estão relacionadas a vibração de rede na estrutura do HDL.

O estudo de Yang e colaboradores (2010) [93] evidencia a diferença entre os espectros Raman dos materiais Co(OH)_2 , CoOOH e Co_3O_4 . O espectro Raman do Co(OH)_2 é representado majoritariamente por uma banda em 523 cm^{-1} , correspondente ao modo de estiramento simétrico CoO ; a segunda banda mais intensa está presente em 460 cm^{-1} e corresponde ao modo de

deformação OCoO. As bandas têm praticamente a mesma posição em comparação aos estiramentos Al-OH influenciados pelo cobalto na lamela, o que torna difícil atribuir o modo normal de vibração nessa região.

Para os compostos de óxido misto de cobalto (Co_3O_4) e o óxido-hidróxido de cobalto (CoOOH), as intensidades e posições das bandas no espectro Raman seguem a seguinte ordem: Co_3O_4 possui bandas em 481, 194, 686, 519 e 615 cm^{-1} , enquanto para o composto CoOOH observam-se bandas em 503, 703, 641 e 572 cm^{-1} . Para a presente Tese não foram observados esses perfis de bandas, portanto não é provável a formação dessas espécies durante a síntese, corroborando com difratogramas de raios X. Os perfis Raman dos materiais Co_RAl (**Figura 21**) se assemelham mais ao $\text{Co}(\text{OH})_2$ apresentado no estudo de Yang e colaboradores (2010) [93].

Continuando a caracterização dos HDLs de Co/Al e íons carbonato, foram utilizadas as técnicas de análise térmica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), acopladas à espectrometria de massas (**Figuras 22-24**), de modo a compreender melhor as propriedades térmicas dos materiais (principalmente relacionadas a mudanças no estado de oxidação do cobalto).

A presença do cobalto nas lamelas faz com que seja necessário trabalhar em fluxo de gás não oxidante, como o nitrogênio, no registro das curvas TG-DSC-MS. Caso contrário, dois eventos seriam observados (**Figura 23**) concomitantemente: a oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} pelo O_2 (processo exotérmico) e o processo de desidroxilação das lamelas (processo endotérmico) [94].

Comparando-se as curvas TG dos materiais em intervalos de 30-1000°C (**Figura 22**), observa-se para todas as razões molares estudadas duas etapas bem definidas de perda de massa e uma terceira etapa que se estende até o

final da curva em 1000 °C. A primeira etapa está relacionada à perda de moléculas de água de hidratação e interlamelar nos HDL, corroborado pela presença de pico endotérmico evidenciado na análise em DSC acoplado (**Figura 23**). A segunda etapa é correspondente a dois processos: o primeiro relacionado à desidroxilação dos HDLs e o segundo atribuído à decomposição dos íons CO_3^{2-} interlamelares gerando CO_2 . Tais afirmações são corroboradas pela presença de fragmentos m/z 18 e 44 observados na análise por espectrometria de massa acoplado (**Figura 24**). Os perfis das curvas TG apresentam concordância com a literatura para decomposição de HDLs [94,95]. As temperaturas *onset* foram obtidas do ponto de inflexão nas curvas TG, a partir da prolongação das retas antes e durante o processo de decomposição térmica.

Com base nos dados da **Tabela 10 e 11** é possível calcular a porcentagem total de moléculas de água presente e propor uma fórmula para os HDLs considerando juntamente as informações sobre o conteúdo de cátions metálicos obtidas por ICP. Analisando a primeira etapa referente apenas à perda de água na região interlamelar e nas superfícies externas, tem-se que a fórmula geral dos HDLs estudados é a seguinte: $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Assim pôde-se calcular a massa molar dos HDLs e relacionar à contribuição da massa da H_2O obtida pelas curvas TG.

Tabela 10: Dados obtidos das curvas TG: porcentagem de perda de massa e temperaturas dos eventos das decomposições térmicas dos materiais Co_RAl-CO₃_pH9,5.

HDLs	1ª etapa		2ª etapa		3ª etapa		Resíduo (%)
	Δm	T _{onset}	Δm	T _{onset}	Δm		
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)		
Co ₂ AlCO ₃ _pH9,5	14,54	169	12,68	252	4,90		67,88
Co ₃ AlCO ₃ _pH9,5	13,35	137	14,16	221	2,62		69,82
Co ₄ AlCO ₃ _pH9,5	12,60	127	13,92	215	3,95		69,53
Co ₅ AlCO ₃ _pH9,5	7,93	99	13,75	179	5,02		73,30

Figura 22: Curvas TG em atmosfera de nitrogênio obtidas dos materiais (-)Co₂Al-CO₃_pH9,5, (-)Co₃Al-CO₃_pH9,5, (-)Co₄Al-CO₃_pH9,5 e (-)Co₅Al-CO₃_pH9,5.

Tabela 11: Fórmula geral proposta para HDLs $\text{Co}_R\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, com R igual a 2, 3, 4 ou 5.

R	MM _{s/água}	Resíduo	MM _{total}	Mols	Formula Proposta
Co/Al	HDLs	1° etapa	HDLs	H ₂ O	
(g mol ⁻¹)	TG (%)	(g mol ⁻¹)	(mol)		
2,00	84,32	85,44	98,70	0,80	$[\text{Co}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{0,17}\cdot 0,80\text{H}_2\text{O}]$
3,01	86,87	86,65	100,26	0,74	$[\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{0,13}\cdot 0,74\text{H}_2\text{O}]$
3,91	88,02	87,40	100,71	0,70	$[\text{Co}_{0,80}\text{Al}_{0,20}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{0,10}\cdot 0,70\text{H}_2\text{O}]$
4,85	88,75	92,07	96,40	0,42	$[\text{Co}_{0,83}\text{Al}_{0,17}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{0,09}\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}]$

Figura 23: Curvas DSC obtidas dos HDLs (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (-) $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (-) $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e (-) $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

As curvas TG juntamente com as fórmulas propostas permitem afirmar que com o aumento da razão molar Co/Al há também a diminuição na quantidade de carbonato necessário para contrabalancear a carga das lamelas dos HDLs (como evidenciado nos espectros vibracionais no infravermelho) e, por consequência, a quantidade de água interagindo com os íons carbonato presente na região interlamelar é menor.

Analisando os valores da temperatura *onset* (Tabela 10) e também os de pico das transições observadas na **Figura 23**, comprova-se a diminuição na

estabilidade térmica do material com o aumento na razão molar Co/Al. As duas principais etapas de decomposição são antecipadas, sendo que a primeira, como visto na **Tabela 10**, apresenta diferença de 50°C na etapa de desidratação, quando se compara os sólidos $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$. Na segunda etapa de perda de massa, relacionada à desidroxilação, a diferença é de 73°C.

Figura 24: Curvas DTG-MS em atmosfera de nitrogênio obtidas dos materiais de HDLs (A) Co₂Al-CO₃_pH9,5, (B) Co₃Al-CO₃_pH9,5, (C) Co₄Al-CO₃_pH9,5 e (D) Co₅Al-CO₃_pH9,5.

Com o aumento da razão molar dos cátions de cobalto na lamela, mais próximo é o perfil de decomposição térmica do material ao da fase α -Co(OH)₂[96], sugerindo possivelmente uma segregação de fase de α -Co(OH)₂ e fase HDL.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos materiais de HDLs com intercalantes carbonato evidenciam materiais com morfologias similares em todos as razões molares estudadas (**Figura 25**). Observa-se também a formação de agregados denominados “*sand-rose*” ou “*nano-flowers*”, característicos desses compostos e comumente reportados na literatura [1,4,97].

Quando as morfologias dos materiais são comparadas, observa-se que para os HDLs Co₂Al-CO₃_pH9,5 e Co₃Al-CO₃_pH9,5 (**Figura 25 A e B**) há a formação de estruturas que têm um hábito hexagonal, ou seja, ângulos equivalentes a 120° entre duas arestas como reportado na literatura [70]. Com o aumento da razão molar cobalto/alumínio, é perceptível pelas imagens que os materiais apresentam partículas mais disformes e retorcidas, como são evidenciados nos HDLs Co₄Al-CO₃_pH9,5 e Co₅Al-CO₃_pH9,5 (**Figura 25 C e D**).

Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em método SEI dos HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (B) $\text{Co}_3\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$, (C) $\text{Co}_4\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$ e (D) $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$.

Ao se utilizar o método da co-precipitação, os processos de nucleação e crescimento ocorrem de forma concomitante, ou seja, a partícula que se forma no início da síntese e cresce apresenta tamanho diferente daquela formada ao final da síntese. No presente estudo, o tempo de adição dos cátions em solução foi de 4 a 6 horas, ou seja, a primeira partícula formada foi submetida a aproximadamente 6 horas de envelhecimento a mais que a última formada ao final da adição. Por este motivo, observa-se larga distribuição de tamanho de partículas como evidenciado na **Figura 25**.

Estudos de EPR foram realizados com o objetivo de avaliar possíveis modificações nas vizinhanças do íon paramagnético Co^{2+} em virtude das alterações nos parâmetros de síntese (razões molares Co/Al e valores de pH de síntese) (**Figura 26**).

Ressalta-se que não foram encontrados estudos de EPR de HDLs de cobalto na literatura. As análises de EPR de compostos de cobalto podem ser encontradas para complexos como porfirinas e ftalocianinas de cobalto presentes na região interlamelar, ou seja, em uma situação muito distinta daquela que se trata no presente trabalho [98–100].

Um estudo que aborda a caracterização das fases α e β -Co(OH)₂ relatou que à temperatura ambiente esses polimorfos não apresentam sinal EPR devido ao alargamento provocado por interação dipolo-dipolo [101]. O espectro registrado para a amostra α -Co(OH)₂ (estrutura tipo hidrotalcita) a 110 K apresenta perfil semelhante ao mostrado na **Figura 26**, isto é, um sinal largo (com exceção do sinal fino e de baixa intensidade presente nos espectros dos HDLs). A fase β -Co(OH)₂ (estrutura tipo brucita) não apresentou sinal EPR mesmo em baixas temperaturas. Como as amostras de HDL de Co/Al

apresentam sinal à temperatura ambiente, sugere-se que talvez a interação entre os íons de cobalto é menor que nas fases de hidróxido de cobalto devido à presença do íon diamagnético Al^{3+} . À medida que a relação molar Co/Al aumenta, o sinal EPR perde definição, o que pode ser uma consequência da maior quantidade de íons cobalto na lamela.

Figura 26: Espectros de EPR dos HDL de intercalante carbonato em razões molares Co/Al: (---) 2/1, (---) 3/1, (---) 4/1 e (---) 5/1 obtidos à temperatura ambiente.

Pelos dados dos espectros de EPR, evidencia-se em todos os materiais uma simetria rômica ($x \neq y \neq z$), associada à distorção de Jahn-Teller com provável distorção nos octaedros (um par de íon OH^- em posição *trans* está mais próximo do íon cobalto que outro par de íon OH^- também em posição *trans*). A diminuição na intensidade do sinal com o aumento da razão Co/Al sugere a presença de um cátion com características diamagnéticas, possivelmente relacionado ao cátion Co^{3+} com elétrons emparelhados. Um

trabalho realizado sobre a dopagem de ZnO com cobalto divalente, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, mostra que acima de um determinado valor de x , o sinal EPR diminui porque o íon Co^{2+} (paramagnético) é convertido em Co^{3+} de spin baixo (diamagnético) [102].

Pelas curvas de EPR dos materiais, observa-se também a presença de um sinal fino com $g_{\parallel}$ igual a 2,060 e largura de 16,9 Gauss, possivelmente relacionado ao radical carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) [103], presente entre as lamelas dos HDLs. A geração de tais radicais requer um forte agente oxidante (por exemplo Co^{3+}). Uma das maneiras de gerar radical carbonato em meio aquoso é justamente por meio do uso do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$, através de processo de “flash photolysis” [104]. Curiosamente, o radical carbonato possui alta absorção em 600 nm.

Como citado anteriormente, a oxidação de Co^{2+} a Co^{3+} pode ocorrer pelas interações de superfície entre o HDL e o oxigênio do ar atmosférico, levando parcialmente à formação de Co^{3+} na lamela. De modo a identificar a relação entre Co^{2+} e Co^{3+} nas amostras, foram realizadas as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os espectros de alta resolução do cobalto para os sólidos de intercalantes carbonato estão apresentados nas **Figuras 27 e 28**.

Figura 27: Espectro XPS Co₂p_{3/2} do sólido Co₂Al-CO₃_pH9,5

Foi utilizado como padrão para as medidas o sólido de CoOOH, que possui estrutura lamelar, e os dados da literatura da fase tipo brucita do hidróxido de cobalto (Co(OH)₂), materiais que apresentam semelhança com as fases HDL sintetizadas na presente Tese.

O principal componente dos espectros XPS (**Figuras 27 e 28**) é um sinal largo em 781,3 eV que pode ser atribuído à fase tipo Co(OH)₂. Já a menor contribuição vem da fase tipo CoOOH, comprovando a oxidação de Co²⁺ a Co³⁺. Os picos centrados em 783,1 e 787,0 correspondem aos satélites dos picos referentes aos cátions Co²⁺ e Co³⁺, respectivamente.

De modo a estimar a porcentagem de Co³⁺ na composição da lamela, foi realizado um cálculo no qual integrou-se os picos referentes às espécies de cobalto com número de oxidação diferente, obtendo-se a área referente ao elemento químico em determinado estado de oxidação e ambiente químico.

Tal cálculo não pode ser utilizado como uma ferramenta quantitativa, já que os picos comparados não estão bem resolvidos no espectro. Porém, a equação foi utilizada de modo a propor uma estimativa de relação entre íons cobalto com diferentes estados de oxidação (**Equações 16-19**).

Amostra Co₂Al-CO₃_pH9,5:

$$\text{Para íon Co}^{2+}: A = \Delta \text{ Co}^{2+} / \text{Co (f)} = 7687 \quad (16)$$

$$\text{Para íon Co}^{3+}: B = \Delta \text{ Co}^{3+} / \text{Co (f)} = 3090 \quad (17)$$

onde Δ é área da pico e Co(f) é o coeficiente de sensibilidade do cobalto

$$\% \text{Co}^{3+} = B * 100 / (A + B) = 28,67 \%$$

Amostra Co₅Al-CO₃_pH9,5:

$$\text{Para íon Co}^{2+}: A = \Delta \text{ Co}^{2+} / \text{Co (f)} = 8000 \quad (18)$$

$$\text{Para íon Co}^{3+}: B = \Delta \text{ Co}^{3+} / \text{Co (f)} = 3285 \quad (19)$$

$$\% \text{Co}^{3+} = B * 100 / (A + B) = 29,11 \%$$

Portanto, a análise dos dados obtidos por XPS sugere que em ambos os sólidos, Co₂AlCO₃_pH9,5 de coloração rosa e Co₅AlCO₃_pH9,5 de coloração marrom, tem-se em torno de 30% de conversão de Co²⁺ em Co³⁺. Isso significa que os HDLs formados têm composição ternária de cátions. Segundo os resultados de XPS, o HDL rosa de razão molar Co/Al igual a 2 possui lamelas de composição [Co²⁺_{0,46}Co³⁺_{0,20}Al³⁺_{0,33}(OH)₂]^{0,51+}, enquanto o material marrom de razão molar Co/Al igual a 5 apresenta composição [Co²⁺_{0,58}Co³⁺_{0,25}Al³⁺_{0,17}(OH)₂]^{0,42+}.

Figura 28: Espectro XPS Co2p_{3/2} do sólido Co₅Al-CO₃_pH9,5.

Sugere-se, portanto, que a reação de oxidação do ânion carbonato tenha ocorrido de modo a reduzir parte do Co³⁺ a Co²⁺ durante a síntese dos materiais, como sugerido pelo espectro EPR. Como foi observado por XPS, tanto o HDL Co₂Al-CO₃_pH9,5 como Co₅Al-CO₃_pH9,5 possuem cerca de 30% de Co³⁺ em sua composição; entretanto, no caso do material marrom, a quantidade Co³⁺ é superior ao Al³⁺, favorecendo assim a coloração marrom.

Cabe salientar que como os picos correspondentes aos íons Co²⁺ e Co³⁺ no seu ambiente químico estão sobrepostos e a composição está relacionada com a área dos picos, a alteração no centro ou largura a meia altura da curva provoca mudanças drásticas na composição; portanto nesse caso o XPS se torna uma ferramenta semi-quantitativa, e possivelmente a quantidade de cobalto trivalente esteja superestimada.

Os potenciais padrões de redução corroboram com a sugestão proposta anteriormente, e sugerem que o mesmo não ocorra para ânions intercalantes. A oxidação dos ânions cloreto e nitrato em presença de Co^{3+} apresentam valores de E^0 negativos, portanto não são reações espontâneas, como mostram as equações a seguir [34,105–107]:

$$E^0 = E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - E^0_{\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}} = 1,81 - 1,57 = +0,24 \text{ V} \quad (24)$$

$$E^0 = E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - E^0_{\text{NO}_3^{\cdot-}/\text{NO}_3^-} = 1,81 - 2,67 = -0,86 \text{ V} \quad (25)$$

$$E^0 = E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - E^0_{\text{Cl}^{\cdot-}/\text{Cl}^-} = 1,81 - 2,43 = -0,61 \text{ V} \quad (26)$$

As intercalações de ânions cloreto e nitrato foram realizadas com o intuito de verificar se os radicais presentes nos HDLs de carbonato são de fato sinais advindos do intercalante carbonato. Diferentemente do que ocorre com a intercalação do carbonato, a presença do Co^{3+} em solução aquosa não seria suficientemente oxidante para formar os radicais de ânions cloreto e nitrato, como evidenciado nos potenciais padrão das reações.

Seguindo o mesmo procedimento de co-precipitação dos HDLs intercalados com carbonato, foram sintetizados os HDLs contendo ânions cloreto e nitrato. A síntese da amostra $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ iniciou-se e logo foi verificada a formação

da suspensão azul, similar àquela observada em sínteses de intercalante carbonato com razões molares Co/Al iguais a 4 e 5. A suspensão permaneceu azul até o término da adição dos cátions metálicos. Após o tratamento térmico, a suspensão apresentou coloração marrom (**Figura 29**), similar àquela do sólido $\text{Co}_5\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$.

O material lamelar contendo intercalante nitrato foi sintetizado da mesma forma do material de cloreto. Inicialmente, observou-se uma suspensão roxa constituída, possivelmente, de uma mistura da fase rosa e azul anteriormente descritas. Após o tratamento térmico, o material apresentou coloração “tijolo” (**Figura 29**), que pode ser atribuída a uma mistura da fase rosa com a fase marrom descrita anteriormente.

Figura 29: Sólidos dos HDLs da esquerda para a direita: $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$.

A razão entre os cátions Co/Al foram determinadas por ICP OES e os resultados evidenciam um aumento significativo de cobalto em relação a alumínio na composição do HDL quando comparados os ânions intercalantes (**Tabela 12**).

Tabela 12: Razão molar dos metais (Cobalto/Alumínio) nos HDLs de intercalantes cloreto, nitrato e carbonato.

Amostras	Razão molar (Co/Al)
Co₂Al-CO₃_pH7,5	1,95 ± 0,03
Co₂Al-NO₃_pH7,5	2,22 ± 0,04
Co₂Al-Cl_pH7,5	2,25 ± 0,02

Pode-se verificar que há uma mudança significativa de rosa para marrom quando se compara os HDLs contendo carbonato, nitrato e cloreto, respectivamente. Pode-se atribuir essa mudança à oxidação do cobalto divalente a trivalente durante as sínteses dos HDLs por meio do oxigênio molecular presente no meio de reação. Considerando essa proposta, o aumento da razão molar Co/Al nas análises de ICP OES acima do esperado para as amostras de HDL com cloreto e nitrato, pode estar relacionado com a conversão de parte de Co²⁺ em Co³⁺ e possível substituição do alumínio. Tal proposta é sugerida por Leroux e colaboradores (2001) [73] para o fato de uma amostra Co₅Al-Cl possui razão molar Co/Al igual a 12. Segundo dados de EXAFS, nessa amostra as lamelas são formadas por Co²⁺ e 30% de Co³⁺. Os íons alumínio não fazem parte da composição das lamelas.

Pode-se verificar com base nos cálculos termodinâmicos de formação dos HDLs, que a intercalação do ânion carbonato é sempre mais favorecida do que a intercalação com íons cloreto ou nitrato. Para os cálculos foram utilizados os dados da literatura [108]. No caso da formação de um HDL de cátions de cobalto e alumínio em razão Co/Al igual a evidenciada pela análise química e considerando as **Equações 2 e 3** do Capítulo 1:

$$\begin{aligned}
\Delta G_m^0\{T, HDL\} = & \\
& (1 - x)[\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(B^-)_2\}] + \\
& (x)[\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(B^-)_3\}] + \\
& (x)[\Delta_c G_m^0\{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\}] + \\
& 2 [\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}] + \\
& x [\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}]
\end{aligned}$$

Para ânions cloreto, tem-se:

$$\begin{aligned}
& [\Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Co(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, CoCl_2\}] = \\
& \quad -181,6\text{ kJ mol}^{-1} \\
& [\Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Al(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, AlCl_3\}] = \\
& \quad -419,20\text{ kJ mol}^{-1} \\
& [\Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Cl^-\} - \Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, OH^-\}] = 26,0\text{ kJ mol}^{-1} \\
& [\Delta_c G_m^0\{298,15, Co(Cl)_2\}] = +64,8\text{ kJ mol}^{-1} \\
& \Delta G_m^0\{HDL\} = (0,69)*(-181,6) + (0,31)*(-419,20) + 0,31*(64,8) + \\
& \quad 2*(26,0) + (0,31)*(26,0) \\
& \Delta G_m^0\{HDL\} = -175,1\text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned} \tag{27}$$

Para ânions nitrato, tem-se:

$$\begin{aligned}
& [\Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Co(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Co(NO_3)_2\}] = \\
& \quad -225,1\text{ kJ mol}^{-1} \\
& [\Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Al(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, Al(NO_3)_3\}] = \\
& \quad -377,9\text{ kJ mol}^{-1} \\
& [\Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, NO_3^-\} - \Delta_f G_m^0\{298,15\text{ K}, OH^-\}] = 45,9\text{ kJ mol}^{-1} \\
& [\Delta_c G_m^0\{298,15, Co(NO_3)_2\}] = +66,7\text{ kJ mol}^{-1} \\
& \Delta G_m^0\{HDL\} = (0,69)*(-225,1) + (0,31)*(-377,6) + 0,31*(66,7) + \\
& \quad 2*(45,9) + (0,31)*(45,9) \\
& \Delta G_m^0\{HDL\} = -145,7\text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned} \tag{28}$$

Para ânions carbonato, tem-se:

$$\begin{aligned}
 [\Delta_f G_m^0 \{298,15 \text{ K}, Co(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0 \{298,15 \text{ K}, CoCl_2\}] &= \\
 &= -181,6 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 [\Delta_f G_m^0 \{298,15 \text{ K}, Al(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0 \{298,15 \text{ K}, AlCl_3\}] &= \\
 &= -419,2 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 [\Delta_f G_m^0 \{298,15 \text{ K}, Cl^-\} - \Delta_f G_m^0 \{298,15 \text{ K}, OH^-\}] &= -106,7 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 [\Delta_c G_m^0 \{298,15, CoCO_3\}] &= 10,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta G_m^0 \{HDL\} &= (0,66) * (-181,6) + (0,33) * (-419,20) + 0,17 * (10,4) - 2 * (-106,7) \\
 &\quad - (0,33) * (-106,7) \\
 \Delta G_m^0 \{HDL\} &= -502,1 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{29}$$

Os valores das energias de Gibbs calculados sugerem o favorecimento da intercalação de ânions carbonato ($-502,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), seguidos por ânions cloreto ($-175,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) e, por fim, ânions nitrato ($-145,7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Na **Figura 30** estão apresentados os difratogramas de raios X dos HDLs intercalados com íon cloreto, nitrato e carbonato, assim como nas **Tabelas 13 e 14** os respectivos valores de 2θ e, também, os parâmetros da cela unitária para os HDLs.

Figura 30: Difrátogramas de raios X dos materiais **Co₂Al-NO₃_pH7,5**, **Co₂Al-Cl_pH7,5** e **Co₂Al-CO₃_pH7,5**. *Fase de HDL intercalada com ânions carbonato.

Um dos estudos de intercalação de ânions cloreto encontrados na literatura também é o trabalho mais citado neste capítulo. O trabalho desenvolvido por Leroux e colaboradores (2001) [73] é um dos únicos que utiliza o método de co-precipitação e varia as razões molares de Co/Al, se assemelhando assim com o presente estudo. Entretanto, no trabalho de Leroux a intercalação do ânion cloreto foi realizada no valor de pH de síntese 10,7 em fluxo de N₂, enquanto no presente estudo o valor do pH foi 7,5 e sob atmosfera de ar. Os sólidos de HDL obtidos no trabalho de Leroux apresentaram coloração rosa, enquanto no presente trabalho observou-se a coloração marrom, fato que pode ser atribuído ao não controle da atmosfera no presente estudo.

Tabela 13: Valores de ângulo 2θ (graus) obtidos com base nos DRX dos materiais HDLs $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH7,5}}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH7,5}}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$.

Amostras			$\text{Co}_2\text{AlNO}_3_{\text{pH7,5}}$	$\text{Co}_2\text{AlCl}_{\text{pH7,5}}$	$\text{Co}_2\text{AlCO}_3_{\text{pH7,5}}$
Índices de Miller					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ ($^\circ$)		
0	0	3	10,00	11,40	11,75
0	0	6	20,05	23,10	23,65
1	0	1	33,75	33,75	33,90
0	1	2	34,50	34,60	34,95
0	0	9	**	**	35,90
1	0	4	**	**	37,50
0	1	5	**	39,75	39,40
1	0	7	**	**	44,30
0	1	8	**	47,20	47,05
0	0	12	**	**	48,50
0	0	10	**	**	53,35
0	0	11	**	**	56,80
1	1	0	60,35	60,15	60,40
1	1	3	61,55	61,65	61,80
0	0	13	**	**	64,20
1	1	6	**	**	65,85
0	0	14	**	**	68,10

Tabela 14: Parâmetros obtidos pelos difratogramas de raios X dos compostos com intercalantes cloreto, nitrato e carbonato.

Material	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	E.I. (Å)
$\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH7,5}}$	8,84	1,53	3,06	26,61	4,07
$\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH7,5}}$	7,76	1,54	3,08	23,28	2,99
$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$	7,54	1,53	3,06	22,62	2,77

*E.I.= Espaço interlamelar

A dimensão aproximada da lamela dos HDLs segundo Constantino e Pinnavaia (1995) [7] é de 4,77 Å. O parâmetro calculado $d(003)$ compreende a dimensão de um domínio interlamelar e uma lamela. Assim, pode-se calcular a dimensão referente ao espaço interlamelar (E.I.). Espera-se que ocorra alterações nesse valor devido a mudança dos ânions intercalantes.

Segundo os dados de difratometria de raios X e **Tabelas 13 e 14**, evidencia-se o aumento no parâmetro $d(003)$ na intercalação de ânion NO_3^- (8,84 Å) em relação ao ânion Cl^- (7,76 Å) e CO_3^{2-} (7,54 Å), como observado para outros HDLs intercalados com os mesmos ânions [2].

Comparando-se os três ânions, verifica-se que os ânions cloreto e nitrato tem metade da carga do ânion carbonato, ou seja, é necessário o dobro de ânions nitrato e cloreto quando comparado ao intercalante carbonato para estabilizar a carga do HDL. Ainda observa-se um ombro de menor intensidade em 2θ igual a 11,75 e 23,65°, referentes ao plano $d(003)$ de intercalação do carbonato e seu respectivo harmônico $d(006)$, ou seja, há uma mistura entre HDLs de intercalantes nitrato e carbonato, sendo o último proveniente de equilíbrio da água com CO_2 atmosférico.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IR) sugerem que para todos os intercalantes estudados há a contaminação com ânions carbonato (**Figura 31 e Tabela 15**).

Considerando o espectro da amostra de intercalante cloreto, pode-se evidenciar que o material de HDL possui baixa interferência das vibrações dos ânions na região interlamelar, possibilitando assim selecionar as bandas que se referem apenas a vibrações referentes à lamela, moléculas de água presentes no domínio interlamelar e também à contaminação de ânions carbonato.

Pode-se observar os perfis similares entre as bandas em frequências menores que 600 cm^{-1} , referentes a vibrações de translação M-OH dos constituintes das lamelas dos HDLs [87]. As atribuições das bandas dos três materiais citados estão na **Tabela 15**.

Como descrito anteriormente, devido à presença da banda referente ao modo normal de vibração ν_3 (CO_3^{2-}) em aproximadamente 1350 cm^{-1} , pode-se afirmar que ocorreu a contaminação por ânions carbonato no HDL-cloreto e, principalmente, no HDL-nitrato [72].

Figura 31: Espectros vibracionais no IR dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$.

As bandas referentes aos modos normais de vibração do intercalante nitrato estão presentes em (ν_4) 690 cm^{-1} , (ν_2) 818 cm^{-1} e (ν_3) 1350 cm^{-1} (**Figura 32**), tais bandas estão na mesma posição em relação aos modos normais de vibração do ânion carbonato, o que torna difícil distingui-las no espectro vibracional na região do infravermelho (**Figura 30**) [89].

Figura 32: Modos normais de vibração dos íons NO_3^- [88].

Tabela 15: Atribuição das bandas dos espectros IR para intercalação de cloreto, nitrato e carbonato.

	$\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ _pH7,5	$\text{Co}_2\text{Al-Cl}$ _pH7,5	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ _pH7,5
Atribuições	Frequência (cm^{-1})		
<i>Al-OH</i>	539	536	536
$\nu_{\text{Co-OH-Al}}$	584	580	610
$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ ou $\nu_4(\text{NO}_3^-)$	686	685	690
$\nu_{\text{Co-OH-Al}}$	-	-	785
$\nu_2(\text{NO}_3^-)$	818	-	-
$\nu_3(\text{NO}_3^-)$	1344	-	-
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	-	1357	1351
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1639	1612	1586
$\nu_{\text{OH}}(\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O})$	-	-	3042
$\nu_{\text{OH}}(\text{-OH-HOH})$	3376	3315	3365

De modo a complementar a caracterização vibracional, os espectros Raman dos HDLs foram registrados (**Figura 32**) e mostram os modos normais de vibrações ativos no Raman para os três intercalantes pré-citados.

Diferentemente dos espectros no IR, os modos vibracionais referentes ao estiramento simétrico do carbonato e nitrato [89] podem ser diferenciados por espectroscopia Raman, uma vez que são observadas no espectro duas bandas distintas: $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ em 1039 cm^{-1} e $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ em 1056 cm^{-1} (**Figura 33 e Tabela**

16). A alta contaminação do ânion carbonato no sólido $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH7,5}}$ já foi verificado pela presença do pico d_{003} nos difratogramas de raios X do sólido.

Figura 33: Espectros Raman dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH7,5}}$, $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH7,5}}$ e $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$ (radiação laser 1064 nm).

Tabela 16: Atribuição das bandas dos espectros espectroscopia Raman dos sólidos de intercalantes cloreto, nitrato e carbonato.

Atribuições	$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$	$\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH7,5}}$	$\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH7,5}}$
	Frequência (cm^{-1})		
$\nu_{\text{Al-OH}}$	460	460	477
$\nu_{\text{Al-OH}}$	520	543	545
$\nu_4(\text{NO}_3^-)$	-	-	704
$\nu_1(\text{NO}_3^-)$	-	-	1038
$\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$	1058	1055	1056

Comparando ainda os espectros no infravermelho e Raman da amostra de cloreto, verifica-se a ausência do estiramento simétrico ν_1 de contaminação de carbonato; entretanto o modo vibracional relacionado ao estiramento antissimétrico ν_3 é presente no IR, confirmando que há baixa contaminação de carbonato no HDL com intercalante cloreto. Outro fator a ser considerado é a

presença de radiação corpo negro no espectro Raman registrado com excitação do laser 1064 nm para todos os HDLs citados anteriormente, o que diminui a relação sinal/ruído, tornando-se difícil a resolução das bandas no espectro.

Considerando a região de frequência menor que 1000 cm^{-1} , observam-se as bandas referentes às vibrações das lamelas dos HDLs. Os modos vibracionais relativos à translação das ligações Al-OH influenciadas pelo cobalto em sua coordenação estão presentes em 465 e 530 cm^{-1} [87]. As bandas presentes na região de 150 e 270 cm^{-1} corresponde a vibrações de rede [92].

Os perfis de decomposição térmica dos HDLs de carbonato, cloreto e nitrato foram avaliados por análise termogravimétrica (**Figura 34**). Como citado anteriormente, o perfil de decomposição dos HDLs de carbonato não se altera quando sintetizados em diferentes valores de pH, sendo possível verificar o mesmo perfil do HDL $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}9,5}$. A decomposição do material $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH}7,5}$ apresenta duas etapas bem definidas. A primeira etapa de perda de massa ($T_{\text{onset}}=171\text{ }^{\circ}\text{C}$) é referente à perda de água adsorvida superficialmente e interlamelar, corroborado pela presença de pico endotérmico (**Figura 35**) em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Tabela 17**) e gás liberado na decomposição correspondente ao fragmento $m/z\ 18$ (**Figura 36**). A segunda etapa de perda de massa está relacionada à decomposição do carbonato juntamente com o fenômeno de desidroxilação das lamelas dos HDLs. Verifica-se um pico endotérmico referente à desidroxilação e fragmentos 18 e 44 no espectro de massas [72,94,95].

Figura 35: Curvas DSC dos HDLs (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{\text{pH7,5}}$ (-) $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH7,5}}$ e (-) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH7,5}}$.

Tabela 17: Dados obtidos das curvas TG: porcentagem de perda de massa e temperaturas dos eventos das decomposições térmicas dos materiais com intercalantes carbonato, cloreto e nitrato

	1 ^a Etapa		2 ^a etapa		3 ^a etapa		4 ^a etapa		Resíduo (%)
	Δm (%)	T _{onset} (°C)	Δm (%)	T _{onset} (°C)	Δm (%)	T _{onset} (°C)	Δm (%)		
Co ₂ AlCl _pH7,5	7,31	75	6,37	216	11,74	310	4,93	69,65	
Co ₂ AlNO ₃ _pH7,5	5,27	71	1,94	--	23,84	249	--	66,44	
Co ₂ AlCO ₃ pH7,5	14,55	171	12,46	249	5,10	--	--	67,89

Figura 34: Curva TG dos materiais dos HDLs (-) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{7,5}$, (-) $\text{Co}_2\text{Al-Cl}_{\text{pH}7,5}$ e (-) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3_{\text{pH}7,5}$, em atmosfera de N_2 .

O perfil para a decomposição de HDLs com intercalante nitrato apresenta similaridade ao HDL de carbonato. Pelas curvas TG acoplada ao espectrômetro de massa verifica-se que: (i) a primeira etapa corresponde à perda de moléculas de água de umidade ($T_{\text{onset}} = 71^\circ\text{C}$), corroborado pela presença do pico endotérmico na análise DSC e fragmento m/z 18; (ii) a

segunda etapa de perda de massa corresponde à perda de H₂O intercalada referente a 1,94% do material (**Tabela 17**). Quando comparadas essas duas primeiras etapas dos HDLs de intercalantes nitrato e carbonato, é possível verificar que há a divisão das etapas referentes a água adsorvida superficial e de intercalação; o mesmo não ocorre nos HDLs de intercalante carbonato; (iii) a terceira etapa de perda de massa ($T_{\text{onset}} = 249\text{ }^{\circ}\text{C}$) corresponde à decomposição do material na região interlamelar (tanto do ânion nitrato como do contaminante carbonato), juntamente com a desidroxilação do material. O fenômeno é concordante com a presença do pico endotérmico no DSC e presença dos fragmentos m/z 18 (H₂O), 30 (NO), 44 (CO₂) e 46 (NO₂) (**Figura 36**). Não foram encontrados dados na literatura de análise térmica de intercalação de ânions nitrato em HDLs com componentes cobalto e alumínio em atmosfera inerte.

O HDL com intercalante cloreto apresenta um perfil bem distinto dos HDLs com intercalantes inorgânicos carbonato e nitrato. A primeira etapa correspondente à perda de água adsorvida ou água interlamelar ($T_{\text{onset}} = 75^{\circ}\text{C}$) e é concordante com o pico endotérmico observado no DSC e fragmento m/z 18 (**Figura 36B**). As segunda ($T_{\text{onset}} = 216^{\circ}\text{C}$) e terceira ($T_{\text{onset}} = 310^{\circ}\text{C}$) etapas correspondem à desidroxilação do material, corroborado por pico endotérmico presente no DSC e fragmento m/z 18 (**Figura 36**). Possivelmente ocorra na terceira e quarta etapas de perda de massa também a liberação de HCl. Entretanto, não foram observados os fragmentos característicos de HCl no espectro de massas.

Kameda e colaboradores (2007) [109] e Cunha e colaboradores (2016) [110] confirmam a saída de HCl em HDLs de Mg/Al e Zn/Al de intercalante cloreto a

partir de 400 °C até 1000 °C pelo espectrômetro de massa acoplado ao equipamento de TG; as temperatura de decomposição são concordantes com o presente trabalho.

Figura 36: Curvas DTG-MS obtidas para os HDLs (A) Co₂Al-CO₃_pH7,5, (B) Co₂Al-Cl_pH7,5 e (C) Co₂Al-NO₃_pH7,5.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos HDLs com intercalantes carbonato, cloreto e nitrato foram obtidas no modo SEI, em diferentes magnificações (**Figura 37**).

Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos HDLs (A) Co₂Al-NO₃_pH7,5, (B) Co₂Al-Cl_pH7,5 e (C) Co₂Al-CO₃_pH7,5.

Com base nas imagens obtidas, pode-se evidenciar a clara mudança nas propriedades texturais dos materiais. O HDL de interlacante carbonato possui cristalitos que tendem ao formato hexagonal e ângulo 120° , similar ao reportado na literatura.[78] Diferentemente, o HDL de intercalante cloreto apresenta partículas de formato circular e disformes, similar aos HDLs de intercalante nitrato.

A agregação das partículas também é distinta. Enquanto o HDL de carbonato apresenta característica similar a “sand-rose” [1,4], o HDL de intercalante cloreto apresenta-se agregado em estruturas maiores. O mesmo ocorre com o intercalante nitrato, embora a agregação das partículas apresente característica similar a um “bolo de mil folhas”.

Conforme citado neste capítulo, os materiais com intercalantes cloreto e nitrato foram sintetizados com o objetivo de verificar e comprovar que os sinais encontrados nos HDLs de carbonato são referentes à presença do radical carbonato. Na **Figura 38** estão apresentados os espectros de EPR dos HDLs intercalados com os três ânions inorgânicos.

Os espectros de EPR dos ânions cloreto e nitrato não apresentam o mesmo sinal de radical observado para o ânion carbonato, confirmando, portanto, a hipótese da presença de $\text{CO}_3^{\cdot-}$ na estrutura dos HDLs. Nos materiais de intercalantes de ânions cloreto e nitrato, tem-se respectivamente três sinais de baixa intensidade: $g_1 = 2,373$, $g_1 = 2,399$; $g_2 = 2,114$, $g_2 = 2,116$ e $g_3 = 1,887$, $g_3 = 1,880$. Os sinais são menos intensos que aquele no espectro do $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3_{7,5}$, o que pode indicar que parte dos íons cobalto estão no estado de oxidação (+3), o que concorda com o fato dessas duas amostras serem marrons.

Figura 38: Espectros de EPR dos HDLs de intercalantes carbonato (—), cloreto (—) e nitrato (—) à temperatura ambiente.

4.4. Conclusões Parciais

Os HDLs de intercalantes carbonato em razões molares Co/Al igual a 2 foram sintetizados em três valores de pH distintos (7,5, 8,5 e 9,5) e não apresentaram alterações significativas de composição. Portanto, devido a menor contaminação de carbonato, para continuação dos experimentos com intercalantes orgânicos, efetuou-se as sínteses em valores de pH 7,5.

O estudo relacionado à mudança na razão molar dos HDLs com intercalantes carbonato permitiu afirmar que há a conversão de Co^{2+} em Co^{3+} durante a síntese, fato comprovado pelas técnicas de espectroscopia eletrônica no UV-VIS e XPS, obtendo-se HDLs com composição ternária, ou seja, a

presença de íons Co^{2+} , Co^{3+} e Al^{3+} nas lamelas. A análise de XPS indica conversão de aproximadamente 30% de Co^{2+} em Co^{3+} nos HDLs-carbonato.

Nos HDLs de ânions carbonato, comprovou-se por meio de análise de EPR a oxidação de carbonato a radical carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot -}$), devido à parcial redução de Co^{3+} a Co^{2+} . O mesmo não ocorre nos casos dos intercalantes de cloreto e nitrato.

Verificou-se a mudança no hábito cristalino dos HDLs quando há alterações nos intercalantes inorgânicos e a contaminação de carbonato nas fases HDL-cloreto e nitrato quando não é controlada a atmosfera da síntese. Devido à menor estabilidade termodinâmica da fase nitrato em relação às demais, a contaminação por carbonato é mais pronunciada.

Capítulo 5:

Intercalação do Íon

2-Aminotereftalato

em HDL de cobalto e

alumínio

5. Intercalação do Íon 2-Aminotereftalato em HDL de cobalto e alumínio

5.1. Motivação

A intercalação de espécies orgânicas como fármacos, corante, monômeros, polímeros, entre outras, em HDLs é extensamente estudada, e abrange estudos relacionados à formação de materiais híbridos com aplicações distintas como para catalisadores e suporte de catalisadores, carregadores de fármacos, dispositivos de armazenamento de gases (CH_4 , CO_2 e H_2) e eletroquímicos (principalmente sensores e supercapacitores). Na literatura, evidencia-se que a natureza da composição lamelar do HDL e do intercalante influencia diretamente nas propriedades físico químicas dos materiais híbridos [67,74,111–113].

No presente capítulo será abordada a intercalação do ânion 2-aminotereftalato (ATA) em HDLs de cobalto e alumínio, uma vez que esse íon é uma fonte de carbono sp^2 dopado com nitrogênio com potencial para o crescimento “bottom-up” de estruturas de carbono inorgânico, utilizando-se o HDL como molde (“*template assisted synthesis*”).

O método de preparo e as propriedades dos compósitos formados no processo de pirólise do material Co_2Al -ATA em atmosfera de nitrogênio serão discutidos no Capítulo 6.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Intercalação do ânion 2-aminotereftalato em HDLs de Co/Al e Zn/Al

De forma similar à intercalação dos ânions inorgânicos apresentados no Capítulo 4, o método de co-precipitação foi escolhido para a síntese dos materiais com o ânion 2-aminotereftalato (ATA). A síntese pelo método de co-precipitação facilita a intercalação das espécies orgânicas pretendidas, pois o HDL cresce em meio da solução do intercalante desejado. Devido a alterações observadas no HDL de cobalto sintetizado com ATA (que serão tratadas adiante neste capítulo), preparou-se também o HDL de Zn/Al intercalado com ATA e o HDL de Co/Al intercalado com ânion tereftalato (TA), de modo a melhor compreender o sistema em estudo.

Inicialmente foram preparados 100 mL de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cátions M^{2+}/M^{3+} dos sais de cloreto dos cátions divalentes ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou ZnCl_2) e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na razão molar M^{2+}/Al igual a 2. A solução do intercalante 2-aminotereftalato foi preparada por meio da solubilização do ácido 2-amino tereftálico (ATAH) em 100 mL de H_2O deionizada. Utilizou-se um titulador automático para a adição gota a gota da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH sobre o ácido 2-aminotereftálico. A adição foi realizada até a estabilização do valor de pH de síntese em 7,5 e obtenção de teste do efeito Tyndall negativo (**Fluxograma 2**).

Após solubilização do ácido 2-aminotereftálico em 100 mL de H_2O deionizada, adicionou-se concomitantemente a solução de cátions metálicos e solução de NaOH sobre a solução do ácido 2-aminotereftálico em sua forma desprotonada (ATA). A síntese foi realizada sob agitação constante e fluxo de gás nitrogênio. Utilizou-se o dobro da concentração de ATA necessária para neutralizar a carga elétrica positiva do HDL, ou seja, razão molar Al/ATA igual a 1 de modo a favorecer a intercalação da espécie orgânica.

Ao final da adição da solução dos cátions metálicos, o sólido formado de coloração lilás acinzentado foi submetido a tratamento térmico com agitação constante a 70 °C por 24 horas, sob atmosfera de N₂. Após o término do tratamento, o material de coloração preta foi lavado com água deionizada até obtenção de teste negativo de íons cloreto com AgNO₃. Em seguida, o sólido (abreviado Co₂Al-ATA) foi separado por centrifugação, lavado e seco sob pressão reduzida em dessecador.

O material híbrido Co₂Al-ATA foi então submetido a sucessivos tratamentos com solução de HCl 10% (v/v) até completa solubilização da parte inorgânica do material (lamelas com íons cobalto, alumínio e hidroxila), identificada pelo desaparecimento da cor rosa característica do aqua-complexo de cobalto, [Co(H₂O)₆]²⁺. A fração que não se dissolveu em meio ácido foi lavada com solução HCl 10% (v/v) e seca em estufa a 60 °C. Esse sólido preto insolúvel em ácido clorídrico foi denominado ATAOX_{HCl}.

Fluxograma 2: Intercalação do ânion 2-aminotereftalato (ATAH) em HDLs pelo método de co-precipitação em pH 7,5.

5.2.2. Intercalação do ânion tereftalato em HDL de Co/Al

O material híbrido contendo alumínio e cobalto na razão molar 2 e íon tereftalato (TA) foi sintetizado de forma similar àquela descrita para a intercalação do ânion 2-aminotereftalato, ou seja, pelo método de coprecipitação em valor de pH 7,5, sob agitação constante e fluxo de gás nitrogênio.

Primeiramente, a solução dos cátions Co^{2+} e Al^{3+} foi preparada utilizando como precursores os cloretos dos cátions com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em balão de 100 mL. A solução de íons tereftalato foi preparada dispersando o ácido tereftálico sólido em água deionizada e o valor de pH corrigido para 7,5 pela adição de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH utilizando um titulador automático. A suspensão de ácido tereftálico (TAH) foi agitada e homogeneizada, até a sua completa solubilização com solução de NaOH e teste do efeito Tyndall negativo (**Fluxograma 3**).

Iniciando-se a síntese, as soluções de cátions metálicos e de base NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas gota a gota na solução aquosa de ânions tereftalato. Após completada a adição, a suspensão resultante foi submetida a tratamento térmico a 70°C por período de 24 horas. O sólido de coloração rosa (abreviado $\text{Co}_2\text{Al-TA}$) foi lavado com água deionizada até teste negativo para íons cloreto, separado por centrifugação e seco à pressão reduzida em dessecador.

Fluxograma 3: Intercalação do ânion tereftalato (TA) em HDL pelo método de co-precipitação em pH 7,5.

5.3. Resultados e Discussões

Durante a síntese do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ a valores de pH 7,5, o precursor ATAH é desprotonado e observa-se a solubilização do material apresentando coloração amarelada. Com a adição da solução de cátions metálicos, observou-se que nos 30 minutos iniciais da adição da solução de cátions metálicos à solução de ATA, a suspensão tornou-se azulada, característica da formação da fase menos estável de hidróxido de cobalto, ou seja, fase hidrotalcita (conforme apresentado no Capítulo 1) [37]. Após duas horas de síntese, a suspensão tornou-se levemente acinzentada e ao final da adição dos cátions tornou-se lilás/acinzentada.

A suspensão foi conduzida a tratamento térmico a 70°C por 24 horas e ao final do processo a suspensão apresentava material com aspecto brilhante e de coloração preta (**Figura 39A**). O sólido lavado e seco também era preto e de aspecto brilhante (**Figura 40**).

De modo a identificar a natureza química do intercalante na amostra $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, o sólido preto foi tratado com solução de HCl para solubilização da fase inorgânica. Observou-se que após solubilização da matriz de HDL, ainda havia um material insolúvel e de cor preta, o sólido $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ (**Figura 40**).

Figura 39: Suspensões dos HDLs (A) $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e (B) $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ após o tratamento térmico a 70°C por 24 h.

Figura 40: Materiais híbridos sintetizados e seus precursores.

No decorrer deste capítulo será abordada preferencialmente a intercalação do ânion 2-aminotereftalato em HDLs de composição lamelar constituída pelos cátions de cobalto e alumínio. Porém, para melhor analisar as transformações ocorridas durante a síntese do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, intercalou-se o mesmo ânion em HDL de composição lamelar dos cátions zinco e alumínio para comparação, de modo a verificar a influência do cátion metálico de cobalto na formação do produto de coloração preta. Já a comparação dos HDLs intercalados com ânions dos ácidos tereftálico (TA) e 2-aminotereftálico (ATA) teve como motivação analisar a influência do grupo amino no processo de formação do produto. Por esse motivo, o ânion tereftalato foi também intercalado, embora este ânion já tenha sido muito estudado na literatura como, por exemplo, precursor para preparação de HDLs intercalados (ou “pilarizados”) com íons polioxometalatos [5,17,114–116]. O íon TA, quando intercalado, promove um aumento no espaçamento interlamelar que facilita a intercalação de íons volumosos por troca iônica. Contudo, não há trabalhos encontrados sobre a intercalação do ânion TA em HDLs de composição Co/Al.

Na intercalação do ânion tereftalato (TA), após 30 minutos, a suspensão resultante se tornou levemente azul clara (fase hidrotalcita) e assim permaneceu até o fim da etapa de adição dos cátions. A suspensão então foi tratada a 70°C por 24 horas, resultando em uma suspensão de coloração rosa (**Figura 39B**), similar ao HDL Co₂Al-carbonato descrito no Capítulo 4. Após secagem, o sólido apresentou coloração lilás/roxo (**Figura 40**).

Os HDLs de cobalto/alumínio, dependendo das condições de síntese empregadas, promovem a oxidação de espécies na região interlamelar, como a do ânion carbonato ao radical carbonato, conforme apresentado no Capítulo 4. Portanto, sintetizou-se um HDL cuja composição da lamela apresenta um cátion metálico divalente que não possui tendência a sofrer alteração em seu número de oxidação. Assim, a síntese foi realizada sob a mesma condição já apresentada para intercalação do ATA em HDL de composição Co/Al, mas substituindo o cobalto por zinco.

No início da síntese do HDL Zn₂Al-ATA, (mais precisamente, nos primeiros 30 minutos da adição dos cloretos dos cátions de Zn/Al) a suspensão já apresentava coloração amarelada, e assim permaneceu até fim da adição dos cátions e após o processo de tratamento térmico. O sólido foi lavado de modo idêntico ao apresentado anteriormente para o material híbrido Co₂Al-ATA e foi seco à pressão reduzida. Obteve-se um sólido de coloração bege (**Figura 40**).

As fases cristalinas nos materiais foram identificadas por análises de DRX, bem como possíveis alterações nos padrões de cristalinidade ou arranjos das moléculas presentes na região interlamelar (**Figura 41**). Observou-se que todos os materiais apresentam padrão de difração de fase HDL. Como já abordado no Capítulo 4, os picos relacionados aos índices de Miller (003),

(006), (009) e (0012) correspondem ao empilhamento das lamelas de HDLs, enquanto o pico correspondente ao plano (110) é característico da distância entre os cátions metálicos componentes da folha de octaedros.

Os difratogramas de raios X dos HDLs $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ apresentaram os harmônicos do pico (003), indicando que o empilhamento das lamelas dos HDLs apresenta alto grau de organização. Entretanto, quando comparados, os difratogramas dos HDLs de composição Zn/Al apresentam picos mais finos e intensos, indicando maior cristalinidade do material, quando comparados aos HDLs de cobalto.

Comparando o valor d_{003} dos materiais $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ (14,1 Å) e $\text{Co}_2\text{Al-TA}$ (13,9 Å), observa-se resultados praticamente iguais (**Tabela 19**), o que sugere que essas espécies, que possuem dimensões similares (**Figura 42 e 43**), estão arranjadas com o eixo y na posição perpendicular à lamela dos HDL, uma vez que o valor do tamanho das espécies (9 Å) somado ao valor da espessura das lamelas (4,8 Å) resulta em aproximadamente 14 Å. Cabe destacar que o valor de espaçamento basal (003) encontrado para intercalação do ânion tereftalato está em concordância com os valores reportados na literatura [117–120].

Figura 41: Difratogramas de raios X dos materiais **Co₂Al-ATA**, **Co₂Al-TA** e **Zn₂Al-ATA**.

Tabela 19: Atribuições dos picos de difratometria de raios X dos materiais híbridos Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA e Zn₂Al-ATA.

Híbridos	d_{003} (Å)	c (Å)	$2\theta d_{110}$ (°)	d_{110} (Å)	a (Å)
Co ₂ Al-ATA	14,05	42,15	61,20	1,52	3,05
Co ₂ Al-TA	13,91	41,73	60,71	1,53	3,02
Zn ₂ Al-ATA	13,59	40,77	61,05	1,52	3,04

Figura 42: Arranjo proposto para os ânions 2-aminotereftalato em HDL de cobalto e alumínio.

Figura 43: Dimensões calculadas dos íons tereftalato e 2-aminotereftalato pelo software Chemdraw 12.

Os cálculos permitem estimar a área ocupada por um ânion TA ou ATA nos materiais híbridos de HDL. Considerando a área por carga positiva das lamelas nos HDLs, segundo Meyn e colaboradores (1990) [121] e Rocha e colaboradores (2016) [75], no caso de razão molar M^{2+}/M^{3+} igual a 2, tem-se $24,6 \text{ \AA}^2/\text{carga}$. Como ambos os ânions intercalantes possuem duas cargas negativas, os íons ATA e TA estabilizam a carga de uma área correspondente a $49,2 \text{ \AA}^2$. Portanto ao considerarmos um arranjo dos íons perpendicular às lamelas e, ainda, as dimensões x e z de ATA e TA (**Figura 43**), tem-se a área ocupada de aproximadamente 13 e $11 \text{ \AA}^2$, respectivamente. Logo, embora os ânions divalentes TA e ATA pudessem se intercalar com o eixo x paralelo às lamelas sem causar problemas estéricos (as áreas ocupadas seriam de

aproximadamente 45-50 Å²), isso não é observado experimentalmente. Segundo estudos experimentais e teóricos, a orientação do íon TA perpendicular às lamelas se deve à estabilização oferecida pelas moléculas de água na região interlamelar que estabelecem ligações de hidrogênio com o ânion e com as lamelas. Quando desidratados, o valor do espaçamento basal (d_{003}) dos HDLs intercalados com TA diminui para 8,9 Å [118].

Deve considerar-se também que o intercalante ATA é utilizado largamente na síntese de redes metalorgânicas (MOF) com constituintes inorgânicos de $Zr_6O_4(OH)_4$, Ti(IV), alumínio e também cobalto [122–125].

De modo a verificar a possibilidade de formação de um MOF derivado da interação entre os ânions ATA e os cátions metálicos de cobalto e alumínio, o HDL resultante foi tratado com HCl 10% v/v de modo a dissolver a fase HDL e favorecer a formação do aquacomplexo de cobalto $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

No caso da formação de MOF seria esperado que em meio ácido, o híbrido fosse completamente decomposto; entretanto a dissolução do Co_2Al -ATA é parcial e o sobrenadante tem características do aquacomplexo de cobalto $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. O material depositado resultante de coloração preta foi abreviado como $ATAOX_{HCl}$ (**Figura 44**).

Figura 44: Imagens do tratamento ácido com HCl 10% (v/v) do HDL Co_2Al -ATA e obtenção do material $ATAOX_{HCl}$.

Os materiais híbridos de HDLs Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA, Zn₂Al-ATA e, também, o material extraído ATAOX_{HCl} foram enviados para análise química por ICP OES, com o objetivo de se conhecer a razão molar Co/Al nos híbridos e, também, possível presença dos cátions no material ATAOX_{HCl} (**Tabela 20**).

Tabela 20: Quantificação dos cátions metálicos nos sólidos Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA, Zn₂Al-ATA e ATAOX_{HCl}

Materiais	Co (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)	Razão molar M²⁺/M³⁺
Co₂Al-ATA	61,17	-	13,27	2,11 ± 0,03
Co₂Al-TA	50,20	-	12,45	1,85 ± 0,06
Zn₂Al-ATA	-	64,21	13,96	1,91 ± 0,03
ATAOX_{HCl}	0,09	-	0,27	0,33 ± 0,10

A análise de metais indica que a composição dos HDLs Zn₂Al-ATA e Co₂Al-TA são similares às composições nominais. No caso do HDL de composição de cobalto há uma maior estabilidade da espécie [Co(H₂O)₆]²⁺ no pH 7,5 do que em pHs mais altos, portanto são observadas pequenas alterações na razão molar Co²⁺/Al³⁺.

Cabe salientar que devido à higroscopicidade dos sais precursores ser alta, o desvio do valor experimental em relação ao nominal pode ser apenas oriundo da pesagem de sais em diferentes condições de hidratação. Porém, também pode indicar a oxidação parcial de cátions de Co²⁺ a Co³⁺ por O₂ atmosférico presente como contaminante na síntese.

Após a extração da espécie intercalada em Co₂Al-ATA com solução de HCl, observou-se que a coloração do material permaneceu inalterada e a análise de

ICP OES mostra que praticamente todos os cátions de cobalto e alumínio foram removidos após o tratamento ácido.

O registro do difratograma de raios X do material orgânico $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ (**Figura 45**) foi realizado de modo a evidenciar algum padrão cristalino no material. O material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ apresenta-se com baixa cristalinidade. Além do pico largo na região de 2θ igual a 27° , observa-se também dois picos na região de 2θ igual a 18° e 41° . Com base nas análises de DRX e ICP OES, pode ser descartada a hipótese de formação de polímeros de coordenação ou redes metalorgânicas (MOF).

Figura 45: Difratograma de raios X do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$.

Posteriormente, o composto extraído $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ foi submetido a testes de solubilidade utilizando-se 2 mg do sólido e 10 mL dos solventes clorofórmio, piridina, etanol e dimetilsulfóxido (DMSO) e solução aquosa básica (soluções

básicas 30% de NH_3 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e 10% de hidróxido de tetrabutilamônio em etanol (TBAOH) (**Figura 46 e Tabela 21**).

Tabela 21: Resultados dos testes de solubilidade do sólido $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em diferentes solventes e soluções

Solvente	Apresentava material solúvel	Apresentava material sólido
CHCl_3	Não	Sim
DMSO	Não	Sim
Etanol	Sim	Sim
Piridina	Sim	Sim
$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	Sim	Não
$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	Sim	Não
$\text{TBAOH}_{(\text{Et})}$	Sim	Sim

Figura 46: Fotografia dos tubos de ensaios dos testes de solubilidade para o material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ para alguns dos solventes e soluções testados.

Pode-se verificar que o sólido $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ não apresenta solubilidade no solvente de baixa polaridade testado, assim como em solventes que não têm capacidade aceptora de prótons (H^+), como é o caso do DMSO e etanol. Entretanto, empregando-se solvente orgânico com caráter básico (piridina) ou soluções aquosas alcalinas (NaOH e NH_3) que são capazes de remover prótons presentes nos grupos carboxílico das moléculas de $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$,

observa-se a solubilização total ou parcial do material. Cabe salientar que a solubilidade foi confirmada pelos testes de efeito Tyndall e pela permeação em filtro de porosidade 0,22 μm para os sistemas aquosos. Testes também indicam a sua solubilidade em solução de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) em etanol, onde foi testada a razão 1 g de material para 10 g de TBAOH, obtendo-se a solubilização do material.

Segundo o teste de solubilidade, pode-se sugerir que ainda há grupos doadores de prótons remanescentes das moléculas precursoras de ATA como é o caso dos grupos carboxílicos, devendo ser confirmado por análise de espectroscopia vibracional no infravermelho (IR). Porém, é evidente que ocorreu uma mudança significativa nos valores dos pK_a dos grupos $-\text{COOH}$.

Como não há dados de valores experimentais de pK_a do ácido 2-aminotereftálico na literatura, comparou-se ao análogo ácido antranílico ou 2-aminobenzóico [126], cujos valores de pK_{a1} e pK_{a2} são respectivamente 2,18 e 4,84. Os valores calculados pelo software Marvin Sketch para o ácido 2-aminotereftálico são 1,18, 4,28 e 4,31, respectivos aos grupos amino e carboxílicos.

Em valores de pH superiores ao pK_{a2} , tem-se a desprotonação tanto do grupo carboxila quanto do grupo amino. Considerando esses valores de pK_a e o fato do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ se solubilizar em solução de pH 10, conclui-se que houve realmente uma grande alteração estrutural na espécie ATA (cabe lembrar que no pH de síntese 7,5, o ácido 2-aminotereftálico (ATAH) é solúvel).

Com o objetivo de investigar as mudanças na estabilidade térmica dos materiais $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ e dos HDLs intercalados com ATA e TA, foram conduzidos estudos de análise térmica (TG) acoplada a um espectrômetro de massas.

Na **Figura 47** serão apresentadas as curvas TG dos HDLs em atmosfera dinâmica de N_2 , e nas **Figuras 48-50** pode-se observar as curvas DTG para os HDLs Co_2Al-TA , $Co_2Al-ATA$ e $Zn_2Al-ATA$, concomitantemente à análise dos fragmentos encontrados por espectrometria de massas.

Figura 47: Curvas TG dos materiais híbridos $Co_2Al-ATA$, Co_2Al-TA e $Zn_2Al-ATA$, em atmosfera de N_2 .

A decomposição dos materiais híbridos $Co_2Al-ATA$ e Co_2Al-TA ocorre em quatro etapas distintas de perda de massa (**Figura 47**), cujos detalhes estão resumidos na **Tabela 22**. As primeiras e segundas etapas correspondem à desidratação dos sólidos e à desidroxilação das lamelas, respectivamente. Diferença significativa ocorre para $Co_2Al-ATA$ e Co_2Al-TA na terceira etapa de perda de massa: o ânion orgânico TA se decompõe liberando fragmentos m/z 44 (CO_2) e 78 (C_6H_6) enquanto o ânion ATA forma fragmento m/z 44 (CO_2). A saída de dióxido de carbono deve estar relacionada à descarboxilação dos ânions orgânicos. A liberação de benzeno acima de $400^\circ C$ inabilita o uso do TA

para produzir material de carbono inorgânico através da pirólise do HDL híbrido. Em atmosfera de nitrogênio, as amostras Co₂Al-ATA e Zn₂Al-ATA não liberam benzeno e nem óxidos de nitrogênio (**Tabela 22**), sugerindo que os anéis benzênicos e o grupo amino são transformados em carbono inorgânico contendo nitrogênio.

O quarto evento pode ser atribuído ao final da decomposição da espécie orgânica nos materiais Co₂Al-ATA e Co₂Al-TA, uma vez que o fragmento *m/z* 44 (CO₂) é observado (**Figuras 48 e 49**). Os resíduos de ambos os materiais apresentavam coloração preta e valores similares conforme **Tabela 22**, o que indica que a quantidade de carbono quando se compara uma amostra e outra é similar. Os produtos de decomposição do material Co₂Al-ATA serão discutidos no Capítulo 6, no qual foram caracterizados os produtos da pirólise do material Co₂Al-ATA em atmosfera de nitrogênio e em diferentes temperaturas.

Comparando os sólidos de Zn₂Al-ATA e Co₂Al-ATA, observam-se perfis com 4 etapas de decomposição térmica (**Figura 47**). As três primeiras etapas consistem nas mesmas atribuições já apresentadas na comparação dos sólidos Co₂Al-ATA e Co₂Al-TA e resumidas na **Tabela 22**. Entretanto, na quarta etapa de decomposição, o material Zn₂Al-ATA apresenta um patamar de decomposição definido entre 600 e 1000 °C e a liberação de CO₂ é evidenciada pelo fragmento *m/z* 44 (**Figura 50**); nesta etapa, observa-se também uma pequena saída de NO identificado pelo fragmento *m/z* 30 no espectrômetro de massas.

Como já observado pelos difratogramas de raios X dos materiais Zn₂Al-ATA e Co₂Al-ATA, a cristalinidade do material de zinco é bem superior, ou seja, possivelmente o grau de organização e empilhamento pode favorecer o

aumento da estabilidade térmica do material em relação ao material Co_2Al -ATA.

Figura 48: Curvas DTG-MS do material híbrido Co_2Al -TA.

Figura 49: Curvas DTG-MS do material híbrido Co₂Al-ATA.

Figura 50: Curvas DTG-MS do material híbrido Zn₂Al-ATA.

Tabela 22: Dados obtidos nas curvas TG-MS para os HDLs Co₂Al-TA, Co₂Al-ATA e Zn₂Al-ATA.

Co₂Al-TA	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{onset} (°C)	Fragmentos m/z
1ª evento (desidratação)	6,8	30-194	100	18(H ₂ O)
2ª evento (desidroxilação)	45,1	194-414	288	18(H ₂ O)
3ª evento (dec. TA)	4,3	414-600	473	78 (C ₆ H ₆) e 44(CO ₂)
4ª evento (dec. TA)	2,2	600-1000	--	44(CO ₂)
Resíduo			42,1 %	
Co₂Al-ATA	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{onset} (°C)	Fragmentos m/z
1ª evento (desidratação)	10,5	30-193	100	18(H ₂ O)
2ª evento (desidroxilação)	20,2	193-376	243	18(H ₂ O)
3ª evento (dec. ATA)	15,7	344-600	485	18(H ₂ O) e 44(CO ₂)
4ª evento (dec. ATA)	13,3	601-1000	--	44(CO ₂)
Resíduo			40,3 %	
Zn₂Al-ATA	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{onset}(°C)	Fragmentos m/z
1ª evento (desidratação)	8,8	30-147	99	18(H ₂ O)
2ª evento (desidroxilação)	9,7	160-340	180	18(H ₂ O)
3ª evento (dec. ATA)	16,0	340-602	465	44(CO ₂)
4ª evento (dec. ATA)	11,1	639-1000	826	44(CO ₂)
Resíduo			54,4 %	

De forma complementar, os dados de análise térmica, quantificação dos elementos cobalto e alumínio e CHN dos HDLs permitiram propor uma fórmula para os HDLs (**Tabela 23**).

Tabela 23: Fórmula geral proposta para os HDLs Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA e Zn₂Al-ATA.

Material	R	%C	%N	%H ₂ O	MM HDL
Híbrido	M ²⁺ /M ³⁺				(g mol ⁻¹)
Co₂Al-ATA	2,11 (2,11) ^{a)}	13,76 (13,62)	2,00 (1,99)	10,5 (10,4)	134,07
Fórmula Proposta	[Co _{0,70} Al _{0,33} (OH) ₂][(ATA) _{0,19} ·0,88H ₂ O]				
Zn₂Al-ATA	1,91 (1,91)	13,99 (10,30)	1,82 (1,50)	8,8 (8,8)	121,28
Fórmula Proposta	[Zn _{0,63} Al _{0,33} (OH) ₂][(ATA) _{0,13} ·0,77H ₂ O]				
Co₂Al-TA	1,85 (1,85)	11,90 (10,23)	-	6,8 (6,7)	103,34
Fórmula Proposta	[Co _{0,61} Al _{0,33} (OH) ₂][(TA) _{0,11} ·0,35H ₂ O]				

a) () Valores obtidos de acordo com a fórmula proposta.

Os materiais estudados apresentam maior teor de carbono do que o esperado para neutralizar a carga da lamela dos HDLs. Para os materiais com cobalto, os cálculos consideraram apenas a presença de Co(II), mas se há uma fração de Co(III), a densidade de carga das lamelas aumenta e mais ânions orgânicos serão intercalados. No caso do HDL com íons zinco, um dos fatores que pode contribuir para o aumento de ânions é o efeito de enxertia (coordenação) no centro metálico das lamelas, isto é, a substituição de íon hidroxila da lamela pelo grupo carboxilato do ânion ATA.

Com o objetivo de conhecer melhor a natureza da espécie intercalada no HDL Co₂Al-ATA, as amostras de ATAOX_{HCl} e ATAH foram submetidas à

técnica de termogravimetria (TG) acoplada ao espectrômetro de massas (**Figura 51**).

Na curva TG é possível verificar uma mudança significativa no perfil térmico das amostras. A curva de decomposição térmica do precursor ácido aminotereftálico (ATAH) apresenta duas etapas de perda de massa (**Figura 51**).

Figura 51: Curvas TG do precursor ácido 2-aminotereftálico (ATAH) e composto ATAOX_{HCl}, em atmosfera de N₂.

A primeira etapa de decomposição do precursor é bem definida e correspondente à decomposição de 74,9 % do material, possivelmente relacionada à fusão e subsequente decomposição do ATAH. Tal afirmação é corroborada pelos valores de temperaturas dos processos disponíveis na ficha 10312-55-7 do site do fornecedor (Sigma-Aldrich), assim como sinal endotérmico observado no DSC (**Figura 52**), confirmando portanto que o

composto apresenta fusão em 324 °C. Juntamente ao processo, ocorre a decomposição do material, sugerido pela detecção dos fragmentos m/z 18 e 44, correspondentes a moléculas de água e CO₂, respectivamente, em T_{onset} igual a 314 °C (**Tabela 24**).

A segunda etapa de decomposição do ATAH se estende no intervalo de 401-1000 °C e corresponde à saída do fragmento m/z 30 (NO), decorrente da decomposição do grupo amina presente na molécula ATAH (**Figura 54**).

Tabela 24: Dados obtidos nas curvas TG/DTG, DSC para amostra ATAH e ATAOX_{HCl}.

ATAH	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{onset} (°C)
1ª Evento	74,9	179-401	314
2ª Evento	14,0	401-791	---
Resíduo		11,1 %	
ATAOX_{HCl}	Δm (%)	ΔT (°C)	T_{onset} (°C)
1ª Evento	6,9	30-138	99,4
2ª Evento	34,0	138-472	231,9
3ª Evento	21,6	472-1000	---
Resíduo		37,5 %	

Comparativamente, o material ATAOX_{HCl} (**Figura 51**) não apresenta o perfil de fusão e decomposição do precursor ATA (**Tabela 24**). A etapa inicial de decomposição corresponde à saída de água de umidade ou HCl (T_{onset} = 99,4 °C) remanescente do processo de tratamento ácido da amostra Co₂Al-ATA. A segunda etapa de perda de massa em T_{onset} = 231,9°, ou seja, 50°C menor que no caso do precursor ATAH, corresponde à descarboxilação da molécula ATAOX_{HCl} e saída de moléculas de água, fato corroborado pela presença dos fragmentos m/z 18 e 44 no espectro de massas, similar ao processo ocorrente no precursor (**Figura 53**). A presença do fragmento m/z 44 também indica que o material apresenta os grupos carboxílicos remanescentes ao processo

químico ocorrido durante a intercalação no HDL, como sugerido no teste de solubilidade.

A terceira e última etapa de perda de massa, que se estende de 472 a 1000°C, corresponde à saída de moléculas de água e NO, relativos à decomposição do material, como evidenciado pela presença dos fragmentos m/z 18 e 30 na análise.

O fator mais relevante não está relacionado ao perfil de decomposição ou aos fragmentos encontrados por espectrometria de massas, mas à quantidade de resíduo obtido após pirólise a 1000 °C. Enquanto para o precursor ATAH observa-se cerca de 11,1% de resíduo, o material obtido após a síntese do Co₂Al-ATA e extraído após tratamento ácido apresenta cerca de 37,5% de resíduo, possivelmente relacionado ao carbono inorgânico residual.

Figura 52: Curvas TG-DTG-DSC do material reagente ATA, atmosfera de N_2 .

Figura 53: Curvas TG-DTG-DSC do material $ATAO_{HCl}$, atmosfera de N_2 .

Figura 54: Curva TG-MS obtida para o reagente ATA.

Figura 55: Curva TG-MS obtida para o material $ATAO_{HCl}$.

Com o objetivo de identificar se a relação entre os elementos químicos foi mantida, o composto $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ foi analisado por CHN. Os dados obtidos foram comparados ao teórico do precursor ATAH e estão apresentados na **Tabela 25**.

Tabela 25: Dados referentes a análise CHN do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$.

Amostras	% C	% H	% N	C/N
$\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$	$46,28 \pm 0,30$	$3,89 \pm 0,30$	$7,00 \pm 0,02$	7,7
$\text{ATAH } \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$	53,04	3,90	7,70	8,0

Com base nos dados da análise química, houve alteração principalmente na proporção de carbono e nitrogênio do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em relação ao ATAH .

Considerando os dados obtidos nas curvas TG para os materiais ATAH e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ (**Figura 51**), conclui-se que houve uma alteração significativa do material ATA após a intercalação em HDL de cobalto e alumínio. O aumento na quantidade de resíduo de carbono gerado do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ após a pirólise em N_2 sugere que pode estar ocorrendo a condensação de moléculas de ATA na região interlamelar, de modo a estabilizar a fase de carbono inorgânico formada e dificultar a decomposição do composto.

De modo a melhor compreender a transformação que ocorre na síntese do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e a reprodutibilidade da mesma, o processo foi acompanhado por espectroscopia eletrônica UV-VIS durante a síntese e após tratamento térmico (**Figura 56**). Assim, os espectros UV-Vis da suspensão do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ foram obtidos de 20 em 20 minutos durante as 2 primeiras horas de síntese e, após esse período, foi realizada a aquisição de hora em hora.

No espectro da solução precursora ATA (antes da adição da solução dos sais metálicos), observa-se uma banda larga na região do visível centrada em

465 nm, coerente com a sua coloração amarela/laranja. Ainda se observa uma banda larga na região do UV centrada em 375 nm, referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo amino. [127] Ao final da síntese, observa-se a intensificação de uma banda em aproximadamente 280 nm referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos carboxilato.[128] O material após tratamento térmico apresenta absorção em toda a região do visível, o que está relacionado à coloração preta. Também é possível observar alterações na região do ultravioleta, porém não se pode atribuir o deslocamento hipsocrômico das bandas centradas em 375 e 280 nm, pois fica evidente que o intercalante ATA se alterou ao longo da síntese e as atribuições das bandas podem não ser mais as mesmas.

Figura 56: Espectros eletrônicos UV-VIS das suspensões de $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ ao longo da síntese. As curvas de coloração verde e rosa são espectros obtidos após tratamento térmico.

O material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ foi solubilizado em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o objetivo de obter o seu espectro eletrônico na forma desprotonada, uma condição mais próxima daquela do ATA no espaço interlamelar do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$.

Observa-se uma banda em 593 nm na região do visível, possivelmente relaciona à transição $\pi-\pi^*$ (**Figura 57**), que pode estar relacionada à forma básica (desprotonada) de derivados de polímeros de anilina [129]. Os dados mostrados até o momento permitem sugerir que o ânion ATA sofreu uma transformação química quando associado ao HDL de Co/Al e que pode estar ocorrendo a formação de radicais orgânicos (como no caso do carbonato intercalado), que promovem a polimerização da espécie orgânica ATA (que pode ser considerada uma anilina substituída).

Figura 57: Espectros eletrônicos UV-VIS do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ obtido e o seu híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ foram submetidos a análise por EPR de modo a identificar possíveis radicais característicos de polímeros de derivados de anilina em meio ácido (**Figuras 58 e 59**).

O material híbrido não apresenta o sinal correspondente a radical orgânico, assim como esperado para a forma básica (desprotonada) de oligômeros/polímeros de anilina.

O material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$, por sua vez, apresenta o sinal correspondente a radical orgânico, que é característico da forma dopada/protonada de derivados poliméricos de anilina. A espécie $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ apresenta um radical orgânico com $g=2,007$ e com largura de linha de 24 G. Esse resultado sugere a presença de radicais na estrutura do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$. Ainda é possível observar um pequeno sinal entre 3250-3600 G no material, que corresponde ao cobalto residual do HDL (**Figura 58**).

Figura 58: Espectros de EPR dos materiais de $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$.

Figura 59: Espectro EPR do composto ATA OX_{HCl}, medido com modulação de 1 Gauss.

A caracterização espectroscópica dos materiais híbridos na região do infravermelho e Raman foi realizada de modo a verificar possíveis alterações de grupos funcionais do ATA. Os espectros vibracionais e as atribuições das bandas estão apresentados na **Figura 60** e na **Tabela 26**, respectivamente.

Figura 60: Espectros vibracionais no IR dos materiais Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA, Zn₂Al-ATA e ATA sódico na faixa de 400-4000 cm⁻¹ (A) e de 1000-1800 cm⁻¹ (B).

Para melhor atribuição dos espectros, foi preparado o sal de ATA pela mistura em razão estequiométrica com solução aquosa de NaOH; o sólido foi obtido pela evaporação do solvente a 100°C.

Pode-se evidenciar que o sal sódico de ATA não apresenta alta pureza, pois é observada uma banda de baixa intensidade 1678 cm^{-1} referente ao estiramento C=O [130,131]. Essa banda não é observada em nenhum dos HDLs com ânions TA e ATA intercalados, o que indica que os grupos carboxílico estão desprotonados. Ao avaliar-se a região de alta energia (**Figura 60A**) verifica-se que para o sal ATA tem-se as bandas em 3340 e 3457 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento simétrico e antissimétrico do grupo -NH_2 .

Confirma-se, também, a presença das bandas relativas aos modos vibracionais de estiramento simétrico (ν_s) e antissimétrico (ν_{as}) do grupo carboxilato (COO^-) em aproximadamente 1370 e 1565 cm^{-1} , respectivamente, para todos os materiais, indicando que a reação química não ocorre no grupo em questão, excluindo a possibilidade de polímeros derivados de ésteres. Na função éster, o estiramento C=O seria observado em uma banda intensa em aproximadamente 1720 cm^{-1} , como observado no polímero poli(etileno tereftalato) [132].

Tabela 26: Atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos HDLs Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA e Zn₂Al-ATA e sal sódico.

Atribuições	Co ₂ Al-TA	Co ₂ Al-ATA	Zn ₂ Al-ATA	Na ⁺ ATA
—	417	421	-	-
β (CC=O)+ ν(C-C)	-	-	-	466
β (CCC)	-	-	-	506
γCCC + γCCOO	-	-	621	687
Respiração do Anel	-	-	791	756
γC _{ar} H	820	807	819	830
γC _{ar} H	-	-	-	893
βC-C-C	-	-	-	952
βC-H+ νC=C + rNH ₂	1155	-	1150	1128
νC=C +νC-NH ₂ + βC-H	-	1249	1248	1244
ν _s COO ⁻	1392	1369	1375	1367
νC=C+νC-COO		1418	1418	1417
βC-H+ νC-C	1504	1497	1460-1500	1495
νC=C + ρC-NH ₂	1568	1560	1542,1557	1553
ν _{as} COO ⁻				
νC=C			1617	1608
ν(-OH-HOH)	3313			-
ν _s (NH ₂)		2570-3700	2590-3660	3340
ν _{as} (NH ₂)				3457

ν_s-Estiramento simétrico; ν_{as}-Estiramento antissimétrico; β- Dobramento no plano;
γ-Dobramento fora do plano; ρ- Tesoura; r- Rotação;

As bandas referentes aos modos de vibração da lamela já foram indexadas no Capítulo 4, portanto não serão abordadas no presente capítulo.

Comparando-se os espectros vibracionais dos materiais híbridos Co₂Al-ATA e Zn₂Al-ATA, observam-se perfis muito similares. A principal diferença observada está relacionada ao alargamento das bandas na região 1250 cm⁻¹ no material Co₂Al-ATA em relação ao Zn₂Al-ATA, atribuídas ao modo νC=C + νC-NH₂ + βC-H. No caso de uma reação de polimerização do ATA semelhante ao que gera polímeros de anilina, esses grupos estariam envolvidos.

Outra possibilidade provável de estrutura do ATA_{OX_{HCl}} seria a formação de grupos amida provenientes da condensação de grupos -COOH e -NH₂. Um dos polímeros de função amida similar ao material encontrado no presente

trabalho é o poli(p-fenilenotereftalamida), mais conhecido como *Kevlar*. O perfil das bandas do Kevlar é similar ao encontrado no material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$. Contudo, a banda referente ao estiramento C=O dos grupos amida estaria presente em $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ e seria a mais intensa em comparação a outros modos vibracionais, fato não evidenciado na **Figura 60** para o híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ [133].

Devido às transformações ocorridas no material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, conforme mencionado acima e evidenciado por algumas técnicas, foram registrados também os espectros Raman dos materiais híbridos. Já que alguns modos normais de vibração, como o estiramento do grupo carboxilato, são menos intenso no Raman, é possível evidenciar outros modos mais intensos, como $\nu(\text{C}=\text{C})$ em aromáticos. Na **Figura 61** estão apresentados os espectros Raman obtidos com laser de excitação em 1064 nm.

Figura 61: Espectros Raman dos HDLs Co₂Al-ATA, Co₂Al-TA e Zn₂Al-ATA (laser de excitação 1064 nm) em 100-3500 cm^{-1} (A) e 1000-2000 cm^{-1} (B).

Comparando-se os espectros Raman dos materiais híbridos Zn₂Al-ATA, Co₂Al-ATA e Co₂Al-TA, verifica-se mudança dos perfis de vibração quando se

compara os intercalantes ATA e TA, e a diferença é muito mais significativa em comparação aos espectros no IR. No caso do intercalante TA, há bandas em 1607, 1413 e 1130 cm^{-1} bem definidas, enquanto no caso dos HDLs com intercalante ATA, observa-se a sobreposição de bandas evidenciando a influência do grupo NH_2 no perfil espectral.

Comparando ambos os híbridos de HDLs com intercalante ATA, evidencia-se diferença considerável em relação ao sal sódico de ATA, embora a intensa luminescência impeça a atribuição mais precisa do espectro do sal de sódio de ATA (baixa razão sinal/ruído).

Verifica-se para os HDLs com intercalante ATA a sobreposição de múltiplos modos normais de vibração no espectro. Diferentemente do IR, na análise Raman os modos vibracionais mais intensos são aqueles em que há maior deformação na nuvem eletrônica na molécula/íon; então são mais pronunciados no espectro vibrações de estiramento C-C em anéis aromáticos e dobramento C-H.

Ao se comparar os espectros Raman dos HDLs $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, observa-se o mesmo perfil. Na região de 1620 cm^{-1} , observa-se banda atribuída ao estiramento C-C do anel aromático. As demais bandas são provenientes da sobreposição dos modos normais de vibração e estão indicadas na **Figura 61**. [134]. Embora os sólidos $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ apresentem cores diferentes (**Figura 40**) e, conseqüentemente, propriedades eletrônicas distintas, os espectros vibracionais não permitiram observar diferenças entre os dois materiais. Tentou-se registrar os espectros Raman com outro laser de excitação (632,8 nm), mas a amostra de $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ apresentou luminescência.

A seguir foram comparados os espectros vibracionais dos compostos ATAH e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$, ambos em condições cujos grupos carboxilato estão protonados (**Figura 62**). Verificam-se mudanças significativas no espectro vibracional na região do infravermelho, assim como já sugerido pelos espectros eletrônicos UV-VIS, análise TG-DSC-MS e DRX.

Figura 62: Espectros vibracionais no Infravermelho dos compostos ácido 2-aminotereftálico (ATAH) e $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ na região de 4000-400 cm^{-1} (A) e 1750-400 cm^{-1} (B).

Devido à presença de muitos grupos distintos nas moléculas como ($-\text{NH}_2$), ($-\text{COOH}$) e anéis benzênicos, há a sobreposição das bandas nos espectros, o que dificulta a atribuição. As bandas do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ são largas em relação ao do ATAH, o que dificulta a comparação. As bandas foram atribuídas segundo

Sienkiewicz-Gromiuk e colaboradores (2012) [131] e Karabacak e colaboradores (2010)[130] e estão apresentadas na **Tabela 27**.

Tabela 27: Atribuições dos espectros IR dos materiais ATAH e ATAOX_{HCl}.

Atribuições	ATAH	ATAOX_{HCl}
$\nu_{as} (NH_2)$	3506	
$\nu_s (NH_2)$	3390	2918
$\nu (CH)$ + Sobretom/Combinação	2815	
$\nu (C=O)$	1671	1687
$\nu (CC_{anel})$	1621	1615
$\rho (NH_2)$ + $\nu (CC_{anel})$	1586	1577
$\nu (CC_{anel})$ + $\rho(NH_2)$	1552	
$\beta (C-H)$ + $\nu (CC_{anel})$	1494	
$\nu (CC_{anel})$ + $\nu (C-NH_2)$	1451	-
$\nu (CC_{anel})$ + $\nu (C-COOH)$	1417	1404
$\nu (CC_{anel})$ + $\beta (OH)$	1314	-
$\beta (C-H)$	1287	-
$\nu (CC_{anel})$ + $\nu (C-NH_2)$ + $\beta (C-H)$	1223	1212
$\beta (CH)$ + $\nu (CC_{anel})$ + $\nu (COH)$ + r NH_2	1118	1124
$\nu (C-OH)$ + r NH_2 + $\nu (CC_{anel})$	1054	1074
$\nu (CC_{anel})$ + r NH_2	-	1006
$\beta(CCC_{anel})$ + $\nu(CC_{anel})$ + $\nu(C-OH)$ + $\nu(C-NH_2)$ + $\nu (CH)$	914 879	- -
$\gamma (CCOO)$	780	788
Respiração do anel	751	753
$\gamma(CCC)$ + $\gamma(CCOO)$	676	670
$\beta (CCC)$	585	-
$\nu (C-COOH)$ + $\beta (CC=O)$ + $\rho (COOH)$	489	-

ν_s -Estiramento simétrico; ν_{as} -Estiramento antissimétrico; β - Dobramento no plano; γ -Dobramento fora do plano; ρ - Tesoura; r- Rotação;

Comparando-se os espectros dos dois compostos, observa-se a presença da banda referente ao modo vibracional $\nu(C=O)$ em 1687 cm^{-1} para o ATAOX_{HCl} e em 1671 cm^{-1} para o composto ATAH, o que atesta a presença dos grupos carboxílicos no material extraído das lamelas do Co₂Al-ATA. Notoriamente, as bandas nas regiões de 1200-1350 cm^{-1} e 800-1000 cm^{-1} diminuem de intensidade no espectro do ATAOX_{HCl}. Essas regiões envolvem

movimentos relacionados às deformações –CH e CCC, estiramentos C=C e C-NH₂, conforme mostra a **Tabela 27**.

Os espectros Raman dos materiais ATA e ATAOX_{HCl} apresentam perfis bem distintos (**Figura 63**). Os dados de espectroscopia vibracional corroboram com aqueles observados nas análises de IR, DRX, UV-VIS e análise térmica, ou seja, não se trata de espécies similares.

Figura 63: Espectros Raman dos materiais ATAOX_{HCl} e ATAH (laser de excitação: 1064 nm).

O composto ATAOX_{HCl} foi também submetido a tratamento em meio básico com NaOH 0,1 mol L⁻¹ de modo a se obter os espectros do material desprotonado. Entretanto, nas radiações de lasers de excitação em 532, 633, 785 e 1064 nm, a solução alcalina com ATAOX_{HCl} apresentou luminescência, sendo impossível a identificação das bandas corretamente.

Os dados de espectroscopia eletrônica UV-VIS da amostra $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em meio básico, bem como os testes de solubilidade, o perfil de decomposição térmica, análise EPR e os espectros vibracionais indicam que a espécie intercalada ATA sofreu uma transformação química.

Considerando que essa transformação está relacionada a íons cobalto nas lamelas dos HDLs e com o grupo amino na espécie orgânica, sugere-se a oxidação do ATA pelos íons Co^{3+} de modo semelhante ao observado para CoRAl-CO_3 apresentado no Capítulo 4. A oxidação do ATA poderia gerar radicais orgânicos e, por consequência, levando à polimerização de forma similar ao que ocorre com a anilina, gerando oligômeros ou polímeros de anilina.

O mecanismo de polimerização da anilina ocorre por via de propagação radicalar e pode ser tanto por via química como também eletroquímica (**Figura 64**) [129]. A primeira etapa consiste na oxidação do monômero de anilina pelo agente oxidante e é considerada a etapa lenta da reação. A segunda etapa corresponde ao acoplamento cabeça-cauda dos *N*- e *para*-radicais. Na terceira etapa, considerada de propagação da cadeia, o produto corresponde à forma mais oxidada. Na quarta etapa, quando o oxidante é completamente consumido na reação, essa forma oxidada é reduzida pelos monômeros de anilina restantes na reação, formando o sal esmeraldina.

Figura 64: Mecanismo de síntese da polianilina. *HA é o ácido empregado para protonar o grupo amina; e^- representa a retirada de um elétron pelo oxidante.
 Fonte: Molapo e colaboradores (2012) [129]

O mecanismo de síntese da polianilina é dependente de uma série de fatores como o valor do pH de síntese, concentração e potenciais de oxidação dos reagentes, dentre outros. Tais fatores também são determinantes para formação de polianilina com diferentes morfologias como nanotubos [135], fibras [136], microesferas [137], “nanoestrelas” [138], dentre outras [139]. Esses parâmetros afetam também as propriedades dos materiais sintetizados como, por exemplo, a sua condutividade [140]. Logo, a caracterização de um produto de possível oligomerização/polimerização de derivado da anilina nas condições realizadas neste trabalho (intercalação em HDL contendo $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ em pH 7,5) não é algo simples.

Entretanto, cabe ressaltar que na polimerização da anilina em valores de pH superiores a 3, constata-se preferencialmente a formação de oligômeros ou sub-produtos com segmentos do tipo fenazínico, azo e oxazínico[140]. Dentre os compostos obtidos, tem-se as fenazinas e benzoquinonas, entre outros [140–143]. Considerando a possível oligomerização/polimerização do ATA, é plausível considerar a obtenção de dois tipos de acoplamento além daquele já apresentado no mecanismo de polimerização da anilina (cabeça-cauda), conforme mostra a **Figura 65**.

Figura 65: Possíveis acoplamentos do ânion ATA no processo de polimerização.

A **Figura 66** relaciona o valor do pH de síntese, pelo método com oxidante persulfato em meio ácido, e a formação de polímeros ou oligômeros de polianilina.

Figura 66: Relação entre o valor de pH de síntese na formação de polímeros ou oligômeros de polianilina.

Fonte: Sapurina e Stejskal (2008) [140].

O mecanismo da síntese da polianilina produz a forma condutora (protonada, denominada esmeraldina sal, abreviada ES, coloração verde) e está apresentada na **Figura 64**. Quando a esmeraldina é desprotonada em meio alcalino, tem-se a forma esmeraldina base (abreviada EB, coloração azul), que não apresenta condutividade elétrica [140,144].

A forma mais oxidada de esmeraldina, denominada pernigranilina, pode existir tanto na forma desprotonada (abreviada PB, coloração violeta) quanto na forma protonada ou sal (abreviada PS, coloração azul). A pernigranilina é

um importante intermediário na reação de polimerização; sua forma sal apresenta absorção máxima em 690 nm, diferentemente da esmeraldina base que apresenta absorção máxima de 630 nm [140,144].

A forma menos importante de polianilina, quanto à propriedade de condutividade, é a forma mais reduzida, denominada leucoesmeraldina (L), que apresenta coloração amarelada/incolor [140,144] (**Figura 67**).

Figura 67: Estruturas de polianilina.
Fonte: Adaptado de Sapurina e Stejskal (2008) [140].

Ao se verificar possíveis subprodutos formados para a polimerização da anilina em meio básico, comparar-se-á o $ATAOX_{HCl}$ com a forma dopada de polianilina (ES) e o híbrido $Co_2Al-ATA$ com as formas básicas de polianilina (EB e PB). Na **Figura 68** estão apresentados os espectros Raman em três radiações de laser excitantes (1064, 632,8 e 532 nm) para os sólidos $ATAOX_{HCl}$ e $Co_2Al-ATA$.

Figura 68: Espectros Raman da amostra $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ (parte inferior) e da amostra ATAOXHCl (parte superior) obtidos com radiações laser 1064, 632,8 e 532 nm.

Considerando que os espectros Raman das amostras $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ excitadas com laser 1064 nm são similares (**Figura 61**) e que no HDL de zinco não houve qualquer processo redox, sugere-se que as bandas observadas são atribuídas principalmente aos segmentos benzenóides (ou reduzidos) da espécie orgânica intercalada. Nos polímeros de anilina, a radiação 1064 nm está em ressonância com segmentos cátion radical ($\text{C-N}^{\bullet+}$) ou semiquinônicos [145]. Como a espécie orgânica intercalada no $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ não apresenta sinal de radical orgânico, como observado no espectro EPR (**Figura 58**), o perfil espectral observado com laser 1064 nm para $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$

deve ter maior contribuição de segmentos benzenóides (-NH-(C₆H₄)-NH-), cujas atribuições das principais bandas estão indicadas na **Figura 61**.

Quando a amostra Co₂Al-ATA é excitada com laser 632,8 nm, observam-se bandas largas que sugerem a presença de múltiplos modos de vibração, cuja atribuição não é simples. Nota-se uma diminuição significativa na intensidade da banda em 1303 cm⁻¹ (atribuída ao ν CC + β CH dos segmentos benzenóides) e a intensificação das bandas na região de 1500-1340 cm⁻¹ e de 1170 cm⁻¹. A radiação 632,8 nm está em ressonância com segmentos oxidados ou quinóides dos polímeros de anilina (-N=(C₆H₄)=N-) [145]. Assim, as intensificações observadas em aproximadamente 1490-1470 cm⁻¹ e 1170 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao ν C=N de imina e β CH de anel quinóide, respectivamente [145,146].

As bandas largas observadas em aproximadamente 1419 e 1394 cm⁻¹ podem indicar que a espécie orgânica no Co₂Al-ATA possui uma relação entre os segmentos quinônicos e os segmentos benzênicos maior que 1. Essa proposta está baseada no fato da forma mais oxidada de um polímero de anilina (forma pernigranilina) possuir bandas em 1417 e 1372 cm⁻¹, atribuídas principalmente ao modo de ν CC de segmento quinóide, [147]. Izumi e colaboradores (2005) [146] observaram que íons Cu(II) e Fe(III) podem oxidar segmentos benzenóides da polianilina gerando unidades do tipo pernigranilina. Cabe lembrar que no meio de reação para formação do Co₂Al-ATA havia íons Co(III), cujo caráter oxidante é maior que o do Cu(II), por exemplo.

Outra possibilidade de atribuição da banda em aproximadamente 1390 cm⁻¹ decorre do fato de polímeros de anilina contendo segmentos fenazínicos (espécies que absorvem em comprimentos de onda superiores a 500 nm)

apresentarem banda em 1392 cm^{-1} [148]. Além dessa banda, outras duas aparecem nos espectros Raman ($632,8\text{ nm}$) de derivados fenazínicos: 1638 e 575 cm^{-1} . Embora pareça plausível a formação de segmentos fenazínicos a partir de derivados de anilina, no caso específico do íon ATA, um acoplamento em posição *orto* pode ser dificultada pela presença dos grupos carboxílicos (efeito estérico). No espectro do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ ($632,8\text{ nm}$), não se observam as bandas em aproximadamente 1638 e 575 cm^{-1} de fenazinas. Os materiais $\text{Zn}_2\text{Al-ATA}$ e o sal sódico de ATA apresentam fluorescência quando excitados com laser em $632,8\text{ nm}$. O espectro desses materiais poderia mostrar como seria o perfil Raman em amostras em que não ocorre a oligomerização/polimerização sugerida para o $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$. O Anexo A mostra o espectro Raman ($632,8\text{ nm}$) do material $\text{Ni}_2\text{Al-ATA}$ (cor verde devida à transição d-d do íon níquel), que não apresenta modificações em relação à cor e propriedades espectrais esperadas. Logo, considera-se que o íon ATA não sofreu modificação química quando intercalado em matriz de níquel e alumínio. O espectro do $\text{Ni}_2\text{Al-ATA}$ apresenta duas bandas intensas em 1617 ($\nu\text{C}=\text{C}$) e 1399 ($\nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{C}-\text{COO}$) cm^{-1} . Assim, a banda em 1394 cm^{-1} do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ (Figura 65, laser $632,8\text{ nm}$) não parecer estar relacionada a presença de segmentos fenazínicos, como argumentado acima.

Os espectro Raman da amostra $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ excitada com laser 1064 nm (**Figura 68**) apresenta perfil similar ao da forma ES da polianilina obtida com o mesmo laser [142]. A banda larga com máximo em 1324 cm^{-1} pode ser associada às bandas em $1324 - 1354\text{ cm}^{-1}$ da forma ES, atribuídas ao estiramento C–N de segmentos radical cátion (segmentos semiquinóides) ou pólarons com grande extensão de conjugação na cadeia. Essa banda em

particular diminui de intensidade no espectro da sua forma desprotonada (forma EB). Nota-se que a banda em 1324 cm^{-1} da amostra $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ não é observada no espectro do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ (laser 1064 nm) (**Figura 68**), fato que pode ser interpretado ao considerar que o ATA intercalado no HDL seria a forma desprotonada do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$.

O espectro Raman da amostra $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ obtido com radiação $632,8\text{ nm}$ apresenta banda em aproximadamente 1332 cm^{-1} , que pode estar relacionada com as bandas em 1320 e 1336 cm^{-1} de segmentos de cátions radicais (semiquinóides) [145,146]. Também se observa no espectro da forma ES uma diminuição na intensidade da banda em 1505 quando empregado o laser em $632,8\text{ nm}$, de modo semelhante ao que ocorre nos espectros da **Figura 68**. Observa-se uma banda em aproximadamente 1386 cm^{-1} . A literatura apresenta espectro com bandas em 1401 e 1383 cm^{-1} (laser $632,8\text{ nm}$) para o cátion radical da N,N'- difenil-1,4-benzenodiamina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5$) [149], o que sugere que pode haver radical na estrutura do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ que se estende por poucos anéis cíclicos. Mesmo se presente em pequena quantidade, o uso de radiação laser ressonante com segmentos SQ é intensificada.

Como mencionado acima para a amostra $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, a banda que se intensifica no espectro do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ (laser $632,8\text{ nm}$) em 1386 cm^{-1} (**Figura 68**), pode estar relacionada com segmentos não oxidados. Os radicais presentes no $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ através dos espectros EPR e Raman indicam fortemente a presença de radicais orgânicos.

Até o presente momento não há trabalhos que evidenciem a formação de um polímero de ATA, mas um trabalho desenvolvido por Arias-Pardilla e

colaboradores (2006) [128] relata a co-polimerização do ácido 2-aminotereftálico e anilina. O trabalho foi realizado sob condições padrão da síntese de polianilina (PANI), ou seja, utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio ($E^0 = 1,94 \text{ V}$) em meio ácido com valor de pH menor que 3. A polimerização do composto ATA segundo os autores não foi possível devido a reatividade do composto [129].

Há relatos na literatura de estudos que evidenciam a polimerização *in-situ* de derivados de anilina em HDLs. Os primeiros relatos dessa polimerização são encontrados nos estudos desenvolvidos pelo grupo da *Université Blaise Pascal*, sob supervisão do pesquisador Fabrice Leroux [150–152].

No estudo de Moujahid e colaboradores (2002) [151], o HDL com intercalante cloreto foi sintetizado pelo método de co-precipitação e constituído dos cátions Cu/Cr em razão molar igual a 2 ($\text{Cu}_2\text{Cr-Cl}$). O material foi usado para intercalação do ânion derivado do ácido *o*-aminobenzenosulfônico por troca iônica. Posteriormente, o sólido $\text{Cu}_2\text{Cr-aminobenzenosulfonato}$ foi tratado a 200°C por 4 horas em atmosfera de ar atmosférico para promover a polimerização do derivado de anilina intercalado no HDL [151]. Os pesquisadores comprovaram a presença do polímero (polio-aminobenzenosulfonato) pelas técnicas de EPR (identificação de radical orgânico) e EXAFS (sondagem dos elementos Cr e Cu), que atestaram as mudanças na espécie orgânica após tratamento térmico.

Porém, são destacados no trabalho de Leroux e colaboradores (2001) [150] que a polimerização oxidativa do composto *o*-aminobenzenosulfonato ainda requer estudos para obtenção de melhores condições para a formação de polímeros com cadeias maiores [151]. Outros derivados do monômero ácido *o*-

aminobenzenosulfônico foram já polimerizados pelo grupo de pesquisa empregando o HDL de composição Cu/Cr [152].

Em 2006, um grupo de pesquisadores chineses apresentaram, também, estudos relacionados à polimerização do ânion 3-aminobenzenosulfonato intercalado em HDL de Ni/Al em razão molar 2. Após a intercalação do monômero, o material híbrido foi colocado em solução com persulfato de amônio, um forte agente oxidante, para promover a polimerização da espécie orgânica intercalada [153]. Após mistura adequada de oxidante, os autores evidenciam o surgimento de bandas relativas aos segmentos benzenóides e quinóides no IR, juntamente com mudanças nos espectros eletrônicos, indicando a formação do polímero derivado de anilina.

A polimerização de derivados de polianilina com grupos sulfônicos ou carboxílicos confere novas propriedades ao polímero, principalmente no que se refere à solubilidade em meio aquoso e melhora na sua processabilidade. A interação competitiva dos grupos carboxilato e sulfonato com o nitrogênio amínico ou imínico pelo próton promovem alterações no sistema π conjugado diminuindo drasticamente a condutividade do material.

Não há trabalhos publicados sobre polimerização *in-situ* de derivados aniônicos de anilina no processo de síntese do HDL híbrido pelo método de co-precipitação como observado nesta Tese. Outro indício relevante de que o íon ATA pode estar sofrendo polimerização é que o ácido antranílico (2-aminobenzóico) forma homopolímeros de coloração marrom-preta em meio oxidante usando método similar ao da síntese da polianilina, assim como também pode ser co-polimerizado com anilina [154–156].

Com base nas informações e dados de caracterização até então descritos, há indícios para propor a polimerização do ânion 2-aminotereftalato intercalado, formando possivelmente oligômeros ou polímeros.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para avaliar o estado de oxidação do cobalto e do nitrogênio no HDL Co₂Al-ATA (**Figura 69**).

Figura 69: Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) Co 2p_{3/2} do composto Co₂Al-ATA.

Os dados de XPS (**Figura 69**) foram tratados conforme exposto no Capítulo 4 para verificar a relação entre Co³⁺ e Co²⁺ em HDLs de carbonato. Aplicando as **Equações 15** e **16**, a porcentagem de íons Co³⁺ no material Co₂Al-ATA é aproximadamente 15%. Verifica-se, portanto, uma porcentagem mais baixa de Co³⁺ em relação ao Co₂Al-CO₃²⁻ (aproximadamente 30%). Entretanto, isso indica a possibilidade de formação

de radicais por meio de reação do Co^{3+} , assim como observado nos HDLs- CO_3^{2-} .

Esse dado sugere que o processo iniciador da transformação do ânion ATA no espaço interlamelar pode envolver a redução dos íons Co^{3+} e a oxidação do derivado de anilina com formação de radical, e posterior polimerização, como observado para a anilina (**Figura 64**).

Cabe salientar novamente que na análise XPS com base nas deconvoluções não é possível afirmar de forma exata a relação entre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, já que alterações nas curvas proporcionariam mudanças significativas nos resultados, como já discutido no Capítulo 4.

Quanto ao estado de oxidação do nitrogênio, a deconvolução do sinal foi realizada utilizando-se gaussianas com largura a meia altura de 3,0 eV ou menos. A atribuição foi realizada com base no artigo de Nascimento e colaboradores (2004) [157].

Na **Figura 70** está apresentada a análise XPS N1s do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$. São evidenciados 3 picos principais centrados em 398,1, 400,1 e 402 eV, correspondentes aos grupos imina ($-\text{N}=\text{}$), imina com elétrons deslocalizados ($=\text{N}-$) e amina ($-\text{NH}-$), respectivamente [157]. Desta forma, pode-se calcular a relação entre os segmentos oxidados e reduzidos no material.

Comparando-se as áreas referentes às curvas é possível observar que há mais segmentos imínicos que amínicos. Ao se calcular a porcentagem dos segmentos ($-\text{N}=\text{}$), somando-se a áreas dos dois picos 398,1 e 400,1 eV e dividindo pela área total da curva, tem-se que 80% dos segmentos estão oxidados. Portanto o material possui grau de oxidação intermediário em comparação às formas de polianilina esmeraldina base e pernigranilina.

Figura 70: Espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) N1s do composto Co₂Al-ATA.

Cabe salientar que no material Co₂Al-ATA o sinal de nitrogênio é baixo, pois corresponde a cerca de 2% da massa do material conforme a análise elementar CHN. Esse fato pode contribuir para uma interpretação errônea dos resultados, assim como o efeito de ligações de hidrogênio nas análises XPS, que enfraquecem as ligações, como sugere Kerber e colaboradores (1996) [158]. Ressalta-se que as interações de hidrogênio do ATA com moléculas de água intercaladas e com os íons hidroxila das lamelas devem ser bastante efetivas, como observado em trabalhos de HDLs com TA, que mostram que a desidratação pode modificar drasticamente o espaçamento basal (arranjo dos íons interlamelares) [118].

Há também a possibilidade de o material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ apresentar misturas de grupos similares, o que acarretaria impossibilidade de interpretação das análises de XPS para os segmentos com nitrogênio. Medidas complementares de XPS dos materiais $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ e $\text{ATAOX}_{\text{NaOH}}$ serão realizadas para elucidar essa questão.

As imagens do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e do composto $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), a fim de analisar a morfologia dos mesmos.

As imagens de SEM (**Figura 71 e 74A**) e TEM (**Figura 73**) do material híbrido apresentam características morfológicas similares ao encontrado na literatura para os HDLs cujos intercalantes são ânions inorgânicos como cloreto, nitrato e carbonato. Observa-se agregados de partículas denominados “sand-roses”. O material lamelar aparenta estar envolto em uma estrutura possivelmente ligada ao polímero formado.

As imagens SEM do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ (**Figura 72**) sugerem que o material apresenta hábito fibroso sem uniformidade no comprimento. Os materiais apresentam características morfológicas similares a materiais de fibras PANI obtidos sob método interfacial, mas as dimensões das fibras do material de $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ são inferiores comparadas com as dimensões de fibras de PANI (o comprimento pode variar de 500 nm a centenas de micrometros) [159]. Não foi possível obter uma imagem com alta resolução pela técnica de TEM (**Figura 74B**).

Figura 71: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pelo método SEI do material Co₂Al-ATA.

Figura 72: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) pelo método SEI do material ATAOX_{HCl}.

Figura 73: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) no modo HAADF do material Co₂Al-ATA.

Figura 74: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) do material (A) $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e (B) $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ no modo HAADF.

Ao final da caracterização dos materiais híbridos por um conjunto de técnicas, pode-se propor um modelo simplista para a oxidação do íon 2-aminotereftalato e sua conversão em polímero/oligômero inédito, que é um derivado de anilina (**Figura 75**). Sugere-se nesse modelo que a polimerização se dá por meio da redução do cobalto(III) constituinte da lamela do HDL em Co(II), principalmente após o tratamento térmico do material. Sem a utilização de técnicas *in-situ* não é possível propor uma rota representativa do processo.

Identificou-se evidências concretas da reação de polimerização do íon ATA em HDLs de Co/Al; entretanto não é trivial propor uma estrutura do polímero/oligômero formado. Cabe salientar que de modo a dar suporte à proposta estabelecida no presente capítulo, cálculos teóricos estão sendo feitos em colaboração com outro grupo de pesquisa.

De modo a complementar as técnicas de caracterização, devem ser realizados estudos de tamanho de cadeia polimérica pela técnica “Matrix Assisted Laser Desorption Ionization” Time of Flight” MALDI-TOF.

O comportamento eletroquímico do híbrido Co₂Al-ATA e do material ATAOX_{HCl} está sendo avaliado através de trabalhos em colaboração com outro grupo de pesquisa. Análises preliminares de espectroscopia de impedância indicam que o material ATAOX_{HCl} apresenta baixa resistência à passagem de elétrons a altas frequência, indicando ser um material orgânico condutor.

Figura 75: Modelo do processo de polimerização radicalar do ânion 2-aminotereftalato em HDL de cobalto e alumínio.

5.4. Conclusão Parcial

Evidenciou-se a síntese de um polímero derivado do íon 2-aminotereftalato promovido pelo HDL-Co₂Al, que após desintercalação apresentou similaridade com a polianilina na forma esmeraldina, segundo dados de EPR, espectroscopia Raman e espectroscopia XPS.

Os grupos carboxilato presentes no material polimérico/oligomérico conferem solubilidade a esse material em solventes aceptores de prótons, fato que amplia a processabilidade do polímero, podendo ser utilizados como ligante em materiais de MOFs, na formação de filmes do polímero ou ainda formação de novos materiais híbridos.

Assim como evidenciado no Capítulo 4, há potencial em aplicações de HDLs contendo Co²⁺/Co³⁺ como catalisadores de reações de oxidação e formação de radicais estáveis à temperatura ambiente.

Capítulo 6:
Materiais Derivados
do Processo de
Pirólise do Híbrido
Co₂Al-ATA

6. Materiais Derivados do Processo de Pirólise do Híbrido Co₂Al-ATA

6.1. Motivação

Como previamente citado no Capítulo 5, há um grande interesse na busca de novos moldes para direcionar o crescimento de compostos de carbono inorgânico pelo método “bottom-up”, uma vez que a aplicação de um molde pode promover alterações na morfologia, fase cristalina, cristalinidade, porosidade, entre outras propriedades do material carbonáceo formado.

Estudos que utilizam moldes de sílicas mesoporosas, redes metalo-orgânicas ou “MOF” (do inglês *metal organic framework*), zeólitas e argilominerais são reportados atualmente na literatura. Os materiais de carbono sintetizados podem constituir-se de alótropos de carbono, como grafite, nanotubos, fulereno e grafeno [56,160–164]. Os HDLs, assim como os moldes de argilominerais, são estruturas lamelares 2D que ao serem utilizados como moldes podem replicar sua forma produzindo também estruturas 2D de carbono, apresentando potencial para produção de grafeno em larga escala. Mais recentemente, tem-se buscado explorar as propriedades do compósito formado entre a estrutura inorgânica (usada como um molde em estudos anteriores) e a espécie de carbono formada *in situ* através de uma fonte de carbono submetida à pirólise.

Neste capítulo serão apresentados os dados de caracterização dos compósitos obtidos da pirólise do HDL Co₂Al-ATA submetido a diferentes condições experimentais. Dar-se-á ênfase na caracterização das fases cristalinas de carbono e, também, das fases referentes aos compostos

inorgânicos derivados dos cátions metálicos $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e Al^{3+} formados após o processo de pirólise.

6.2. Parte Experimental

Inicialmente, pequenas quantidades de material híbrido (20 mg) foram testadas em processo de pirólise em atmosfera de gás N_2 em equipamento de análise térmica da marca Shimadzu, empregando valores de temperatura previamente determinados a partir da análise dos eventos observados na curva TG (400, 600, 800 e 1000 °C). A caracterização dos materiais pirolisados obtidos em pequena quantidade foi realizada por microscopia Raman (usando laser de comprimento de onda de 632,8 nm) e por difratometria de raios X. A partir da análise dos dados, que mostrou a viabilidade do processo, o material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ foi pirolisado em escala maior, em forno tubular, alterando as condições experimentais de modo a reproduzir os resultados previamente observados.

Pesou-se aproximadamente 500 mg de $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ em balança analítica e efetuou-se o aquecimento do sólido em cadinho de alumina a taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em forno tubular. Foram utilizados dois tipos de cadinhos: um em formato de barca e outro em formato de tubo cilíndrico poroso (**Figura 76**). Foram variadas também condições como o valor de temperatura de pirólise (400, 600, 800 e 1000°C), tempo de isoterma (sem isoterma ou 2 horas de isoterma), atmosfera dinâmica (50 mL min^{-1} de N_2) ou estática (N_2) e, ainda, a condição de arrefecimento do forno tubular com ar (**Fluxograma 4**).

Figura 76: Representação ilustrativa dos cadinhos utilizados nos processos de pirólise do material Co₂Al-ATA.

Fluxograma 4: Representação esquemática dos experimentos de pirólise do material Co₂Al-ATA em forno tubular.

6.3. Resultados e Discussões

Os sólidos obtidos por pirólise e apresentados neste capítulo serão abreviados assim como em capítulos anteriores, de modo a privilegiar a melhor fluidez do texto.

As abreviações seguirão o modelo: **FTR** para forno tubular com resfriamento ou **FT** para forno tubular sem resfriamento; cadinho utilizado: cilíndrico poroso (**CP**) ou barca (**B**); valor de temperatura de pirólise (400, 600, 800 ou 1000 °C). Na temperatura de pirólise de 800 °C, ainda foram variadas condições como atmosfera estática (**E**) e condição de isoterma de 2 horas (**2h**).

Por exemplo, quando o material híbrido foi pirolisado em forno tubular com resfriamento em cadinho cilíndrico poroso, com temperatura final de 800°C sob condição de atmosfera estática, abreviar-se-á FTR_CP_800_E; quando o mesmo sólido foi pirolisado em atmosfera dinâmica, a abreviação será FTR_CP_800.

Como já citado anteriormente, pequenas quantidades do composto Co₂Al-ATA (20 mg) foram previamente pirolisadas em balança termoanalítica da marca Shimadzu. Os valores de temperatura de pirólise foram escolhidos de acordo com o perfil das etapas de decomposição do Co₂Al-ATA.

Na **Figura 77** está apresentada a curva TG do material Co₂Al-ATA em atmosfera dinâmica de N₂ (fluxo de 50 mL min⁻¹) até 1000 °C, sob razão de aquecimento 10 °C min⁻¹. As temperaturas escolhidas para os processos de pirólise foram 400, 600, 800 e 1000 °C.

Conforme já discutido no Capítulo 5, verifica-se uma primeira etapa de perda de massa referente a moléculas de água adsorvidas superficialmente ou na região interlamelar do HDL [165], seguida pelo segundo evento de perda de massa referente à desidroxilação das lamelas do HDL. O resíduo da segunda etapa, com final em aproximadamente 400 °C, está relacionado com a formação de óxidos dos cátions constituintes na lamela [109]. Para os cátions do presente estudo, são reportados na literatura a formação dos óxidos CoO, Co_2AlO_4 (íons cobalto com valência mista), CoAl_2O_4 e Co_3O_4 (íons cobalto com valência mista) [72,166,167].

Figura 77: Curva TG do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ em atmosfera de N_2 .

Ao final do segundo evento de perda de massa, segundo a literatura [72,166,168] são observados os óxidos dos cátions cobalto e alumínio. Portanto essa é a primeira temperatura de pirólise escolhida.

O terceiro evento de perda de massa está relacionado à decomposição do material orgânico polimérico/oligomérico intercalado. Observa-se uma etapa bem definida de perda de massa com final em aproximadamente 600 °C. De modo a identificar a transformação ocorrida nessa etapa, referente à carbonização do material, o material foi pirolisado em 600°C.

O último evento de perda de massa não tem etapas bem definidas e é um evento que se estende entre 600-1000°C; portanto, as reações de pirólise foram realizadas em uma temperatura intermediária (800°C) e, também, ao final da faixa de análise (1000°C).

As reações de pirólise realizadas em pequenas quantidades em termobalança (Shimadzu) resultaram em produtos de características singulares e interessantes, até então não reportadas na literatura. Os materiais pirolisados nos valores de temperatura de 800 e 1000 °C apresentavam características magnéticas e, por meio da espectroscopia Raman, observou-se também a presença de carbono grafítico, através da identificação das bandas características D e G (dados reunidos no **Apêndice 1, Figura 1A**).

De modo a verificar a reprodutividade dos resultados e a obtenção dos materiais pirolisados em maior quantidade para caracterização por um número maior de técnicas, os processos de pirólise foram refeitos em um forno tubular.

Primeiramente, utilizou-se um cadinho tipo “barca” em condições similares à realizada na termobalança, ou seja, mesmos valores de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera. Entretanto, após as pirólises, os materiais não apresentavam características magnéticas como anteriormente observado para os produtos obtidos em termobalança a 800 e 1000°C.

O material precursor $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, então, foi submetido a novos testes em outra termobalança, da marca Netzsch, e verificou-se também que o produto obtido não apresentava características magnéticas similares a àquelas observadas quando a pirólise foi feita na termobalança Shimadzu. Ressalta-se que as curvas relativas à decomposição do material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ em ambas as balanças apresentavam perfis similares (**Figuras 49 e 77**).

Portanto foi necessário o estudo relativo ao processo de decomposição em cada balança, de modo a verificar possíveis diferenças significativas no funcionamento de cada equipamento. Verificou-se que o fluxo de gás na balança Shimadzu é invertido em relação ao da balança Netzsch (**Figura 78**).

Figura 78: Representação esquemática da difusão de gases nas balanças dos equipamentos de análise térmica da SHIMADZU TGA-50 e NETZCH 409PC.

*As representações foram feitas com base nos manuais dos equipamentos.

Com base na diferença de funcionamento dos dois equipamentos, adaptou-se um sistema em forno tubular que fosse representativo da decomposição do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ em termobalança Shimadzu. Para isso, alterou-se o formato do cadinho para cilíndrico, similar ao cadinho utilizado em ambos os equipamentos, que foi disposto com a cavidade de abertura em direção contrária à da entrada de gás N_2 no forno tubular (**Figura 79**).

Outra mudança significativa considera a utilização de um sistema de resfriamento do forno após o término do processo de pirólise. Enquanto na termobalança da Shimadzu há um sistema de arrefecimento com sopro de ar, no sistema da Netzch não há esse aparato. Portanto, foi adaptado um sistema similar de sopro de ar diretamente no tubo de cerâmica do forno tubular. Tal aparato é interessante, pois interrompe rapidamente reações de decomposição (principalmente quando as reações ocorrem a altas temperaturas).

Figura 79: Representação esquemática do forno tubular e os sistemas adaptados nos experimentos do presente trabalho.

Conforme evidenciado na **Figura 79**, o forno tubular utilizado dispõe de três zonas de aquecimento. Para todos os experimentos, utilizaram-se taxas de aquecimento e valores de temperatura iguais para as três zonas do forno. Porém os cadinhos foram sempre dispostos na Zona 1, pois devido ao grande comprimento do tubo de cerâmica (1 m), essa zona provavelmente tem fluxo de gás N_2 mais homogêneo que as demais.

Um dos fatores que foi considerado determinante na reprodução dos produtos obtidos na termobalança Shimadzu é a difusão do gás de decomposição do material.

Os experimentos foram conduzidos com dois cadinhos diferentes. O primeiro possui formato de “barca”, que favorece a difusão do gás de decomposição do material (similar ao equipamento da Netsch), favorecendo assim uma atmosfera mais dinâmica, na qual os gases provenientes da decomposição do $Co_2Al-ATA$ rapidamente são removidos do contato com o produto sólido de decomposição. O segundo experimento foi realizado com um cadinho tipo “cilíndrico poroso”. Embora os poros da cerâmica favoreçam a difusão do gás liberado na decomposição do $Co_2Al-ATA$, esse fluxo será dificultado pelo gradiente de difusão nos poros, favorecendo uma atmosfera mais estática sob o sólido (**Figura 80**).

Figura 80: Representação esquemática da difusão dos gases de decomposição do material híbrido Co_2Al -ATA e de arraste N_2 em cadinhos cilíndrico e barca.

Com base nas propostas experimentais e nas diferenças dos produtos obtidos em diferentes termobalanças, as amostras de Co_2Al -ATA foram pirolisadas em duas séries iniciais. A primeira foi tratada em cadinho barca e sem condição de resfriamento (FT) enquanto a segunda, em cadinho cilíndrico e com arrefecimento do forno com ar (FTR).

A condição de resfriamento do forno tubular influi no tempo de decaimento da temperatura e, portanto, esse fator está associado ao tempo de interrupção do processo de decomposição. Foram realizados ensaios para verificar o tempo de diminuição da temperatura nos sistemas com e sem resfriamento. O tempo foi monitorado na zona 1 do forno tubular (**Figura 79**), partindo-se do máximo valor de temperatura de pirólise ($1000^{\circ}C$). As diferenças de tempo estão associadas ao decaimento desse valor até a temperatura especificada (1000 até $900, 800, 700^{\circ}C$ etc.), conforme mostra a **Tabela 28**.

Tabela 28: Verificação do tempo da diminuição de temperatura do forno tubular com e sem refrigeração com ar, a partir de 1000°C.

Temperatura (°C)	Tempo sem resfriamento (min)	Tempo com resfriamento (min)
900	5	0
800	16	1
700	27	2
600	45	4
500	70	8
400	100	13

No sistema de arrefecimento por ar, após o processo de pirólise as reações são interrompidas rapidamente principalmente a altas temperaturas. O tempo de diminuição de temperatura entre 1000 e 400 graus é de 13 minutos no sistema resfriado, enquanto no sistema sem arrefecimento é cerca de 100 minutos. Tal fato influencia, por exemplo, no crescimento das partículas nas fases inorgânicas e na decomposição do material de carbono do precursor Co₂Al-ATA, conforme será tratado adiante.

Primeiramente, os produtos obtidos em cada série foram analisados por difratometria de raios X de modo a identificar as fases cristalinas formadas nos processos de pirólise (**Figuras 81 e 82**).

Pelos difratogramas de raios X da **Figura 81**, nos materiais pirolisados em cadinho barca a 400°C, série FT, não se observa perfil de difração do HDL precursor, indicando a completa desidroxilação do material como sugerido na literatura [168,169] e, também, como evidenciado no presente trabalho pela saída dos fragmentos m/z 18(H₂O) na decomposição do material Co₂Al-ATA (**Figura 49**).

Figura 81: Difractogramas de raios X (DRX) dos produtos de pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ relativos à série FT.

No valor de temperatura de 600°C , evidencia-se o aparecimento de duas fases no material, ambas com baixa cristalinidade, fato caracterizado pelos picos largos observados e de baixa intensidade no difratograma (**Figura 81**). A fase mais pronunciada corresponde possivelmente às fases de estrutura de espinélio (Co_2AlO_4 , CoAl_2O_4 , Co_3O_4 ou, $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$). Essas fases possuem padrão de DRX muito parecido, justamente porque compartilham a mesma estrutura, diferindo ligeiramente no tamanho da célula unitária, por conta do raio dos cátions.

Dependendo do método de síntese de HDL de Co_RAl , pode-se observar a fase Co_2AlO_4 (espinélio com íon Co^{2+} em sítio tetraédrico e íons Co^{3+} e Al^{3+} em sítio octaédrico) de coloração verde escuro, ou ainda a fase CoAl_2O_4 (espinélio

normal com íon Co^{2+} em sítio tetraédrico e Al^{3+} em sítio octaédrico) que apresenta diferentes cores. O material CoAl_2O_4 (conhecido como azul de Thenard) pode apresentar colorações azul-violeta [170], verde [43] ou azul [171].

Devido ao material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ apresentar uma pequena fração de cobalto trivalente nas lamelas (conforme dados mostrados no Capítulo 5), é possível também ocorrer a formação da fase espinélio óxido de cobalto(II,III), Co_3O_4 ou $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$, que apresenta coloração preta [40,172]. Os picos de menor intensidade no DRX do produto obtido a 600°C podem estar relacionados à fase cúbica de óxido de cobalto(II), CoO , que apresenta coloração verde-oliva [33].

O material precursor $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ apresenta coloração preta, como já discutido no Capítulo 5 desta Tese. Portanto, a distinção da formação do óxido por espectroscopia eletrônica é complexa, já que tanto o material precursor, quanto seu produto de decomposição, que é o carbono inorgânico, são de coloração preta.

Com base no trabalho desenvolvido por Xi e colaboradores (2012) [173], é possível identificar qual fase de óxido misto de cobalto e alumínio está presente em um material. Segundo os autores, a fase Co_2AlO_4 apresenta um plano (222) em 2θ igual a $38,5^\circ$ enquanto a fase CoAl_2O_4 não apresenta esse plano de difração, mas apresenta o plano (331) em 2θ igual a $49,0^\circ$, que não é observado no presente estudo. Portanto, a principal fase espinélio formada em atmosfera inerte de N_2 provavelmente é a fase cristalina Co_2AlO_4 (ou $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ com $x < 1$). Porém, como não é um pico intenso, não é possível excluir a fase CoAl_2O_4 das fases formadas [173].

No difratograma da amostra obtida a 800°C, observa-se picos mais finos relativos às fases $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ e CoO e, também, o surgimento de um único pico em 2θ aproximadamente $44,3^\circ$, possivelmente relacionado à formação da fase cúbica de face centrada de Co^0 . Esse pico se apresenta sobreposto ao pico do plano (400) da fase espinélio.

No difratograma do produto da pirólise a 1000°C, confirma-se a presença de cobalto metálico pelo aumento da intensidade do pico em 2θ igual a $44,3^\circ$, referente ao plano (111). Observa-se ainda o surgimento de um pico em 2θ igual a $51,5^\circ$, relacionado ao plano (200) do Co^0 .

Cabe salientar que nenhum dos produtos obtidos por pirólise na série FT apresentaram atração magnética quando submetidos ao campo magnético de um ímã convencional. Já os materiais FT_B_800 e FT_B_1000 apresentaram atração magnética somente quando expostos ao campo de um ímã de neodímio.

Como foram variados dois parâmetros nas séries FT e FTR, os dados não serão comparados. As séries foram pirolisadas unicamente com o intuito de reproduzir o estudo prévio realizado em termobalança Shimadzu.

De modo a verificar diferenças entre os produtos formados nas duas séries, os materiais pirolisados na série FTR foram submetidos à análise por difratometria de raios X (**Figura 82**).

Figura 82: Difratomogramas de raios X (DRX) dos produtos de pirólise do material Co₂Al-ATA relativos à série FTR.

Os materiais pirolisados em cadinho cilíndrico com resfriamento FTR apresentam perfis de difração de raios X distintos ao apresentado na série FT. O perfil de difração de HDL se estende até valores de temperatura de 600 °C; talvez isso esteja relacionado a atmosfera semi-estática criada sob o sólido Co₂Al-ATA, ou seja, a presença de vapor de água posterga o evento de desidroxilação.

No valor de temperatura de pirólise de 600°C, assim como o observado na série FT, nota-se o aparecimento das fases Co₂AlO₄/Co₃O₄ e CoO no material pirolisado, que em 800 °C possuem picos mais finos, o que indica um aumento na cristalinidade das fases nessa temperatura.

Diferentemente do observado na série FT, a 1000°C evidencia-se a diminuição na intensidade dos picos das fases $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ e aumento da intensidade do pico da fase cúbica de Co^0 , sugerindo a conversão de parte de cobalto da fase espinélio em cobalto metálico através de um processo químico de redução.

Outro fator interessante é que não é observada nenhuma fase de óxido referente ao cátion alumínio na amostra pirolisada a 1000°C, indicando possivelmente a formação de uma fase com baixa cristalinidade. As fases espinélio de Co_2AlO_4 e Co_3O_4 cristalizam-se na forma cúbica (Fd3m) e suas atribuições por DRX é dificultada, pois se formaram materiais de baixa cristalinidade nas condições experimentais empregadas. Destaca-se ainda que os raios iônicos de Co^{3+} (68,5 pm) e Al^{3+} (67,5 pm) em coordenação octaédrica são similares [174], o que dificulta mais ainda a identificação de cada uma das duas fases com estrutura do tipo espinélio [82].

Com base na equação de Debye Scherrer foi possível estimar o tamanho médio de partícula de cobalto metálico nos produtos de pirólise (**Tabela 29**). A equação de Debye Scherrer e suas constantes foram apresentadas no Capítulo 3.

Tabela 29: Estimativa do tamanho de partículas metálicas de Co^0 calculadas pela equação de Debye-Scherrer.

Material	Tamanho (nm)
FTR_CP_800	17
FTR_CP_1000	50
FT_B_800	28
FT_B_1000	59

Observa-se pelos dados da **Tabela 29**, um sensível aumento no tamanho de partículas quando a série FT_B é comparada à série FTR_CP. O aumento pode estar relacionado ao fato das partículas na série FT ficarem mais tempo em altas temperaturas, favorecendo seus crescimentos, em comparação à série FTR (amostra submetida a um sistema de arrefecimento).

A temperatura também é um fator importante para o crescimento das partículas metálicas como é mostrado na **Tabela 29**, e ainda mais relevante do que o tipo de cadinho ou condição de arrefecimento. Tal fato pode estar relacionado à instabilidade do cobalto trivalente no espinélio a 900°C (essa fase tende a se converter no espinélio de cobalto divalente e alumínio) [44].

Os materiais obtidos na série FTR apresentaram propriedades magnéticas quando submetidos a campo magnético de ímã convencional (ferrita) e de neodímio e, ainda, ao entrar em contato com superfícies metálicas de ferro. Nesse método de pirólise (FTR) foram encontrados produtos similares aos materiais sintetizados em termobalança da marca Shimadzu.

Devido aos resultados de DRX, a série FTR foi considerada a mais promissora para prosseguimento do estudo. Portanto serão destacados os dados de caracterização dos materiais da série FTR.

Na literatura são encontrados trabalhos que objetivam a produção de cobalto metálico utilizando tratamento térmico para tal fim. O estudo desenvolvido por Pacula e colaboradores (2013) [68] objetivou a produção de nanotubos de carbono dopados com grupos nitrogenados a partir do tratamento térmico em atmosfera de argônio e acetonitrila dos HDL de Co/Al em razão molar 2 intercalados com ânions nitrato. De forma similar ao presente estudo, é

observado o crescimento de uma fase de Co^0 . Os produtos têm potencial para aplicação eletrocatalítica na reação de redução de oxigênio molecular.

Recentemente, o estudo desenvolvido por Zhang e colaboradores (2016) [175] foi o primeiro a utilizar atmosfera de argônio para produção de nanopartículas de cobalto metálico, utilizando o HDL de Co/Al como precursor. Os autores descrevem que foi feita uma mistura física do HDL com melanina. Durante a decomposição do material a 700°C , o Co^{2+} é reduzido a Co^0 , que por sua vez favorece o crescimento de nanotubos de carbono. Os autores evidenciaram que o compósito apresentou características para desenvolvimento de material com aplicação em eletrocatalise da reação de redução de oxigênio molecular.

Cabe salientar que no estudo de Zhang e colaboradores (2016) [175] não foi intercalada uma espécie orgânica, mas apenas foi feita a mistura física do composto orgânico de melanina com HDL-nitrato. Esses dois trabalhos motivam estudos futuros dos compósitos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ em reações eletroquímicas semelhantes.

Os materiais obtidos da série FTR foram submetidos à análise química de CHN (**Tabela 30**) para determinar o teor de carbono em cada material, já que devido à alta cristalinidade dos óxidos, não é possível a identificação de possíveis fases cristalinas do carbono por DRX.

O material precursor $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ apresentou valor esperado de relação molar C/N, ou seja, razão igual a 8. O material obtido em valor de temperatura de pirólise de 400°C apresenta o teor de carbono e nitrogênio praticamente inalterados, e a maior porcentagem de carbono em relação ao material $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ pode ser atribuída basicamente à saída de água superficial e interlamelar.

Tabela 30: Análise química (CHN) dos produtos obtidos na série FTR.

Amostras	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	C/N
	(%)	(%)	(%)	
Co₂Al-ATA	13,8	3,60	2,00	8,0
FTR_CP_400	14,3	3,15	2,00	8,3
FTR_CP_600	10,6	1,81	1,44	8,6
FTR_CP_800	3,88	1,10	0,36	12,4
FTR_CP_1000	1,62	0,56	0	-

Observa-se que acima de 600°C, o processo de decomposição do material orgânico foi iniciado, fato atribuído ao decaimento no teor de carbono e nitrogênio, relacionado possivelmente aos processos de carbonização e desidroxilação simultâneos.

A decomposição do material intercalado ATA em estruturas de carbono e nitrogênio entre 600 e 800 °C é potencializada, a relação molar C/N aumenta, e ambos os teores dos elementos diminuem significativamente. O teor de carbono decai em três vezes, enquanto o teor de nitrogênio decai em quatro vezes em relação à quantidade observada em 600°C.

Na temperatura de pirólise de 1000°C é verificada a decomposição quase completa do carbono no sistema; porém, ainda é observado carbono residual (1,62%).

De modo a identificar as estruturas dos produtos da pirólise (óxidos metálicos e possíveis resíduos do material orgânico), efetuou-se a caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) (**Figura 83**). Para avaliar os materiais carbonáceos formados na série FTR, os produtos pirolisados foram estudados também por espectroscopia Raman.

O produto obtido no aquecimento a 400°C ainda apresenta o mesmo perfil do Co₂Al-ATA precursor. Os espectros obtidos dos sólidos pirolisados acima de 400°C mostram que o processo de decomposição do material polimérico/oligomérico intercalado e o processo de desidroxilação do HDL ocorrem simultaneamente, acima dessa temperatura, como já sugerido pelos dados de análise elementar (CHN). Na temperatura de 600°C, observa-se ainda as bandas referentes ao material orgânico polimérico entre 1000-1650 cm⁻¹. De forma concomitante, evidencia-se a diminuição das intensidades relativas das bandas atribuídas à translação (M-OH) em 612, 580 e 415 cm⁻¹ do material híbrido de HDL, sugerindo, portanto, que nessa temperatura há a desidroxilação parcial do material.

Figura 83: Espectros vibracionais no Infravermelho dos produtos da pirólise do Co₂Al-ATA na série FTR.

No processo de pirólise em 800 °C, o espectro IR do material isolado apresenta novas bandas em 669 e 558 cm^{-1} , possivelmente relacionadas à formação do espinélio relativo ao óxido Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}})_2\text{O}_4$) [176] e/ou Co_2AlO_4 (ou $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$). A banda em 669 cm^{-1} corresponde ao estiramento M-O (ν_2) em um sistema espinélio de vibração ABO_3 , em que A denota o cátion Co^{2+} em sítio tetraédrico, enquanto a segunda banda é referente ao estiramento M-O (ν_1) do sistema BO_3 de espinélio em que B denota $\text{Co}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ em sítios octaédricos [39].

Cabe destacar que possivelmente há uma fase de óxido de alumínio amorfo no produto de pirólise, principalmente após a formação de cobalto metálico no intervalo de 800-1000°C. Os espectros IR mostrados na **Figura 83** apresentam similaridade aos reportados na literatura tanto para o óxido de alumínio quanto para as fases espinélio, inclusive com composição de cobalto metálico (**Figura 84**) [177].

Figura 84: Espectros vibracionais no IR reportados na literatura dos óxidos Co_3O_4 , CoAl_2O_4 com dopagem com cobalto metálico.
Fonte: Busca (2014) [177].

No espectro IR do material FTR_CP_1000, observa-se a diminuição das intensidades das bandas em 669 e 565 cm^{-1} , principalmente para a primeira banda, atribuída ao estiramento M-O (ν_2) do cátion presente na vacância tetraédrica da fase espinélio [39]. Tal diminuição de intensidade pode possivelmente estar relacionada à formação de Co^0 no produto de decomposição às custas do óxido metálico. Essa interpretação tem suporte no padrão de difração do material FTR_CP_1000 (**Figura 81**), no qual se verifica a diminuição das intensidades dos picos referentes às fases espinélio e intensificação da intensidade dos picos correspondente à fase de cobalto metálico.

Os espectros Raman da série FTR (**Figura 85**), por sua vez, sugerem que o material oligomérico/polimérico é completamente decomposto em 800°C, como indicado pela análise vibracional no infravermelho (**Figura 83**). Comparando os dados no IR e Raman para a amostra pirolisada a 600°C, verifica-se que a decomposição ainda é parcial.

Constata-se, também, a formação de carbono grafítico a 800°C, identificado pelo aparecimento das bandas G e D em 1580 e 1340 cm^{-1} . A banda G corresponde ao modo vibracional simétrico E_{2g} de materiais de carbono grafítico sp^2 , enquanto a banda D está relacionada à desordem estrutural ou, ainda, formação de carbono sp^3 [178–180].

Figura 85: Espectros Raman dos materiais pirolisados na série FTR (radiação de excitação laser: 632,8 nm).

Os espectros Raman são importantes na identificação mais detalhada da estrutura de material carbonáceo. Segundo Ferrari (2007) [181], os espectros Raman dos materiais de carbono são considerados dependentes de quatro fatores principais: (1) conjunto de átomos de carbono em hibridização sp^2 ; (2) desordem de ligação; (3) presença de anéis e cadeias de carbono sp^2 ; (4) razão entre átomos de carbono de hibridização sp^2/sp^3 nos materiais.

Tais fatores são considerados forças competidoras que permitem diferenciar o material de carbono no que se refere à estrutura gráfica ou à desordem (carbono amorfo). Ferrari introduziu uma classificação subdividindo em três categorias os carbonos quanto a sua desordem: (1) carbono gráfico, (2) carbono gráfico nanocristalino e (3) carbono amorfo de hibridização sp^3 [181,182].

Ao se avaliar a razão entre as intensidades das bandas G e D para os materiais FTR_CP_1000 e FTR_CP_800, verificam-se os valores de 1,0 e 1,0, respectivamente, indicando que não há alterações entre a razão de carbono de hibridização sp^2 em relação a sp^3 nessas temperaturas de pirólise. Ao se considerar as posições das bandas G e D, verifica-se também que em valores de temperatura de 800 °C para 1000 °C, a primeira sofre um deslocamento de 1593 para 1610 cm^{-1} , que corresponde à formação de uma estrutura de carbono menos desordenada, segundo Ferrari (2007) [181–183]. Os espectros Raman poderiam trazer informações sobre a natureza dos óxidos de cobalto formados, mas não se observam bandas na região abaixo de 1000 cm^{-1} .

O perfil das bandas do espectro Raman dos materiais pirolisados acima de 800°C correspondente a material de carbono ativado segundo trabalho de Chu e Li (2006) [184].

Já foram reportados estudos sobre o uso de estruturas de HDLs como moldes para pirólise de espécie orgânica intercalada como o emulsificante 2-acriloamida-2-metil-1-propanosulfonato (AMPS) e monômeros como ácido 3-sulfônico propil metacrilato (SPMA) e vinil benzeno sulfonato (VBS) que, assim como no presente trabalho, a polimerização *ocorre após tratamento térmico dos HDLs com os monômeros*. Nesses trabalhos, os materiais inorgânicos dos óxidos foram extraídos em meio ácido, e as estruturas de carbono estudadas. Os autores apresentam altos valores de relação de intensidade entre bandas D/G (valores entre 4,37 e 7,66) o que evidencia a formação de um carbono menos organizado que o formado no presente estudo [178,185,186].

Considerando os resultados de análise química de carbono, difratometria de raios X e espectroscopia vibracional dos produtos de pirólise do Co_2Al -ATA, o

Diagrama de Ellingham (**Figura 86**) foi consultado na tentativa de avaliar as possíveis reações de conversão dos óxidos de cobalto em cobalto metálico através da reação com carbono elementar e/ou monóxido de carbono.

Segundo a primeira lei da termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs de uma reação é dependente apenas dos estágios iniciais e finais da mesma, não importando os intermediários, ou seja, corresponde a uma função de estado [187].

Somando-se as semirreações mostradas no diagrama de Ellingham (Figura 87), é possível calcular a energia livre de Gibbs da reação de formação de cobalto metálico nas temperaturas de pirólise do material, considerando-se as reações a seguir (**Tabela 31**):

Figura 86: Representação do diagrama de Ellingham simplificado.

Fonte: Kumar (2006) [202], acessado em 10/12/2016.

Tabela 31: Dados de variação de energia livre padrão de Gibbs calculadas nas temperaturas de pirólise.

Temperaturas de	ΔG^0 Eq.27	ΔG^0 Eq.28	ΔG^0 Eq.29
Pirólise			
600	-42,2	-11,3	-39,6
800	-73,6	-64,6	-27,7
1000	-105,2	-118,0	-16,1

Apesar do óxido utilizado para verificar a espontaneidade da reação tenha sido o CoO, os demais óxidos não podem ser utilizados já que o óxido misto de cobalto (Co_3O_4) se decompõe entre 700-1000°C (dependendo do material precursor), segundo a equação química:

O óxido utilizado para comprovar a espontaneidade termodinâmica do sistema foi o CoO, pois ambos os óxidos de cobalto e alumínio Co_2AlO_4 e CoAl_2O_4 não são apresentados no diagrama de Ellingham. Cabe salientar que o material Co_2AlO_4 se converte a CoAl_2O_4 , ou seja, é uma fase metaestável [39] (tal conversão ocorre acima de 900°C [44]).

Com base nos valores de ΔG^0 calculados a partir do Diagrama de Ellingham (**Tabela 31**), verifica-se que a reação de oxidação de carbono inorgânico a CO_2 ou CO e a redução do CoO a Co^0 é espontânea nas temperaturas de pirólise utilizadas.

Os produtos voláteis do processo de pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ efetuado na termobalança Netzsch podem ser analisados uma vez que o equipamento está acoplado a um espectrômetro de massas, mas o sistema de fluxo de gás nitrogênio não simula as condições de pirólise do forno tubular. Já a balança Shimadzu não está acoplada ao espectrômetro de massas; conseqüentemente não foi possível identificar os gases provenientes do processo de decomposição da amostra $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$.

Os produtos sólidos de pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ foram caracterizados pelos métodos térmicos de análise (TG e DSC) acoplado a um espectrômetro de massas em atmosfera de ar sintético com o objetivo de determinar a temperatura na qual o material polimérico/oligomérico intercalado é decomposto e, também, estimar a quantidade de partículas de cobalto metálico formada na série FTR a 800 e 1000°C.

O material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ apresenta um perfil de decomposição em ar sintético (**Figura 87**, curva preta) distinto do observado em atmosfera de N_2

(dados apresentados no Capítulo 5). Na decomposição em ar sintético foram encontrados os fragmentos m/z 18 (H_2O), 30 (NO), 44 (CO_2) e 46 (NO_2) (**Figuras 88, 89, 90 e 91**) como produtos gasosos da decomposição dos materiais pirolisados indicados na **Figura 87**.

Figura 87: Curvas TG em atmosfera de ar sintético dos produtos da pirólise da série FTR.

Observam-se duas etapas bem definidas de perda de massa do Co₂Al-ATA: a primeira, em T_{onset} igual a 91°C, está relacionada à desidratação do material, corroborado pela presença do fragmento m/z 18 (H_2O) e o caráter endotérmico do processo, observado na curva DSC (**Figura 92**). A segunda etapa, em T_{onset} igual a 297°C, está relacionada a dois processos concomitantes: a desidroxilação das lamelas do HDL juntamente com a decomposição do material oligomérico/polimérico intercalado. Porém, nas curvas DSC foi

observado apenas o processo relativo à transição exotérmica, pois esse processo se apresenta com alto calor de combustão ($\Delta H_{\text{combustão}} = 2790 \text{ J g}^{-1}$). Esse valor é comparável ao calor de reação de alguns explosivos como o 1,3,5 - triamino - 2,4,6 - trinitrobenzeno (TATB) ($\Delta H_{\text{explosão}} = 3062 \text{ J g}^{-1}$) [188].

O produto da pirólise a 400 °C apresenta o mesmo perfil de decomposição do precursor $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, ou seja, sustenta-se a hipótese já apresentada e corroborada pelas análises de DRX e espectroscopias IR e Raman, que o emprego do cadinho cilíndrico posterga o processo de desidroxilação do HDL. A diferença entre os resíduos na curva TG é em torno de 5% entre o precursor $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e a amostra FTR_CP_400.

Em valor de temperatura de 600°C, há a antecipação da temperatura de decomposição da espécie orgânica. Tal afirmação é corroborada pela antecipação do aparecimento dos fragmentos m/z 18 (H_2O), 30 (NO), 44 (CO_2) e 46 (CO_2) referente à etapa de perda de massa entre 200 e 400°C (**Figuras 88, 89, 90 e 91**) e, também, antecipação do pico referente à reação exotérmica de decomposição observada por DSC (**Figura 92**). [189]. Possivelmente, a antecipação dos eventos dos produtos obtidos por pirólise em ou acima de 600°C está relacionada com a presença de óxidos de cobalto que poderiam catalisar a oxidação da matéria orgânica em atmosfera de ar.

Nos dados de TG e MS dos produtos da pirólise em valores de temperatura de 800 e 1000 °C não se observa mais o perfil de decomposição de material orgânico. A partir de 800°C, observam-se perfis de ganhos de massa referente à oxidação do cobalto metálico a óxido misto de cobalto (Co_3O_4) [68,190].

Figura 88: Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 18 (H_2O) da série FTR.

Figura 89: Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 30 (NO) da série FTR.

Figura 90: Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 44 (CO_2) da série FTR.

Figura 91: Curvas MS relativas ao gás de decomposição de fragmento m/z 46 (NO_2) da série FTR.

Figura 92: Curvas DSC dos materiais pirolisados na série FTR.

Devido à observação de processo altamente exotérmico de decomposição do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, foi registrada também a curva TG do material $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em atmosfera de ar sintético (**Figura 93**). As curvas TG-DTG-DSC são diferentes daquelas do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, o que permite inferir que o processo de decomposição altamente exotérmico está associado à matéria orgânica na presença das lamelas inorgânicas e não somente ao material orgânico.

Qualitativamente, os resultados de análise térmica dos produtos de pirólise (**Figuras 87-92**) são concordantes com os dados de espectroscopia vibracional, difratometria de raios X e análise química CHN. O $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ pirolisado a 400 e 600°C possui praticamente ATA decomposto (mas não

apresenta carbono grafítico) e, em 600°C, os óxidos de cobalto. Já os processos de pirólise em 800 e 1000°C levam à formação de carbono grafítico e cobalto metálico (obtido às custas da redução de óxidos de Co e oxidação de carbono elementar e/ou monóxido de carbono). A seguir, os dados de análise térmica foram usados na tentativa de se obter dados quantitativos sobre o conteúdo de cobalto metálico nas amostras.

Considerando a perda ou ganho de massa entre as temperaturas de 200 até 600°C mostradas nas curvas TG da **Figura 87** e as porcentagens de carbono e nitrogênio nos produtos da pirólise (**Tabela 31**), estimou-se a quantidade de gás O₂ utilizada na reação para oxidação do cobalto metálico presente nos produtos FTR_CP_800 e FTR_CP_1000. Ressalta-se que acima de 660°C, a perda de massa observada nas curvas TG da **Figura 87** é devida à decomposição do óxido misto de cobalto [39,96].

Figura 93: Curvas TG do material ATA OX_{HCl} em ar sintético.

Para tanto, supôs-se que o conteúdo de carbono e nitrogênio nas amostras pirolisadas a 800 e 1000°C esteja relacionado somente a carbono elementar dopado com nitrogênio e que, na região de 200-600°C, a massa diminua devido à perda desses elementos na forma de seus óxidos gasosos. Por outro lado, nesse mesmo intervalo de temperatura, os materiais ganham massa devido à reação de oxidação do cobalto metálico formando óxido de cobalto [39,96], segundo a **Equação 31** :

A quantidade de gás oxigênio incorporado à amostra foi estimada considerando a **Equação 32**:

$$\% O_2 = \%TG_{200-600} + \%C + \%N \quad (32)$$

E assim, observando as razões estequiométricas da reação da **Equação 31**, estimou-se a quantidade de Co^0 presente nos materiais pirolisados. 100 g de material necessita da quantidade de O_2 relacionada à porcentagem calculada (**Eq. 32**), obtendo-se assim a massa necessária de cobalto metálico para a reação de oxidação, que é igual a porcentagem de cobalto metálico em 100 g do produto de pirólise (**Equação 33 e Tabela 32**).

$$\%Co = m Co^0 = \frac{\% O_2 * (MM(Co) * 3)}{MM(O_2) * 2} \quad (33)$$

onde MM é a massa molar.

Tabela 32: Estimativa da porcentagem em massa de Co⁰ nos produtos de pirólise do Co₂Al-ATA da série FTR.

Sólidos	Ganho ou perda de massa (%)	C (%)	N (%)	Ganho O ₂ (%)	Co ⁰ (%)
FTR_CP_800	+2,64	3,88	0,36	6,88	19,0
FTR_CP_1000	+12,9	1,62	0,00	14,53	40,4

Esse tipo de abordagem para cálculo da quantidade de cobalto metálico através de dados de termogravimetria tem sido aplicada para amostras que contêm cobalto apenas na fase metálica [39,96]. Nas amostras pirolisadas a partir do Co₂Al-ATA, pode ser que a fase CoO, observada por DRX, possa se converter a Co₃O₄, o que levaria a uma quantidade de cobalto metálico superestimado.

Ao considerar as análises de DRX e TG, verifica-se que a 800 °C ocorre o processo de redução de íons cobalto. A baixa cristalinidade do metal no material indica a formação de partículas pequenas. Ainda nessa temperatura, observa-se um residual de 4% de carbono no compósito, tornando-o interessante não só quanto a propriedade magnética, mas também propriedades de condutividade elétrica, catálise heterogênea e eletrocatalise [191–193].

Pelo cálculo da quantidade estimada de partículas metálicas (**Tabela 32**), verifica-se que há um crescimento de quase 20 % na quantidade de cobalto metálico quando a pirólise é realizada a 1000°C em comparação ao material FTR_CP_800.

A caracterização magnética dos materiais FTR_CP_800 e FTR_CP_1000 foi realizada de modo a avaliar suas propriedades magnéticas, uma vez que eram atraídos por imã, apresentavam picos no DRX referentes à fase Co⁰ e ganhos

de massa quando aquecidos em atmosfera de ar. Parâmetros como a coercividade, a magnetização de saturação e a remanência foram obtidos das curvas de histerese magnética (**Figura 94**). A coercividade corresponde à força do campo magnético reverso (H_c) que reduz a indução magnética a zero. Esse parâmetro é afetado por uma série de fatores como, por exemplo, tratamento térmico e deformações do material [194]. A saturação de magnetização consiste na condição em que todos os dipolos magnéticos estão alinhados na direção do campo magnético H . Esse parâmetro está relacionado apenas à magnitude dos momentos magnéticos em função do número de átomos por unidade de volume no material [194]. A remanência é o fator que indica a retenção de magnetização quando o material é exposto a condição de saturação magnética, mesmo após remoção do campo magnetizante [194].

Figura 94: Curvas de histerese magnética dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série FTR.

Pode-se evidenciar pelo perfil das curvas de magnetização a presença de histereses, que caracterizam materiais com propriedades ferromagnéticas. Há relatos na literatura [195–198] de óxidos como Co_3O_4 e CoO nanoparticulados que podem exibir características ferromagnéticas mesmo que esses sejam materiais da classe dos antiferromagnéticos; portanto, não é possível relacionar o ferromagnetismo dos sólidos FTR_CP_800 e FTR_CP_1000 somente à fase de cobalto metálico. Porém, cabe ressaltar que a condição de magnetismo desses óxidos é muito baixa na temperatura ambiente e intensificada a baixas temperaturas. Considerando que no presente trabalho as medidas magnéticas foram conduzidas à temperatura ambiente, a propriedade magnética dos materiais FTR_CP_800 e FTR_CP_1000 se deve praticamente à presença de cobalto metálico.

Ambos os materiais apresentam o mesmo valor de coercividade (300 Oe). A presença de histerese nas curvas de magnetização é característica de materiais ferromagnéticos, mas não se exclui a possibilidade de formação de partículas superparamagnéticas, fato que é provável com base nas dimensões das partículas calculadas pela equação de Debye-Scherrer, principalmente nos materiais pirolisados a 800 °C.

Como a magnetização de saturação é um fator que depende apenas da quantidade de partículas metálicas, pode-se calcular a quantidade de partículas magnéticas admitindo o valor de magnetização de saturação 164 emu g^{-1} para cobalto metálico “bulk” encontrado na literatura [199].

Para ambos os materiais pirolisados a 800 e 1000°C, encontram-se valores similares de magnetização de saturação (M_s): 52,9 e 53,6 emu g^{-1} , respectivamente. Admitindo que toda a resposta magnética advém do cobalto

metálico, tem-se as porcentagens de 32,5 e 32,7 % de metal nas amostras FTR_CP_800 e FTR_CP_1000.

As porcentagens de cobalto metálico nos produtos do processo de pirólise a 800 e 1000°C na série FTR calculados por medidas magnéticas apresentam discordância dos valores calculados com os dados da análise termogravimétrica e CHN (**Tabela 34**). Como mencionado acima, os dados de TG em atmosfera de ar podem estar superestimados devido à possibilidade de oxidação de outras espécies (como o CoO), além do Co⁰. Porém, ao comparar os dados de DRX e o perfil das curvas TG das amostras FTR_CP_800 e FTR_CP_1000, é difícil concordar que ambas as amostras possuem quase a mesma quantidade de cobalto metálico, como indicam os dados de magnetismo. Esses resultados de cálculo de cobalto metálico por magnetismo precisam ser analisados com maior profundidade.

De modo a identificar os parâmetros que foram mais significantes para a formação do cobalto metálico, escolheu-se a temperatura de 800 °C, uma vez que os resultados de DRX e espectroscopia vibracional mostraram que na amostra FTR_CP_800 o material orgânico intercalado está decomposto e há carbono inorgânico.

As amostras obtidas por pirólise a 800°C (série 800) serão denominadas FT_B_800 (sem resfriamento e cadinho barca), FT_CP_800 (sem resfriamento e cadinho cilíndrico poroso), FTR_CP_800 (com resfriamento e cadinho cilíndrico poroso), FTR_CP_800_E (com resfriamento, cadinho cilíndrico poroso e atmosfera estática de nitrogênio) e FTR_CP_800_2h (com resfriamento, cadinho cilíndrico poroso e isoterma de 2 h a 800°C).

Com base na comparação dos difratogramas de raios X da série 800 (**Figura 95**), identifica-se principalmente o padrão de difração correspondente à fase espinélio ($\text{Co}[\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}]_2\text{O}_4$). Essa fase é a única observada quando a pirólise foi realizada em atmosfera estática (FTR_CP_800_E). A amostra obtida quando o sistema foi arrefecido com ar atmosférico (FTR_CP_800) possui também picos de baixa intensidade de cobalto metálico. Esses dados indicam que o processo de crescimento de partículas metálicas é interrompido ou dificultado quando se utiliza a refrigeração a ar ou quando não há pressão positiva de gás N_2 no cadinho cilíndrico.

Ao se comparar os difratogramas dos sólidos FT_B_800 e FT_CP_800 (**Figura 95**), verifica-se que a utilização de um cadinho tipo cilíndrico influencia aumentando a cristalinidade e dimensão do cobalto metálico formado, já que em ambas as decomposições não foi utilizado sistema de arrefecimento com ar.

A formação da fase de cobalto metálico cristalina é favorecida nas condições em que são preparadas as amostras FTR_CP_800_2h e FT_CP_800, indicando que um dos fatores mais relevante no crescimento das partículas metálicas é o tempo, uma vez que quando não é feito o resfriamento, a amostra se mantém mais tempo em 800°C , conforme indicam os dados da **Tabela 33**.

Quando se compara o material FT_CP_800 com FTR_CP_800, observa-se um aumento nos picos do difratograma na fase Co^0 em relação à fase espinélio, e que a formação das partículas de cobalto metálico se dá abaixo de 800°C , como já anteriormente suportado pelo Diagrama de Ellingham. Isso indica que a formação do carbono inorgânico é determinante para a reação de

redução do cobalto, que depende da temperatura de decomposição do polímero/oligômero intercalado no HDL.

Figura 95: Difratogramas de raios X (DRX) dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.

Pela equação de Debye-Scherrer foi possível estimar o tamanho de partícula de cobalto metálico nos materiais pirolisados (**Tabela 33**).

Tabela 33: Tamanho de partículas metálicas de Co^0 calculadas pela equação de Debye-Scherrer para a série 800.

Materiais	Tamanho (nm)
FTR_CP_800	17
FT_CP_800	50
FT_B_800	28
FTR_CP_800_2h	59

Verifica-se que o sistema de arrefecimento é um dos fatores determinantes para interromper o crescimento de partículas de cobalto metálico, que é evidenciado quando se compara os sólidos FTR_CP_800 e FT_CP_800.

Ao se comparar os materiais FT_CP_800 e FT_B_800, verifica-se que o crescimento da partícula de cobalto metálico também é inibido pela mudança na forma do cadinho de síntese. Esse fato se deve possivelmente a menor difusão do gás CO, que é produto da decomposição do material de carbono, no cadinho cilíndrico, favorecendo a redução dos óxidos de cobalto a Co^0 e oxidação do CO a CO_2 , pois tanto o gás CO como o carbono inorgânico podem atuar como agentes redutores do cobalto. No caso do cadinho barca, a difusão do gás de decomposição é facilitada pelo fluxo de gás nitrogênio, ou seja, o carbono em contato com os óxidos de cobalto é o principal redutor dos íons cobalto.

Ao se comparar os dados de caracterização os sólidos FTR_CP_800_2h e FT_CP_800, evidencia-se que há maior cristalinidade e tamanho de partícula quando o material não é resfriado e quando é mantido em duas horas em temperatura de 800°C , ou seja, o fator principal para cristalinidade é o tempo. Porém o tamanho de partícula é limitado pela quantidade de carbono inorgânico no material; tal afirmação é corroborada pela análise de CHN mostrada adiante.

Ao se avaliar por análise CHN a quantidade de carbono inorgânico formado em cada amostra (**Tabela 34**), observa-se que a decomposição do carbono é praticamente completa nas amostras em atmosfera estática e aquela com isoterma, sugerindo que a pressão positiva de gás nitrogênio e o tempo de reação são importantes para manter o carbono inorgânico no material.

Os materiais FT_B_800, FT_CP_800 e FTR_CP_800 apresentam quantidades similares de carbono como mostra a Tabela 36. Comparando os materiais FT_CP_800 e FTR_CP_800, cuja única diferença é a condição de resfriamento, observa-se uma pequena diminuição na quantidade de carbono, possivelmente ligado ao maior tempo do material FT_CP_800 a temperaturas mais altas em comparação ao material FTR_CP_800.

Tabela 34: Análise elementar CHN das amostras da série 800.

Amostras	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio
FTR_CP_800_E	0,15	0,22	0,00
FTR_CP_800_2h	0,31	0,26	0,03
FT_CP_800	3,10	1,01	0,25
FT_B_800	4,01	0,85	0,35
FTR_CP_800	3,88	1,10	0,36

Outro fator interessante consiste que no sólido FT_CP_800, as fases de carbono inorgânico e cobalto metálico coexistem, fato que pode ser atribuído à decomposição parcial do carbono em monóxido de carbono que, por sua vez, acessa os poros do material do óxido, reduzindo o óxido de cobalto a cobalto metálico. Essa proposta é reforçada pelo Diagrama de Ellingham, através do qual se observa que o ΔG reacional é mais negativo com a diminuição da temperatura (**Tabela 31**).

Os espectros na região do infravermelho dos produtos de pirólise da série 800 (**Figura 96**) indicam também a formação das fases espinélio de CoAl_2O_4 e Co_2AlO_4 (padrão similar ao apresentado na **Figura 84**), com duas bandas características em 564 e 669 cm^{-1} .

Figura 96: Espectros vibracionais no IR para produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.

O ombro presente em 505 cm^{-1} está relacionado possivelmente à fase cúbica CoO [39]. Porém, essa banda também é observada, segundo a literatura [43,174,200], nas fases espinélio CoAl_2O_4 e Co_2AlO_4 , nas quais estaria relacionada ao estiramento $\nu(\text{Al-O})$.

As vibrações das fases de carbono inorgânico são mais evidentes por meio da técnica de espectroscopia Raman. Com base nos espectros Raman (**Figura 97**), observa-se que os materiais FTR_CP_800_2h e FTR_CP_800_E não apresentam fase de carbono, como previamente sugerido pela análise elementar que mostra uma quantidade muito baixa de carbono nessas amostras.

Figura 97: Espectros vibracionais Raman obtidos para os produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série 800 (radiação do laser: 632,8 nm).

Os materiais FTR_CP_800, FT_CP_800 e FT_B_800, na análise elementar apresentam quantidades similares de carbono, porém é evidente pelos espectros Raman que a cristalinidade do carbono na amostra FT_CP_800 é bem menor que nos outros dois sólidos (FTR_CP_800 e FT_B_800), fato possivelmente atribuído ao processo de formação da fase Co^0 .

Comparando-se os materiais FTR_CP_800 e FT_B_800, verifica-se que em ambos os espectros dos materiais pirolisados em cadinhos barca e cilíndrico há o aparecimento das bandas G e D características de materiais de carbono grafítico, assim como a banda larga denominada 2D ou G' em aproximadamente 2757 cm^{-1} que corresponde ao segundo sobretom da banda D [201].

Comparando as curvas TGs dos materiais da série 800 (**Figura 98**) em atmosfera de ar sintético, pode-se esclarecer que, como já proposto por DRX, os sólidos FTR_CP_800 e RFT_CP_800_2h são aqueles que apresentam ganhos de massa e por consequência aqueles que apresentam maior conteúdo de cobalto metálico em suas composições (**Tabela 35**).

O pico observado na curva DSC (**Figura 99**) alargado entre valores de temperatura de 200 e 400°C evidencia o processo exotérmico de oxidação do Co^0 a Co_3O_4 e, também, a oxidação do carbono inorgânico formado nas pirólises. Tal afirmação é corroborada pelos dados mostrados na **Figura 100**, na qual observa-se a presença de fragmentos CO_2 no intervalo 200-400°C e, também, pelo ganho de massa observado na **Figura 98**. O fragmento m/z 44 foi o único encontrado para os sólidos da série 800.

Figura 98: Curvas TG em atmosfera de ar sintético dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.

Com base nas **Equações 30, 31, 32** apresentados no presente capítulo, foram calculadas as quantidades de cobalto metálico presente nos sólidos avaliados na série de 800 (**Tabela 35**).

Tabela 35: Estimativa da quantidade de massa de Co^0 nos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.

Sólidos	Massa Ganho ou perda (%)	C (%)	N (%)	O_2 (%) ganho	Co^0 (%)
FT_B_800	-3,27	4,01	0,35	1,09	3,0
FTR_CP_800	+2,64	3,88	0,36	6,88	19,0
FTR_CP_800_2h	+5,82	0,3	0,02	6,14	17,0
FT_CP_800	-6,35	3,1	0,15	-	-

Figura 99: Curvas DSC em ar sintético dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.

Figura 100: Curvas MS, fragmento m/z 44, em ar sintético dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ da série 800.

A amostra FTR_CP_800_E não possui sinal de cobalto metálico no DRX e nem possui carbono, segundo dados de análise elementar de CHN. Logo, pode-se dizer que essa amostra possui apenas óxidos de cobalto (nos dois estados de oxidação) e alumínio. A curva TG da amostra RFT_CP_800_E no intervalo de 200-400°C indica um pequeno ganho de massa, que pode ser atribuído à transformação de CoO em Co_3O_4 através da reação com oxigênio molecular.

Pela **Tabela 35** verifica-se uma imprecisão no método de determinação da quantidade de cobalto metálico pela TG, já que a amostra FT_CP_800 possui cobalto metálico como mostra o DRX e os dados magnéticos mostrados adiante.

Ao se comparar os materiais FT_CP_800 e FT_B_800, verifica-se que possuem os menores valores de cobalto metálico em sua composição como sugerido pelas curvas TG. O material FT_CP_800 apresenta valores negativos de cobalto metálico, esse erro possivelmente está relacionado a estequiometria da equação de determinação de cobalto metálico, o que se deve a complexidade e heterogeneidade do sistema estudado.

A condição de resfriamento, por sua vez, se torna um fator determinante na formação de partículas magnéticas, verifica-se isso ao comparar as amostras FT_CP_800 e FTR_CP_800.

De modo comparativo foram registradas as curvas de histerese magnéticas dos materiais da série 800 (**Figura 101**).

Pelo parâmetro de magnetização de saturação (**Figura 101**), é possível calcular, pela curva de histerese magnética, a porcentagem de cobalto metálico nos sólidos pirolisados. Os materiais com maiores porcentagens de cobalto metálico são FTR_CP_800 (32,7%) e FTR_CP_800_2h (14,5%), enquanto os produtos de pirólise obtidos sem arrefecimento apresentaram porcentagens menores de material magnético: FT_CP_800 (9,2%) e FT_B_800 (10,2%).

Figura 101: Curvas de histerese magnética dos produtos da pirólise do $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ na série 800.

Não é possível afirmar que o tamanho de partícula influi na condição de magnetização, pois todos os sistemas são ferromagnéticos e com valor de coercividade similar. As curvas de histerese dos materiais da série 800 sugerem que esses apresentam a mesma coercividade, em torno de 300 Oe. As porcentagens de Co^0 calculadas pela TG são menores que aquelas calculadas por dados de magnetismo. Possivelmente, as principais fontes de erro são a possível formação de estruturas com metal encapsulado por óxidos metálicos e/ou a oxidação de partículas metálicas durante armazenagem. As imagens de TEM e os respectivos mapas elementares poderão auxiliar nessa questão, assim como o registro de DRX com o tempo.

As imagens de alguns materiais da série 800 foram obtidas por SEM de modo a analisar a morfologia das partículas que formam os materiais compósitos pirolisados (**Figuras 102-104**).

Nas **Figuras 102-104** é possível identificar um agregado de partículas micrométricas, constituído, no seu interior, de partículas nanométricas com hábito circular, para os três sólidos: FT_CP_800, FT_B_800 e FTR_CP_800. As partículas circulares em todos os sistemas estão envoltas por um material com aparente ausência de cristalinidade, possivelmente relacionada a uma fase amorfa que deverá ser identificada futuramente por análise elementar por “Energy-dispersive X-ray spectroscopy” (EDX).

As imagens obtidas para o material FT_B_800 e FTR_CP_800 indicam que as partículas se apresentaram pouco homogêneas (**Figuras 102 e 104**). Quando comparados os materiais FTR_CP_800, FT_CP_800 e FT_B_800, não se observa alteração no formato do aglomerado de partículas micrométricas e também das partículas nanométricas, o que possivelmente está relacionado à fase de cobalto metálico.

As imagens para o compósito FT_CP_800 (**Figura 103**) permitem afirmar que o material amorfo apresenta considerável porosidade. Ao comparar-se o tamanho de partícula obtido pela equação de Debye-Scherrer com os dados de microscopia, os resultados são similares, ou seja, a imagem por SEM e o cálculo mostram partículas com diâmetro médio de 50 nm.

Figura 102: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material FT_B_800 em diferentes magnificações.

Figura 103: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material FT_CP_800 em diferentes magnificações.

Figura 104: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material FTR_CP_800 em diferentes magnificações.

6.4. Conclusões Parciais

Os resultados do presente trabalho confirmam a possibilidade de utilização de HDLs como moldes para produção de carbono grafitico nanocristalino para o HDL contendo o polímero/oligômero de ATA.

Fatores como temperatura de pirólise, tipo de cadinho, tipo de atmosfera (estática ou dinâmica), tempo e equipamento utilizado, são determinantes para otimização da produção desses materiais. Os materiais derivados dos compósitos formados pelas pirólises têm potencial para aplicação em materiais supercapacitores, sensores eletroquímicos, adsorventes modernos e em catalise heterogênea.

As principais fases de óxidos formadas por meio da decomposição do HDL $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ foram as fases espinélio $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ onde x varia entre 1 e 0, sendo possível observar uma fase de baixa cristalinidade de CoO . Após pirólise a 800°C , é observada a fase cúbica de cobalto metálico. A reação ocorre devido a oxidação do carbono inorgânico e/ou CO provenientes da decomposição do material orgânico e redução do cobalto presente na fase espinélio.

O tratamento térmico do híbrido de HDL-ATA se mostrou eficaz também como um novo método para redução dos óxidos dos cátions presentes na composição da lamela dos HDLs. As imagens de SEM indicam uma estrutura micrométrica de material amorfo e, em seu interior, partículas nanométricas de formato esférico; o método de tratamento não influencia na agregação das partículas.

Capítulo 7:

Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

7. Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

Os HDLs que contêm íons cobalto na composição das lamelas apresentam propriedades distintas em relação àqueles com metais divalentes como magnésio, zinco ou níquel, por conta da estabilização de íons Co(III) no interior das lamelas, que geram materiais com propriedades físicas diversas (como as suas cores) e reatividade redox. O estudo dos HDLs de cobalto e alumínio mais simples, ou seja, intercalados com íons carbonato, já ilustram o comportamento peculiar que advém da presença do cobalto.

Pelo método de co-precipitação foi possível a formação de HDLs-carbonato com razões molares Co/Al variando de 2 a 5 em valor de pH de síntese 9,5. A mudança de coloração dos materiais de HDLs evidencia a oxidação parcial dos cátions de Co^{2+} a Co^{3+} durante a síntese, fato corroborado pelos espectros XPS dos sólidos isolados. A caracterização dos sólidos por um conjunto de técnicas físico-químicas sugerem também que um aumento da concentração de Co^{3+} nas lamelas à medida que aumenta a razão molar Co/Al, provoca alterações nas propriedades magnéticas (como o aumento no caráter diamagnético sugerido pela análise de EPR). Surpreendentemente, os HDLs-carbonato apresentam sinal característico de radical carbonato, não reportado antes na literatura, o que sugere a alta reatividade oxidante do HDL e a possibilidade de estabilização desses radicais. A quantificação de radicais carbonato nos HDLs poderia ser feita por EPR, de modo a estabelecer possível relação entre a quantidade de $\text{Co}_3^{\cdot-}$ formada e a composição das lamelas (relação molar Co/Al).

Os HDLs de Co/Al com intercalantes carbonato têm potencial para aplicação em catálise heterogênea na promoção de reações de oxidação em meio neutro/básico, devido à presença do radical carbonato.

A intercalação do ânion 2-aminotereftalato confirmou mais uma vez o potencial dos HDLs de Co/Al na promoção de processos de oxidação. Por meio do HDL foi possível observar a oxidação parcial do ânion intercalado, orgânico derivado de anilina, provocando a sua polimerização/oligomerização. O polímero/oligômero intercalado não apresenta sinal de radical orgânico, mas os espectros Raman da amostra excitada com diferentes lasers mostram a presença de diferentes grupos cromofóricos, como segmentos quinóides, que atestam a oxidação parcial do íon ATA. Os dados de XPS também indicam a oxidação da espécie orgânica intercalada. A solubilização das lamelas do HDL em meio ácido permitiu o isolamento de um material orgânico (denominado $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$), que possui sinal de radical no espectro EPR, similar a polímeros dopados de polianilina. Dados de espectroscopia Raman mostram a presença de segmentos semiquinóides (cátion radical) na estrutura da amostra $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$. Interessantemente, a morfologia de fitas dessa amostra orgânica, observada por TEM, parece reforçar a proposta de que a polimerização ocorreu no espaço interlamelar e que a matriz inorgânica exerceu um efeito “template”. Estudos preliminares de espectroscopia de impedância mostram que o $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ é um material condutor. A caracterização eletroquímica será realizada com apoio de grupo colaborador, bem como os estudos de simulação teórica do precursor ATA e de possíveis segmentos poliméricos formados. A solubilização do $\text{ATAOX}_{\text{HCl}}$ em solução aquosa de amônia permitirá obter o espectro de massa para avaliar o grau de oligomerização/polimerização.

Na pirólise do material híbrido $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$, identificou-se a formação de cobalto metálico, principalmente nas condições de utilização de cadinho cilíndrico e condição de resfriamento. Dependendo dos parâmetros de pirólise empregados (temperatura, atmosfera dinâmica ou estática etc.) é possível privilegiar a fase de carbono inorgânico ou ainda a fase metálica (magnética) de cobalto. As análises TEM e registro de mapas elementares poderão auxiliar também na caracterização das fases formadas nos processos de pirólise, bem como o tipo de partículas (se *core-shell* ou não, por exemplo). A quantificação de partículas de cobalto metálico por TG ou medidas magnéticas poderão ser melhor interpretadas se a morfologia das partículas for conhecida. Em virtude das dimensões manométricas das partículas de cobalto metálico, é preciso avaliar a reatividade quando expostas ao ar atmosférico. Isso deverá ser realizado por difratometria de raios X e análise TG.

Ao se considerar a fase de carbono entre as lamelas, o HDL de cobalto e alumínio não foi eficiente em produzir uma fase com poucos defeitos; possivelmente isso está relacionado ao tamanho nanométrico das folhas do HDL. Talvez a solução seja empregar novos métodos de síntese de HDLs que privilegiem partículas maiores como o caso do método da ureia ou HMT, aumentando a proteção das lamelas no intercalante, favorecendo assim a aplicação efetiva do HDL como um nanoreator para formação de nanocarbonos. Estudos possíveis no futuro estão relacionados a mudanças nos centros metálicos dos HDLs como no caso de HDLs $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, nos quais ambos os cátions metálicos podem ser reduzidos, e possivelmente estabelecer um novo método de formação de nanopartículas magnéticas a partir de HDLs.

Capítulo 8:

Referências

Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

- [1] Forano C, Hibino T, Leroux F, Taviot-gueho C. Layered Double Hydroxides. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Handb. Clay Sci.*, vol. 1. 1^a, Oxford: Elsevier; 2006, p. 1021–95. doi:10.1016/S1572-4352(05)01039-1.
- [2] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal Today* 1991;11:173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [3] Evans DD, Slade RCT. Structural Aspects of Layered Double Hydroxide. In: Duan X, Evans DG, editors. *Struct. Bond.* 1^a, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2005, p. 1–88. doi:10.1007/430_005.
- [4] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem Rev* 2012;112:4124–55. doi:10.1021/cr200434v.
- [5] Rives V, Ulibarri MA. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord Chem Rev* 1999;181:61–120. doi:10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
- [6] Crepaldi E, Valim J. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quim Nova* 1998;21:300–11.
- [7] Constantino VRL, Pinnavaia TJ. Basic Properties of $Mg_{2+(1-x)}Al_{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg Chem* 1995;34:883–92. doi:10.1021/ic00108a020.
- [8] Roy A de, Forano C, Besse J. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In: Rives V, editor. *Layer. Double Hydroxides Present Futur.*, vol. 1. 1^a, New York: Nova Science Publishers; 2001. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [9] Wu X-L, Wang L, Chen C-L, Xu A-W, Wang X-K. Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal. *J Mater Chem* 2011;21:17353. doi:10.1039/c1jm12678d.
- [10] Braterman PS, Xu ZP, Yarberry F. Layered Double Hydroxides (LDHs). In: Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK, editors. *Handb. Layer. Mater.* 1^a, New York: Marcel Dekker Inc.; 2004, p. 659. doi:ISBN: 0-8247-5349-6.
- [11] Lee JH, Rhee SW, Jung DY. Step-wise anion-exchange in layered double hydroxide using solvothermal treatment. *Bull Korean Chem Soc* 2005;26:248–52. doi:10.5012/bkcs.2005.26.2.248.
- [12] Mascolo G, Mascolo MC. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect.” *Microporous Mesoporous Mater* 2015;214:246–8. doi:10.1016/j.micromeso.2015.03.024.

- [13] Iyi N, Matsumoto T, Kaneko Y, Kitamura K. A Novel Synthetic Route to Layered Double Hydroxides Using Hexamethylenetetramine. *Chem Lett* 2004;33:1122–3. doi:10.1246/cl.2004.1122.
- [14] Yan K, Wu G, Jin W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technol* 2016;4:354–68. doi:10.1002/ente.201500343.
- [15] Sun X, Dey SK. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 2. Formation mechanisms of LDH. *J Colloid Interface Sci* 2015;458:160–8. doi:10.1016/j.jcis.2015.06.025.
- [16] Bravo-Suárez JJ, Páez-Mozo EA, Oyama ST. REVIEW OF THE SYNTHESIS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: A THERMODYNAMIC APPROACH. *Quim Nova* 2004;27:601–14. doi:10.1039/C4CS00160E.
- [17] Newman SP, Jones W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J Chem* 1998;22:105–15. doi:10.1039/a708319j.
- [18] Mohapatra L, Parida K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *J Mater Chem A* 2016;4:10744–66. doi:10.1039/C6TA01668E.
- [19] Long X, Wang Z, Xiao S, An Y, Yang S. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Mater Today* 2015;19:213–26. doi:10.1016/j.mattod.2015.10.006.
- [20] Polese D, Mattoccia A, Giorgi F, Pazzini L, Di Giamberardino L, Fortunato G, et al. A phenomenological investigation on Chlorine intercalated Layered Double Hydroxides used as room temperature gas sensors. *J Alloys Compd* 2017;692:915–22. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.125.
- [21] Sun H, Chu Z, Hong D, Zhang G, Xie Y, Li L, et al. Three-dimensional hierarchical flower-like Mg-Al-layered double hydroxides: Fabrication, characterization and enhanced sensing properties to NO_x at room temperature. *J Alloys Compd* 2016;658:561–8. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.237.
- [22] Zhan T, Song Y, Tan Z, Hou W. Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni₂Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. *Sensors Actuators, B Chem* 2017;238:962–71. doi:10.1016/j.snb.2016.07.151.
- [23] Lu Z, Xu W, Zhu W, Yang Q, Lei X, Liu J, et al. Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chem Commun (Camb)* 2014;50:6479–82. doi:10.1039/c4cc01625d.
- [24] Lu Z, Qian L, Xu W, Tian Y, Jiang M, Li Y, et al. Dehydrated layered double hydroxides: Alcohothermal synthesis and oxygen evolution

- activity. *Nano Res* 2016;9:3152–61. doi:10.1007/s12274-016-1197-4.
- [25] Gupta V, Gupta S, Miura N. Potentiostatically deposited nanostructured $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors. *J Power Sources* 2008;175:680–5. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.004.
- [26] Hu Z-A, Xie Y-L, Wang Y-X, Wu H-Y, Yang Y-Y, Zhang Z-Y. Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors. *Electrochim Acta* 2009;54:2737–41. doi:10.1016/j.electacta.2008.11.035.
- [27] Chen H, Hu L, Chen M, Yan Y, Wu L. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials. *Adv Funct Mater* 2014;24:934–42. doi:10.1002/adfm.201301747.
- [28] Frank WB, Haupin WE, Dawless RK, Granger DA, Wei MW, Calhoun KJ, et al. Aluminum. *Ullmann's Encycl Ind Chem* 2011:1–21.
- [29] Hudson LK, Misra C, Perrotta AJ, Wefers K, Williams FS. Aluminum Oxide. *Ullmann's Encycl Ind Chem* 2011:1–39.
- [30] Constantino VRL, Araki K, Silva DDO, De Oliveira W. PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE ALUMÍNIO A PARTIR DA BAUXITA: CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS ASPECTOS ENVOLVIDOS EM UM EXPERIMENTO DIDÁTICO. *Quim Nova* 2002;25:490–8. doi:10.1590/S0100-40422002000300024.
- [31] Donaldson JD, Beyersmann D. Cobalt and Cobalt Compounds. *Ullmann's Encycl Ind Chem* 2011:1–37.
- [32] Lee JD. Química Inorgânica: não tão concisa. 5ª edição. São Paulo: Blucher; 1999.
- [33] Greenwood NN, Earnshaw A. Cobalt, Rhodium and Iridium. In: Greenwood NN, Earnshaw A, editors. *Chem. Elem.* 2º, Oxford: Butterworth Heinemann; 1997, p. 1113–20. doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50032-8.
- [34] Chambers C, Holliday AK. *Modern inorganic chemistry*. 1ª edição. London: Butterworth; 1975.
- [35] Blackman AG. Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry. *Encycl Inorg Chem* 2006:1–25. doi:10.1002/0470862106.
- [36] Yang J, Hyodo H, Kimura K, Sasaki T. $\text{Co}(\text{OH})_3$ nanobelts: synthesis, characterization and shape-preserved transformation to pseudo-single-crystalline Co_3O_4 nanobelts. *Nanotechnology* 2010;21:45605. doi:10.1088/0957-4484/21/4/045605.
- [37] Ma R, Liu Z, Takada K, Fukuda K, Ebina Y, Bando Y. Tetrahedral Co (II) Coordination in r -Type Cobalt Hydroxide : Rietveld Refinement and X-ray Absorption Spectroscopy. *Inorg Chem* 2006;45:3964–9.

- [38] El-Batlouni H, El-Rassy H, Al-Ghoul M. Cosynthesis, coexistence, and self-organization of alpha-and beta-cobalt hydroxide based on diffusion and reaction in organic gels. *J Phys Chem A* 2008;112:7755–7. doi:10.1021/jp804569b.
- [39] Tang CW, Wang C Bin, Chien SH. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim Acta* 2008;473:68–73. doi:10.1016/j.tca.2008.04.015.
- [40] Patil V. Synthesis and Characterization of Co_3O_4 Thin Film. *Soft Nanosci Lett* 2012;2:1–7. doi:10.4236/snl.2012.21001.
- [41] Zhu HT, Luo J, Liang JK, Rao GH, Li JB, Zhang JY, et al. Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles. *Phys B Condens Matter* 2008;403:3141–5. doi:10.1016/j.physb.2008.03.024.
- [42] Petitto SC, Marsh EM, Carson GA, Langell MA. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(1\ 0\ 0)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(1\ 1\ 0)$ and $\text{Co}_3\text{O}_4(1\ 1\ 1)$ with oxygen and water. *J Mol Catal A Chem* 2008;281:49–58. doi:10.1016/j.molcata.2007.08.023.
- [43] Duan X, Pan M, Yu F, Yuan D. Synthesis, structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals. *J Alloys Compd* 2011;509:1079–83. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.199.
- [44] Tielens F, Calatayud M, Franco R, Recio JM, Pérez-Ramírez J, Minot C. Theoretical investigation of the inversion parameter in $\text{Co}_3 - s\text{Al}_s\text{O}_4$ ($s = 0\text{--}3$) spinel structures. *Solid State Ionics* 2009;180:1011–6. doi:10.1016/j.ssi.2009.03.023.
- [45] Takei T, Miura A, Kumada N. Soft-chemical synthesis and catalytic activity of Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides (LDHs) intercalated with anions with different charge density. *J Asian Ceram Soc* 2014;2:289–96. doi:10.1016/j.jascer.2014.06.002.
- [46] Zhao M-Q, Zhang Q, Huang J-Q, Nie J-Q, Wei F. Layered double hydroxides as catalysts for the efficient growth of high quality single-walled carbon nanotubes in a fluidized bed reactor. *Carbon N Y* 2010;48:3260–70. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.019.
- [47] Yin Z, Wu J, Yang Z. Amperometric sensors based on Ni/Al and Co/Al layered double hydroxides modified electrode and their application for hydrogen peroxide detection. *Biosens Bioelectron* 2011;26:1970–4. doi:10.1016/j.bios.2010.08.049.
- [48] Scavetta E, Ballarin B, Tonelli D. A cheap amperometric and optical sensor for glucose determination. *Electroanalysis* 2010;22:427–32. doi:10.1002/elan.200900361.
- [49] Mignani A, Corticelli C, Tonelli D, Scavetta E. A new pH sensor based on a glassy carbon electrode coated with a Co/Al layered double hydroxide. *Electroanalysis* 2011;23:1745–51. doi:10.1002/elan.201100058.

- [50] Wu X, Jiang L, Long C, Wei T, Fan Z. Dual Support System Ensuring Porous Co-Al Hydroxide Nanosheets with Ultrahigh Rate Performance and High Energy Density for Supercapacitors. *Adv Funct Mater* 2015;25:1648. doi:10.1002/adfm.201404142.
- [51] Liu X., Zhou A., Pan T., Dou Y., Shao M., Han J., et al. Ultrahigh-rate-capability of a layered double hydroxide supercapacitor based on a self-generated electrolyte reservoir. *J Mater Chem A* 2016;4:8421–7. doi:10.1039/c6ta02164f.
- [52] Abushrenta N, Wu X, Wang J, Liu J, Sun X. Hierarchical Co-based Porous Layered Double Hydroxide Arrays Derived via Alkali Etching for High-performance Supercapacitors. *Sci Rep* 2015;5:13082. doi:10.1038/srep13082.
- [53] Zhang A, Wang C, Xu Q, Liu H, Wang Y, Xia Y. A hybrid aerogel of Co-Al layered double hydroxide/graphene with three-dimensional porous structure as a novel electrode material for supercapacitors. *RSC Adv* 2015;5:26017–26. doi:10.1039/C5RA00103J.
- [54] Geim a K, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:183–91.
- [55] Xia Y, Yang Z, Mokaya R. Templated Porous Carbon Materials: Recent Developments. In: Bruce DW, O'Hare D, Walton RI, editors. *Porous Mater.* 1ª Edição, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2011, p. 336.
- [56] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv Mater* 2006;18:2073–94. doi:10.1002/adma.200501576.
- [57] Thomas A, Goettmann F, Antonietti M. Hard templates for soft materials: Creating nanostructured organic material. *Chem Mater* 2008;20:738–55. doi:10.1021/cm702126j.
- [58] Pinto M de CE, Gonçalves RGL, Santos RMM dos, Araújo EA, Perotti GF, Macedo R dos S, et al. Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: Preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. *Microporous Mesoporous Mater* 2016;225:342–54. doi:10.1016/j.micromeso.2016.01.012.
- [59] Geim AK. Graphene: status and prospects. *Science* (80-) 2009;324:1530–4.
- [60] Batzill M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surf Sci Rep* 2012;67:83–115. doi:10.1016/j.surfrep.2011.12.001.
- [61] Coleman JN. Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Acc Chem Res* 2013;46:14–22. doi:10.1021/ar300009f.
- [62] Paton KR, Varrla E, Backes C, Smith RJ, Khan U, O'Neill A, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat Mater* 2014;13:624–30.

doi:10.1038/nmat3944.

- [63] Wang Z, Zhang X, Wang J, Zou L, Liu Z, Hao Z. Preparation and capacitance properties of graphene/NiAl layered double-hydroxide nanocomposite. *J Colloid Interface Sci* 2013;396:251–7. doi:10.1016/j.jcis.2013.01.013.
- [64] Li M, Zhu JE, Zhang L, Chen X, Zhang H, Zhang F, et al. Facile synthesis of NiAl-layered double hydroxide/graphene hybrid with enhanced electrochemical properties for detection of dopamine. *Nanoscale* 2011;3:4240. doi:10.1039/c1nr10592b.
- [65] Zhao M-Q, Zhang Q, Huang J-Q, Wei F. Hierarchical Nanocomposites Derived from Nanocarbons and Layered Double Hydroxides - Properties, Synthesis, and Applications. *Adv Funct Mater* 2012;22:675–94.
- [66] Zhao J, Chen J, Xu S, Shao M, Zhang Q, Wei F, et al. Hierarchical NiMn Layered Double Hydroxide/Carbon Nanotubes Architecture with Superb Energy Density for Flexible Supercapacitors. *Adv Funct Mater* 2014;24:2938–46. doi:10.1002/adfm.201303638.
- [67] Vialat P, Mousty C, Taviot-Gueho C, Renaudin G, Martinez H, Dupin JC, et al. High-performing monometallic cobalt layered double hydroxide supercapacitor with defined local structure. *Adv Funct Mater* 2014;24:4831–42. doi:10.1002/adfm.201400310.
- [68] Pacuła A, Socha RP, Zimowska M, Ruggiero-Mikołajczyk M, Mucha D, Nowak P. Application of as-synthesized Co-Al layered double hydroxides for the preparation of the electroactive composites containing N-doped carbon nanotubes. *Appl Clay Sci* 2013;72:163–74. doi:10.1016/j.clay.2012.11.007.
- [69] Wang H, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catal* 2012;2:781–94. doi:10.1021/cs200652y.
- [70] Kayano M, Ogawa M. Preparation of large platy particles of Co-Al layered double hydroxides. *Clays Clay Miner* 2006;54:382–9. doi:10.1346/CCMN.2006.0540309.
- [71] Gabrovska M, Edreva-Kardjieva R, Tenchev K, Tzvetkov P, Spojakina A, Petrov L. Effect of Co-content on the structure and activity of Co–Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation. *Appl Catal A Gen* 2011;399:242–51. doi:10.1016/j.apcata.2011.04.007.
- [72] Pérez-Ramírez J, Mul G, Kapteijn F, Moulijn J a. In situ investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres. *J Mater Chem* 2001;11:821–30. doi:10.1039/b009320n.
- [73] Leroux F, Moujahid EM, Taviot-gue C, Besse J. Effect of layer charge modification for Co Al layered double hydroxides : study by X-ray absorption spectroscopy. *Solid State Sci* 2001;3:81–92.

- [74] Cunha VRR, Petersen PAD, Gonc MB, Petrilli HM, Taviot-gueho C, Leroux F, et al. Structural, Spectroscopic (NMR, IR, and Raman), and DFT Investigation of the Self-Assembled Nanostructure of Pravastatin-LDH (Layered Double Hydroxides) Systems. *Chem Mater* 2012;24:1415–25.
- [75] Rocha MA, Petersen PAD, Teixeira-Neto E, Petrilli HM, Leroux F, Taviot-Gueho C, et al. Layered double hydroxide and sulindac coiled and scrolled nanoassemblies for storage and drug release. *RSC Adv* 2016;6:16419–36. doi:10.1039/c5ra25814f.
- [76] Xu ZP, Zeng HC. Interconversion of brucite-like and hydrotalcite-like phases in cobalt hydroxide compounds. *Chem Mater* 1999;11:67–74. doi:10.1021/Cm980420b.
- [77] Baskaran T, Kumaravel R, Christopher J, Sakthivel A. Silicate anion intercalated cobalt-aluminium hydrotalcite (CoAl-HT-Si): a potential catalyst for alcohol oxidation. *RSC Adv* 2014;4:11188–96. doi:10.1039/C3RA46703A.
- [78] Liu Z, Ma R, Osada M, Iyi N, Ebina Y, Takada K, et al. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. *J Am Chem Soc* 2006;128:4872–80. doi:10.1021/ja0584471.
- [79] Arai Y, Ogawa M. Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. *Appl Clay Sci* 2009;24:601–4. doi:10.1016/j.clay.2008.04.011.
- [80] Nalawade P, Aware B, Kadam VJ, Hirlekar RS. Layered double hydroxides : A review. *J Sci Ind Res* 2009;68:267–72.
- [81] Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, Umetsu Y, Narita E. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *J Solid State Chem* 2001;162:52–62. doi:10.1006/jssc.2001.9340.
- [82] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A* 1976;32:751–67. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [83] Ulibarri MA, Fernandez JM, Labajos FM, Rives V. Anionic Clays with Variable Valence Cations: Synthesis and Characterization of $[\text{CO}_1\text{-xAl}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Chem Mater* 1991;20:626–30.
- [84] Carter R I. Vibrational Selection Rules in Solids. *J Chem Educ* 1971;48:297–303.
- [85] Kagunya W, Baddour-Hadjean R, Kooli F, Jones W. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Chem Phys* 1998;236:225–34.

- [86] Kloprogge JTT, Frost RL. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites. *J Solid State Chem* 1999;146:506–15. doi:10.1006/jssc.1999.8413.
- [87] Pérez-Ramírez J, Mul G, Moulijn J. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co–Al and Ni–Al hydrotalcites. *Vib Spectrosc* 2001;27:75–88. doi:10.1016/S0924-2031(01)00119-9.
- [88] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Quarta edi. Milwaukee: John Wiley & Sons, Ltd; 1986.
- [89] Kloprogge JT, Wharton D, Hickey L, Frost RL. Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃ in Mg/Al-hydrotalcite. *Am Mineral* 2002;87:623–9.
- [90] Hernandez-moreno MJ, L MAU, Rendon JL, Serna CJ. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys Chem Miner* 1985;12:34–8.
- [91] Labajos FM, Rives V, Ulibarri MA. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *J Mater Sci* 1992;27:1546–52. doi:10.1007/BF00542916.
- [92] Kloprogge JT, Frost RL. INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHS). In: RIVES V, editor. *Layer. Double Hydroxides Present Futur*. 1^a, New York: Nova Science Publishers, Inc; 2001, p. 499.
- [93] Yang J, Liu H, Martens WN, Frost RL. Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *J Phys Chem C* 2010;114:111–9. doi:10.1021/jp908548f.
- [94] Rives V. STUDY OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES BY THERMAL METHODS. In: Rives V, editor. *Layer. Double Hydroxides Present Futur*. 1st ed., New York: Nova Science Publishers; 2001, p. 499.
- [95] Pérez-Ramírez J, Abelló S, Van Der Pers NM. Influence of the divalent cation on the thermal activation and reconstruction of hydrotalcite-like compounds. *J Phys Chem C* 2007;111:3642–50. doi:10.1021/jp064972q.
- [96] Xu ZP, Zeng HC. Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases. *J Mater Chem* 1998;8:2499–506. doi:10.1039/a804767g.
- [97] Forticaux A, Dang L, Liang H, Jin S. Controlled synthesis of layered double hydroxide nanoplates driven by screw dislocations. *Nano Lett* 2015;15:3403–9. doi:10.1021/acs.nanolett.5b00758.
- [98] Abellán G, Coronado E, Gómez-García CJ, Martí-Gastaldo C, Ribera A. Intercalation of cobalt(II)-tetraphenylporphine tetrasulfonate complex in magnetic NiFe-layered double hydroxide. *Polyhedron* 2013;52:216–21. doi:10.1016/j.poly.2012.09.045.

- [99] Ahmed AAA, Talib ZA, Hussein MZ. Influence of sodium dodecyl sulfate concentration on the photocatalytic activity and dielectric properties of intercalated sodium dodecyl sulfate into Zn-Cd-Al layered double hydroxide. *Mater Res Bull* 2015;62:122–31. doi:10.1016/j.materresbull.2014.11.026.
- [100] Tronto J, Pinto FG, Da Costa LM, Leroux F, Dubois M, Valim JB. In situ oligomerization of 2-(thiophen-3-yl)acetate intercalated into Zn₂Al layered double hydroxide. *J Solid State Chem* 2015;221:391–7. doi:10.1016/j.jssc.2014.10.030.
- [101] Al-Ghoul M, El-Rassy H, Coradin T, Mokalled T. Reaction-diffusion based co-synthesis of stable ??- and ??-cobalt hydroxide in bio-organic gels. *J Cryst Growth* 2010;312:856–62. doi:10.1016/j.jcrysgr.2009.11.053.
- [102] Chess J, Alanko G, Tenne D a., Hanna CB, Punnoose A. Correlation between magnetism and electronic structure of Zn_{1-x}CoxO nanoparticles. *J Appl Phys* 2013;113:17C302. doi:10.1063/1.4794355.
- [103] Bonini MG, Radi R, Ferrer-Sueta G, Ferreira AMDC, Augusto O. Direct EPR detection of the carbonate radical anion produced from peroxynitrite and carbon dioxide. *J Biol Chem* 1999;274:10802–6. doi:10.1074/jbc.274.16.10802.
- [104] Chen S, Hoffman MZ. Effect of pH on the Reactivity of the Carbonate Radical in Aqueous Solution. *Radiat Res* 1975;62:18–27.
- [105] Shafirovich V, Dourandin A, Huang W, Geacintov NE. The Carbonate Radical Is a Site-selective Oxidizing Agent of Guanine in Double-stranded Oligonucleotides. *J Biol Chem* 2001;276:24621–6. doi:10.1074/jbc.M101131200.
- [106] Jiang PY, Katsumura Y, Ishigure K, Yoshida Y. Reduction potential of the nitrate radical in aqueous solution. *Inorg Chem* 1992;31:5135–6. doi:10.1021/ic00050a038.
- [107] Stanbury DM. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 1989;18:1637–753. doi:10.1063/1.555843.
- [108] Barin I, Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. 1^a. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH; 1977.
- [109] Kameda T, Yoshioka T, Watanabe K, Uchida M, Okuwaki A. Dehydrochlorination behavior of a chloride ion-intercalated hydrotalcite-like compound during thermal decomposition. *Appl Clay Sci* 2007;35:173–9. doi:10.1016/j.clay.2006.08.010.
- [110] Cunha VRR, de Souza RB, da Fonseca Martins AMCRP, Koh IHJ, Constantino VRL. Assessing the biocompatibility of layered double hydroxide by intramuscular implantation: histological and microcirculation evaluation. *Sci Rep* 2016;6:30547. doi:10.1038/srep30547.

- [111] Yong Z, Rodrigues E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Convers Manag* 2002;43:1865–76.
- [112] Khan AI, O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J Mater Chem* 2002;12:3191–8.
- [113] Cunha VRRV, Ferreira AM da CA, Constantino VRLV. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS PARA ARMAZENAMENTO E LIBERAÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE BIOLÓGICO E TERAPÊUTICO. *Quim Nov* 2010;33:159–71.
- [114] Drezdron M. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. *Inorg Chem* 1988;244:4628–32. doi:10.1021/ic00298a024.
- [115] Dimotakis ED, Pinnavaia TJ. New Route to Layered Double Hydroxides Intercalated by Organic Anions: Precursors to Polyoxometalate-Pillared Derivatives. *Inorg Chem Commun* 1990;29:2393–4.
- [116] Arias S, Eon JG, San Gil R a S, Licea YE, Palacio LA, Faro AC. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. *Dalton Trans* 2013;42:2084–93. doi:10.1039/c2dt31502e.
- [117] Crepaldi EL, Tronto J, Cardoso LP, Valim B. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids Surfaces A* 2002;211:103–14.
- [118] Kooli F, Chisem IC, Vucelic M, Jones W. Synthesis and Properties of Terephthalate and Benzoate Intercalates of Mg–Al Layered Double Hydroxides Possessing Varying Layer Charge. *Chem Mater* 1996;8:1969–77. doi:10.1021/cm960070y.
- [119] Cui W, Jiao Q, Zhao Y, Li X, Zhou M, Shen H. Preparation of Terephthalate-Intercalated Layered Double Hydroxides Using Mixed Hydroxides. *Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem* 2012;42:579–82. doi:10.1080/15533174.2011.613888.
- [120] Gao X, Lei L, Kang L, Wang Y, Lian Y, Jiang K. Synthesis, characterization and optical properties of a red organic–inorganic phosphor based on terephthalate intercalated Zn/Al/Eu layered double hydroxide. *J Alloys Compd* 2014;585:703–7. doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.168.
- [121] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides. *Inorg Chem* 1990;29:5201–7. doi:10.1021/ic00351a013.
- [122] Fu Z-Y, Wu X-T, Dai J-C, Hu S-M, Du W-X, Zhang H-H, et al. The Structure and Fluorescence Properties of Two Novel Mixed-Ligand Supramolecular Frameworks with Different Structural Motifs. *Eur J Inorg Chem* 2002;2730–5. doi:10.1002/1099-0682(200210)2002:10<2730::AID-EJIC2730>3.0.CO;2-G.

- [123] Katz MJ, Brown ZJ, Colón YJ, Siu PW, Scheidt K a, Snurr RQ, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chem Commun (Camb)* 2013;49:9449–51. doi:10.1039/c3cc46105j.
- [124] Manna SC, Okamoto K-I, Zangrando E, Chaudhuri NR. Stabilization of the 2D inclined interpenetrated net of {[Co(bpe)(tp)(H₂O)₂]_n} by replacement of lattice water molecules with appropriate solvent. *CrystEngComm* 2007;9:199–202. doi:10.1039/b617277f.
- [125] Moreira MA, Santos JC, Ferreira AFP, Loureiro JM, Ragon F, Horcajada P, et al. Effect of ethylbenzene in p-xylene selectivity of the porous titanium amino terephthalate MIL-125(Ti)-NH₂. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;158:229–34. doi:10.1016/j.micromeso.2012.03.039.
- [126] Zapala L, Kalemekiewicz J, Sitarz-Palczak E. Studies on equilibrium of anthranilic acid in aqueous solutions and in two-phase systems: Aromatic solvent-water. *Biophys Chem* 2009;140:91–8. doi:10.1016/j.bpc.2008.11.012.
- [127] Liang R, Shen L, Jing F, Wu W, Qin N, Lin R, et al. NH₂-mediated indium metal-organic framework as a novel visible-light-driven photocatalyst for reduction of the aqueous Cr(VI). *Appl Catal B Environ* 2015;162:245–51. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.049.
- [128] Arias-Pardilla J, Salavagione HJJ, Barbero C, Morallón E, Vázquez JLL. Study of the chemical copolymerization of 2-aminoterephthalic acid and aniline. *Eur Polym J* 2006;42:1521–32. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.02.003.
- [129] Molapo KM, Ndagili PM, Ajayi RF, Mbambisa G, Mailu SM, Njomo N, et al. Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:11859–75.
- [130] Karabacak M, Cinar M, Unal Z, Kurt M. FT-IR , UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation , vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. *J Mol Struct* 2010;982:22–7. doi:10.1016/j.molstruc.2010.07.033.
- [131] Sienkiewicz-Gromiuk J, Mazur L, Bartyzel A, Rzaczyńska Z. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Investigations of a Novel 2D Sodium(I) Coordination Polymer Based on 2-Aminoterephthalic Ligand. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2012;22:1325–31. doi:10.1007/s10904-012-9760-2.
- [132] Miyake A. The Infrared Spectrum of Polyethylene Terephthalate . I . The Effect of Crystallization *. *J Polym Sci* 1959;XXXVIII:479–95.
- [133] Mighani H, Kia N. Synthesis and characterization of new soluble polyamides from Acenaphthohydrazinomercaptotriazole diamine. *Polímeros* 2015;25:356–64. doi:10.1590/0104-1428.1912.
- [134] Gao Y, Li Y, An H, Feng Y, Feng W. Copolymers of aniline and 2-aminoterephthalic acid as a novel cathode material for hybrid

- supercapacitors. *RSC Adv* 2017;7:8762–70. doi:10.1039/C6RA27900G.
- [135] Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko EN, Holler P. The genesis of polyaniline nanotubes. *Polymer (Guildf)* 2006;47:8253–62. doi:10.1016/j.polymer.2006.10.007.
- [136] Huang J, Kaner RB. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J Am Chem Soc* 2004;126:851–5. doi:10.1021/ja0371754.
- [137] Dhand C, Das M, Sumana G, Srivastava AK, Pandey MK, Kim CG, et al. Preparation, characterization and application of polyaniline nanospheres to biosensing. *Nanoscale* 2010;2:747–54. doi:10.1039/b9nr00346k.
- [138] Kumar V, Patil V, Apte A, Harale N, Patil P, Kulkarni S. Ultrasensitive Gold Nanostar-Polyaniline Composite for Ammonia Gas Sensing. *Langmuir* 2015;31:13247–56. doi:10.1021/acs.langmuir.5b03018.
- [139] Yang J, Ding Y, Zhang J. Uniform rice-like nanostructured polyanilines with highly crystallinity prepared in dodecylbenzene sulfonic acid micelles. *Mater Chem Phys* 2008;112:322–4. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.05.026.
- [140] Sapurina I, Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polym Int* 2008;57:171–80. doi:10.1002/pi.
- [141] Sestrem RH, Ferreira DC, Landers R, Temperini MLA, do Nascimento GM. Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamine. *Eur Polym J* 2010;46:484–93. doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.12.007.
- [142] do Nascimento GM, Temperini MLA. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study. *Eur Polym J* 2008;44:3501–11. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.08.038.
- [143] Ciric-Marjanovic G, Trchova M, Stejskal J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 2007;38:1538–53. doi:10.1002/jrs.
- [144] Syed AA, Dinesan MK. Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta* 1991;38:815–37. doi:10.1016/0039-9140(91)80261-W.
- [145] Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira AMC, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synth Met* 2006;156:654–63. doi:10.1016/j.synthmet.2005.12.023.
- [146] Izumi CMS, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J Phys Chem B* 2005;109:22131–40. doi:10.1021/jp051630w.
- [147] Quillard S, Louarn G, Lefrant S. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. *Phys Rev B* 1994;50:496–508.

- [148] Nobrega MM, Silva CHB, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic study on the structural differences of thermally induced cross-linking segments in emeraldine salt and base forms of polyaniline. *J Phys Chem B* 2012;116:14191–200. doi:10.1021/jp309484e.
- [149] Furukawa Y, Ueda F, Hyodo Y, Harada I, Nakajima T, Kawagoe T. Vibrational spectra and structure of polyaniline. *Macromolecules* 1988;21:1297–305. doi:10.1021/ma00183a020.
- [150] Leroux F, Besse J-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chem Mater* 2001;13:3507–15. doi:10.1021/cm0110268.
- [151] Moujahid EM, Dubois M, Besse JP, Leroux F, Pascal B. Role of Atmospheric Oxygen for the Polymerization of Interleaved Aniline Sulfonic Acid in LDH. *Chem Mater* 2002;14:3799–807. doi:10.1021/cm0211094.
- [152] Moujahid EM, Dubois M, Besse J, Leroux F, Mate L, Uni V, et al. In Situ Polymerization of Aniline Sulfonic Acid Derivatives into LDH Interlamellar Space Probed by ESR and Electrochemical Studies. *Chem Mater* 2005;17:373–82.
- [153] Tian X, Wei M, Evans DG, Rao G, Yang H. Controlled polymerization of metanilic anion within the interlayer of NiAl layered double hydroxide. *Clays Clay Miner* 2006;54:418–25. doi:10.1346/CCMN.2006.0540402.
- [154] Jaymand M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. vol. 38. Elsevier Ltd; 2013. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.015.
- [155] Chan HSO, Ng SC, Sim WS, Tan KL, Tan BTG. Preparation and characterization of electrically conducting copolymers of aniline and anthranilic acid: evidence for self-doping by x-ray photoelectron spectroscopy. *Macromolecules* 1992;25:6029–34. doi:10.1021/ma00048a026.
- [156] Patra S, Munichandraiah N. Insoluble poly(anthranilic acid) confined in Nafion membrane by chemical and electrochemical polymerization of anthranilic acid. *Synth Met* 2005;150:285–90. doi:10.1016/j.synthmet.2005.03.001.
- [157] Do Nascimento GM, Constantino VRL, Landers R, Temperini MLA. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules* 2004;37:9373–85. doi:10.1021/ma049054.
- [158] Kerber SJ. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 1996;14:1314. doi:10.1116/1.579947.
- [159] Huang J, Virji S, Weiller BH, Kaner RB. Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *J Am Chem Soc* 2003;125:314–5. doi:10.1021/ja028371y.

- [160] Chaikittisilp W, Ariga K, Yamauchi Y. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications. *J Mater Chem A* 2013;1:14–9. doi:Doi 10.1039/C2ta00278g.
- [161] Lim S, Suh K, Kim Y, Yoon M, Park H, Dybtsev DN, et al. Porous carbon materials with a controllable surface area synthesized from metal–organic frameworks. *Chem Commun* 2012;48:7447. doi:10.1039/c2cc33439a.
- [162] Ryoo R, Joo SH. Nanostructured carbon materials synthesized from mesoporous silica crystals by replication. *Stud Surf Sci Catal* 2004:241–60.
- [163] Ryoo R, Joo SH, Kruk M, Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons. *Adv Mater* 2001;13:677–81. doi:10.1002/1521-4095(200105)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C.
- [164] Jun S, Sang Hoon Joo, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J Am Chem Soc* 2000;122:10712–3. doi:10.1021/ja002261e.
- [165] Jitianu M, Bălăsoiu M, Marchidan R, Zaharescu M, Crisan D, Craiu M. Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: Study of the resulting oxidic forms. *Int J Inorg Mater* 2000;2:287–300. doi:10.1016/S1466-6049(00)00019-2.
- [166] Puttaswamy NS, Kamath P V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: A thermogravimetric study. *J Mater Chem* 1997;7:1941–5.
- [167] Luo W, Dahn JR. Preparation of $\text{Co}_{1-z}\text{Al}_z(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_z$ Layered Double Hydroxides and $\text{Li}(\text{Co}_{1-z}\text{Al}_z)\text{O}_2$. *Chem Mater* 2009;119:56–62.
- [168] Theiss FL, Ayoko GA, Frost RL. Thermogravimetric analysis of selected layered double hydroxides. *J Therm Anal Calorim* 2013;112:649–57. doi:10.1007/s10973-012-2584-z.
- [169] Herrero M, Benito P, Labajos FM, Rives V. Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. *J Solid State Chem* 2007;180:873–84. doi:10.1016/j.jssc.2006.12.011.
- [170] Ummartyotin S, Sangngern S, Kaewvilai a., Koonsaeng N, Manuspiya H, Laobuthee a. Cobalt aluminate (CoAl_2O_4) derived from Co-Al-TEA complex and its dielectric behaviors. *J Sustain Energy Environ* 2013;1:31–37.
- [171] D'Ippolito V, Andreozzi GB, Bosi F, Halenius U. Blue spinel crystals in the MgAl_2O_4 - CoAl_2O_4 series: Part I. Flux growth and chemical characterization. *Am Mineral* 2012;97:1828–33. doi:10.2138/am.2012.4138.
- [172] Lijun F, Shi Y, Tian S, Wu Y, Ree T van. Nano Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. In: Michael SRS, Prabakaran SM, editors.

Nanotechnology Adv. Electrochemical Power Sources, Taylor & Francis Group, LLC; 2013, p. 156–61.

- [173] Xi X, Nie Z, Ma L, Li L, Xu X, Zuo T. Synthesis and characterization of ultrafine Co_2AlO_4 pigment by freeze-drying. *Powder Technol* 2012;226:114–6. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.029>.
- [174] Zayat M, Levy D. Blue CoAl_2O_4 Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods. *Chem Mater* 2000;12:2763–9. doi:10.1021/cm001061z.
- [175] Zhang S, Zhang Y, Jiang W, Liu X, Xu S, Huo R, et al. $\text{Co}@N\text{-CNTs}$ derived from triple-role CoAl -layered double hydroxide as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Carbon N Y* 2016;107:162–70. doi:10.1016/j.carbon.2016.05.056.
- [176] Lee GY, Ryu KH, Kim HG, Kim YY. The Preparation of Blue CoAl_2O_4 Powders by the Malonate Method : The Effect of the Amount of Malonic Acid Used , the Formation Pathway of CoAl_2O_4 Crystallites and the Characteristics of the Prepared Powders. *Korean Chem Soc* 2009;30:0–4.
- [177] Busca G. Infrared Spectroscopy in Oxidation Catalysis. In: Duprez D, Cavani F, editors. *Handb. Adv. Methods Process. Oxid. Catal. From Lab. to Ind.* 1^a, Londres: Imperial College Press; 2014, p. 447–85.
- [178] Stimpfling T, Leroux F. Carbon composites and replicas from intercalated layered double hydroxides. *Appl Clay Sci* 2010;50:367–75. doi:10.1016/j.clay.2010.08.030.
- [179] Matthews MJ, Dresselhaus MS, Endo M, Sasabe Y, Takahashi T, Takahashi T. Characterization of polyparaphenylene (PPP)-based carbons. *J Mater Res* 1997;2:3303–11. doi:10.1557/JMR.1997.0058.
- [180] Reshetenko T V., Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Pushkarev V V., Cherepanova S V., Chuvilin AL, et al. Catalytic filamentous carbon: Structural and textural properties. *Carbon N Y* 2003;41:1605–15. doi:10.1016/S0008-6223(03)00115-5.
- [181] Ferrari AC. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* 2007;143:47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [182] Ferrari AC, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 2004;362:2477–512. doi:10.1098/rsta.2004.1452.
- [183] Ferrari a., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61:14095–107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [184] Chu PK, Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Mater Chem Phys* 2006;96:253–77.

doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.

- [185] Stimpfling T, Leroux F, Hintze-Bruening H. Organo-modified layered double hydroxide in coating formulation to protect AA2024 from corrosion. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2014;458:147–54. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.01.042.
- [186] Prevot V, Geraud E, Stimpfling T, Ghanbajac J, Leroux F. Hierarchically structured carbon replica of hybrid layered double hydroxide. *New J Chem* 2011;35:169–77. doi:10.1039/c0nj00630k.
- [187] Moore WJ. *Físico-Química*. 4ª Edição. São Paulo: Blucher; 1976.
- [188] Agrawal JP. *High Energy Material*. 2010.
- [189] Izumi CMS. *CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA POLIANILINA EM DIFERENTES AMBIENTES QUÍMICOS*. Universidade de São Paulo, 2006.
- [190] Narkiewicz U, Podsiadły M. Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2010;256:5249–53. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.112.
- [191] Hrapovic S, Majid E, Liu Y, Male K, Luong JHT. Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds. *Anal Chem* 2006;78:5504–12. doi:10.1021/ac060435q.
- [192] Wildgoose GG, Banks CE, Compton RG. Metal nanoparticles and related materials supported on Carbon nanotubes: Methods and applications. *Small* 2006;2:182–93. doi:10.1002/smll.200500324.
- [193] Kamat P V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *J Phys Chem Lett* 2010;1:520–7. doi:10.1021/jz900265j.
- [194] Jiles D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. 1ª. New Delhi: Chapman and Hall; 1991.
- [195] Koseoglu Y, Kurtulus F, Kockar H, Guler H, Karaagac O, Kazan S, et al. v. *J Supercond Nov Magn* 2012;25:2783–7. doi:10.1007/s10948-011-1265-7.
- [196] Salavati-Niasari M, Davar F. Synthesis of cobalt and cobalt oxide nanoparticles and their magnetic properties. *Int J Nanosci* 2009;8:273–6. doi:10.1142/S0219581X09006195.
- [197] Tomou A, Gournis D, Panagiotopoulos I, Huang Y, Hadjipanayis GC, Kooi BJ. Weak ferromagnetism and exchange biasing in cobalt oxide nanoparticle systems. *J Appl Phys* 2006;99:1–6. doi:10.1063/1.2207809.
- [198] Taghizadeh F. Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Opt Photonics J* 2016;6:62–8. doi:10.1016/j.spmi.2013.09.023.

- [199] Grass RN, Stark WJ. Gas phase synthesis of fcc-cobalt nanoparticles. *J Mater Chem* 2006;16:1825–30. doi:10.1039/b601013j.
- [200] Mwenesongole E. A raman and XRD study of the crystal chemistry of cobalt blue. University of Pretoria, 2008.
- [201] Ni Z, Wang Y, Yu T, Shen Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res* 2008;1:273–91. doi:10.1007/s12274-008-8036-1.
- [202] Kumar RVK. Ellingham Diagrams. Univ Cambridge 2006.
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php (accessed December 5, 2016).

Apêndice A

Figura 1A: Espectros Raman das pirólises feitas em balança Shimadzu (laser de excitação 632,8 nm).

Anexo A

O material de $\text{Ni}_2\text{Al-ATA}$ foi preparado pela Doutoranda Caroline Matos, no Laboratório de Sólidos Lamelares. Os espectros Raman foram obtidos pelo Dr. Marcelo Nobrega do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM.)

Figura 1B: Espectros Raman dos HDLs $\text{Co}_2\text{Al-ATA}$ e $\text{Ni}_2\text{Al-ATA}$ (laser de excitação 632,8 nm).

Súmula Curricular

I. Dados Pessoais

Nome: Rafael dos Santos Macedo.

Nascido em Rio Grande/RS em 08 de março de 1988.

II. Formação Superior

Graduação em Química Ambiental

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto/SP

Ano de conclusão: 2009

Mestrado em Química

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto/SP

Ano de conclusão: 2012

Doutorado em Química

Instituto de Química (IQ)

Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.

Ano previsto para conclusão: 2017

III. Publicações

Artigos publicados

“Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: Preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption”,
Pinto, M. C. E., Gonçalves, R. G. L., Santos, R. M. M., Araújo, E. A., Perotti, G.

F., Macedo, R. S., Bizeto, M. A., Constantino, V. R. L., Pinto, F. G., Tronto, J., *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 225, p.342-354 (2016).

Artigos em fase de redação e submissão

“Evaluation of MCM-41, SBA-15 and SBA-16 Mesoporous Silicas as Ciprofloxacin Carriers”, Oliveira, V. V., Macedo, R. S., Constantino, Vera R. L., Bizeto, M. A., *submetido*.

“Preparation, photophysical and stability of fluorescent hybrid pigments based on flavylum salt and fibrous clays”, Silva, G. T. M., Silva, C. P., Macedo, R. S., Quina, F. H., *em preparação*.

“Carbonate Radical in Cobalt-Aluminum LDH”, Macedo, R. S., Ferreira, A. M. C., Constantino, V. R. L., *em preparação*.

“Nanohybrid materials based on Polyaminotereftalate interleaved on Cobalt-Aluminum LDH”, Macedo, R. S., Rebaza, A. V. G., Texeira-Neto, E. , Ferreira, A. M. C., Petrilli, H. M., Caldas, M. J., Constantino, V. R. L., *em preparação*.

“Carbon nanocomposites of polyaminotereftalate interleaved on Cobalt-Aluminum LDH”, Macedo, R. S., Texeira-Neto, E., Domingos, dos Santos, A. D., Vendruscolo, V., Mattos, C. S., Constantino, V. R. L., *artigo em preparação*.

IV. Trabalhos Apresentados em Congressos (2012-2016)

“ANÁLISE TÉRMICA: Caracterização das Frações Presentes na Argila Bentonita Comercial” no VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, Brasil.

“Hidróxidos duplos lamelares de cobalto e alumínio: influência de parâmetros de síntese na estrutura dos materiais” na 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Natal, Brasil.

“Reactivity of cobalt-Aluminum Layered double Hydroxide: Oxidation process of a confined Aniline Derivate” no V International Workshop on Layered Materials, 2014, Mulhouse, França.

“Estudo da Decomposição Térmica de Materiais Híbridos à Base de Hidróxidos Duplos Lamelares de Cobalto-Alumínio Intercalados com Tereftalato e 2-Aminotereftalato” no IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2014, Serra Negra, Brasil.

“Reactivity of Cobalt-Aluminum Layered Double Hydroxide” no USP Nanotech Conference, 2014, São Paulo, Brasil.

V. Cursos de Curta Duração

“Tópicos de Análise Térmica”, oferecido pela empresa NETZSCH em 2013, com duração de 20 horas.

“Adsorções em Superfícies e Aplicações em Catálise”, oferecido durante a 37^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, com duração de 8 horas.

VI. Outros

Monitor do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) da Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo, nas seguintes disciplinas de graduação: QFL2143 - Química dos Elementos e QFL 2453 – Físico-Química Experimental.