



SÍNTESE DE MOLIBDATO DE COBALTO VIA MÉTODOS HIDROTHERMAL E SONOQUÍMICO, E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E DE VIBRAÇÃO ÓTICA

Naira Francisca Gomes Tavares
Universidade Federal do Amazonas
naitavavares55@gmail.com

Paulo Rogério da Costa Couceiro
Universidade Federal do Amazonas
couceiro35@gmail.com

RESUMO

Diversos materiais são obtidos por diferentes métodos de síntese, mas a maioria desses métodos exigem condições muito drásticas, que envolvem principalmente liberação de substâncias não adequadas do processo. A sonoquímica, que utiliza como princípio a introdução de irradiação ultrassônica em processos químicos, permite condições que não seriam facilmente alcançadas em outros métodos convencionais, como altas temperaturas e pressões, e isto de forma mais amena. Em virtude das altas taxas de reação, rendimentos melhorados, e produtos obtidos com padrão uniforme, a sonoquímica tem se destacado em relação aos demais métodos e atraído muitos pesquisadores para a área. No presente trabalho, o molibdato de cobalto foi sintetizado pelo método da sonoquímica em banho ultrassônico e no sonicador de ponteira. As caracterizações do material foram realizadas por técnicas analíticas bem como a confirmação da formação do mesmo. As amostras ficarão disponíveis para aplicação em supercapacitores.

Palavras-Chave: sonoquímica; CoMoO_4 ; ultrassom.

1. INTRODUÇÃO

O molibdato de cobalto (CoMoO_4), por exemplo é um composto da classe dos molibdatos que atua como catalisador a fim de oxidar compostos orgânicos (SEBENIK et al., 2000).

O CoMoO_4 vem sendo amplamente estudado por suas propriedades catalíticas, seletividade oxidativa e armazenamento de energia, de tal forma proporcionadas pela sua excelente característica eletroquímica (WANG et al., 2022; HARICHANDRAN et al., 2021).

Um método utilizado na síntese de materiais é a sonoquímica, cujo método tem como finalidade o estudo da influência ondas ultrassônicas nas reações químicas (SHANTHI e PALANIVELU, 2015). Os materiais, em particular os cristalinos, podem ser obtidos por meio de dois tipos de processos de sonicação (tipo banho e tipo sonda). Ambas as técnicas têm por princípio, o fenômeno físico-químico da cavitação (SHARMA et al., 2022; SINGH et al., 2013). O fenômeno consiste na inserção de um campo acústico em meio líquido. As ondas ultrassônicas inseridas no meio aquoso durante a reação geram bolhas de vácuo, posteriormente as bolhas crescem e sofrem um colapso



implosivo (ALI et al., 2014; GONG e HART, 1998).

O mecanismo de cavitação que rege o estudo da sonoquímica intensifica e acelera reações químicas, como catálises e sínteses. O método de síntese sonoquímica aumenta as taxas de reação, reduz o desperdício de energia, aumenta os rendimentos nas reações, reduz o tempo de reação, é de fácil operação, além de produção de espécies químicas sem produzir agentes nocivos, o que o torna um processo adequado a química verde (YASUDA, 2021; TAN et al., 2023).

2. OBJETIVO GERAL

Síntese de CoMoO_4 (Molibdato de Cobalto) por método da sonoquímica; realizar caracterização física e química e avaliar as possíveis aplicações do material.

3. METODOLOGIA

A síntese ocorreu pelo método sonoquímico adaptado de Veerasubramani e colaboradores (2014), que consistiu na preparação de duas soluções, sendo a primeira, uma solução à 1 mol L^{-1} de molibdato de sódio em água destilada e a segunda, uma solução à 1 mol L^{-1} de cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em metanol, ambas soluções foram agitadas até dissolução dos respectivos sais. A solução de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em metanol foi exposta a radiação ultrassônica utilizando um sonicador tipo banho. Nesta solução, foi adicionada gota a gota a solução de molibdato de sódio. A reação ocorreu durante 90 minutos. Ao fim da reação obteve-se um precipitado de cor violeta de aparência pastosa. Posteriormente, o precipitado foi lavado várias vezes com água destilada até apresentar cor rosa intensa, e em seguida, foi lavado com etanol até apresentar cor rosa suave. Após a lavagem, o material foi secado em estufa à 100°C por 3 horas, em seguida o material foi calcinado à 500°C por 3 horas, macerado e denominado MC01PM. Repetiu-se o processo usando sonicador de ponteira (tipo sonda), configurado com pulso: 10; tempo: 15 min; temperatura: 80°C e amplitude: 30 %. O tempo total da síntese foi de 90 minutos, o material foi lavado com água destilada e etanol, posteriormente seco a 60°C durante 12 h e calcinado a 400°C por 2 horas em mufla do. O material resultante foi denominado MC02PM.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

foi observado que as amostras apresentaram mudança de cor (de roxo para cinza esverdeado). Essa mudança pode estar associada, de acordo com COSTA e colaboradores (2020), à transição de fase polimórfica do CoMoO_4 , sendo a fase beta ($\beta\text{-CoMoO}_4$) de cor roxa e a fase alfa ($\alpha\text{-CoMoO}_4$) de cor cinza esverdeada devido a exposição em temperatura superior a 400°C (termocromismo).

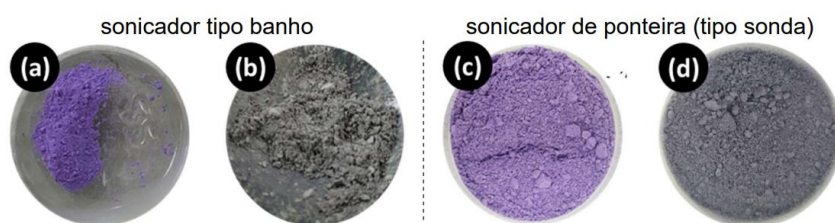


Figura 1. Amostra MC01PM: (a) seca a 100°C por 3 horas e (b) calcinada a 500°C por 3 horas. Amostra MC02PM: (c) seca a 60°C por 12 horas e (d) Calcinada a 400°C por 2 horas.

O perfil de DRX é apresentado. As reflexões observadas em 23,48, 27,38, 28,52, 32,27, 33,90, 36,82, 38,95, 40,41, 43,66, 47,57, 52,29, 53,58 e $54,57^\circ$ estão em consonância com a literatura. Para ilustrar a célula unitária da fase cristalina $\beta\text{-CoMoO}_4$ esperada para a amostra é mostrada na Figura 2. A amostra MC02PM apresentou padrão de DRX muito semelhante ao da amostra MC01PM, o que



pode se afirmar que se trata da fase cristalina β -CoMoO₄.

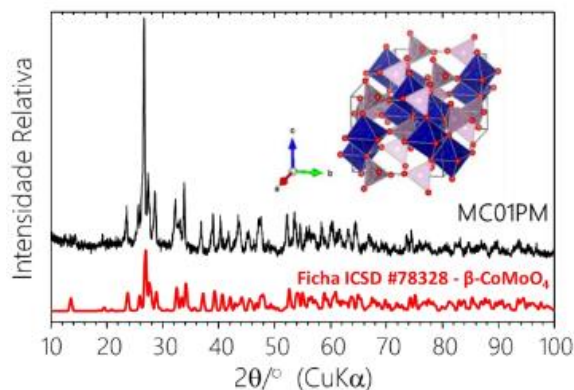


Figura 2. Perfil gráfico de DRX da amostra MC01PM.

Os espectros vibracionais de infravermelho no intervalo de 4.000 a 400 cm⁻¹ das amostras MC01PM MC02PM são apresentados na Figura 3. As bandas vibracionais típicas do cristal de CoMoO₄ foram evidenciadas em 950, 850, 620 e 425 cm⁻¹ para os modos vibracionais Mo-O-Mo, Mo-O,Co-O-Mo e Mo-O, respectivamente.

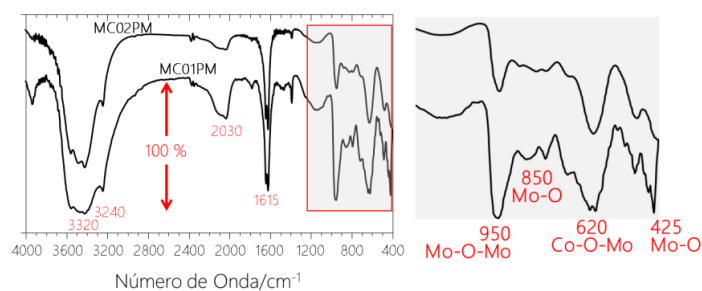


Figura 3. Espectros de absorção de infravermelho das MC01PM e MC02PM.

As micrografias de MEV das amostras são apresentadas. As imagens apresentam aspecto de aglomerados dispersos e não homogêneos de tamanhos aparente menores que 1 μ m (resolução instrumental), tais nanoestruturas de acordo com Veerasubramani e seus colaboradores (2014) são similares as de molibdato de cobalto, CoMoO₄.

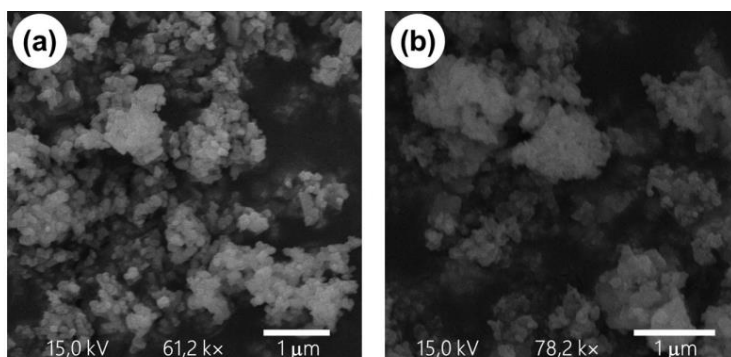


Figura 4. Micrografias eletrônica de varredura em baixa amplitude (1 μ m) das amostras (a) MC01PM e (b) MC02PM.



5. CONCLUSÕES

A grande diferença de rendimento entre os métodos de síntese, 30,2 % para o primeiro método ultrassom tipo banho e 73,9 % para o segundo método com ultrassom tipo sonda, que pode ser atribuída aos ajustes de tempo e temperatura. A caracterização das amostras por DRX evidenciou a formação da fase β -CoMoO₄, a qual se mostrou condizente com a análise de absorção de infravermelho referentes aos modos vibracionais característicos do molibdato de cobalto. A análise termogravimétrica revelou uma alta estabilidade térmica do material, que sugere apenas a conversão da fase β -CoMoO₄ para a α -CoMoO₄. As imagens MEV sugere que os materiais têm morfologia tipicamente de nanoestruturas.

Não foi possível realizar o estudo e aplicação eletroquímica do material.

REFERÊNCIAS

- ALI, F.; REINERT, L.; LEVÊQUE, J.-M.; DUCLAUX, L.; MULLER, F.; SAEED, S. SHAH, S. S.; Effect of sonication conditions: Solvent, time, temperature, and reactor type on the preparation of micron sized vermiculite particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 21, P. 1002-1009, 2014.
- COSTA, R. K. S.; TELES, S. C.; SIQUEIRA, K. P. F. The relationship between crystal structures and thermochromism in CoMoO₄. *Chemical Papers*, v. 75, p. 237-248, 2021.
- GONG, C.; HART, D. P. Ultrasounds induced cavitation and sonochemical yields. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 104, p. 2675-2682, 1998.
- HARICHANDRAN, G.; RADHA, S.; YESURAJ, J.; B. MUTHURAMAN, B. Synthesis and characterization of cobalt molybdate dihydrate nanorods arrays for supercapacitor electrode application. *Applied Physics A*, v. 127, p. 627, 2021.
- SEBENIK, R. F.; BURKIN, A. R.; DORFLER, R. R.; LAFERTY, J. M.; LEICHTFRIED, G.; MEYER-GRÜNOW, H.; MITCHELL, P. C. H.; SHANTHI. B.; PALANIVELU. K. Conversion of carbon dioxide to resorcylic acid under ultrasonication by Kolbe - Schmitt reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 27, p. 268-276, 2015.
- SHARMA, C.; NAIK, P.; RAVAL, A.; RAMANAN, L.; DESAI, M. A.; PARIKH, J. K.; PATEL, S. R. Energy dissipation study of ultrasound bath to identify suitable zone for better performance of the bath. *Materials Today: Proceedings*, v. 57, p. 2412-2416, 2022.
- SINGH, B. S.; LOBO, H. R.; PINJARI, D. V.; JARAG, K. J.; PANDIT, A. B.; SHANKARLING, G. S. Ultrasound and deep eutectic solvent (DES): A novel blend of techniques for rapid and energy efficient synthesis of oxazols. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, p. 287-293, 2013.
- TAN, C.; ZHU, Y.; AHARI, H.; JAFARI, S. M.; SUN, B.; WANG, J. Sonochemistry: An emerging approach to fabricate biopolymer cross-linked emulsions for the delivery of bioactive compounds. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 311, p. 102825, 2023.
- VEERASUBRAMANI, G. K.; KRISHNAMOORTHY, K.; RADHAKRISHNAM, S.; KIM, N.-J.; KIM, S. J. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of CoMoO₄ nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 5186-5193, 2014.
- WANG, P.; WANG, Y.; YUAN, C.; CHEN, B.; ZHANG, T.; LI, B.; OUYANG, Q. Nonlinear absorption, refraction and optical limiting properties of cobalt molybdate microcrystals. *Optical Materials*, v. 124, p. 111972, 2022.
- YASUDA, K. Sonochemical green technology using active bubbles: Degradation of organic substances in water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 27, p. 100411, 2021.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas pela estrutura, bem como ao Departamento de Química.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas pelo incentivo financeiro ao longo de um ano de projeto.

Ao meu querido orientador Paulo Rogério da Costa Couceiro por toda paciência e orientação assim como ao Laboratório de Pesquisa e Pós-graduação em Físico-Química.