



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



KATHARINNE SABRINA NASCIMENTO TEIXEIRA

**NANOMATERIAL HÍBRIDO FUNCIONAL CONSTITUÍDO PELO ANÁLOGO DE
AZUL DA PRÚSSIA DE COBALTO E ÓXIDO DE ZINCO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TERESINA

2016

KATHARINNE SABRINA NASCIMENTO TEIXEIRA

**NANOMATERIAL HÍBRIDO FUNCIONAL CONSTITUÍDO PELO ANÁLOGO DE
AZUL DA PRÚSSIA DE COBALTO E ÓXIDO DE ZINCO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química – Área: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva

TERESINA-PI

2016

FICHA CATALOGRÁFICA Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

T766n Teixeira, Katharinne Sabrina Nascimento.

Nanomaterial híbrido funcional constituído pelo análogo de azul da Prússia de cobalto e óxido de zinco: síntese, caracterização e propriedades supramoleculares / Katharinne Sabrina Nascimento Teixeira. - Teresina, 2016.

98f. il. color

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Welter Catanhêde da Silva.

1. Química Inorgânica - Compostos Metálicos. 2. Campos de Coordenação. I. Título

CDD 546.3

KATHARINNE SABRINA NASCIMENTO TEIXEIRA

**NANOMATERIAL HÍBRIDO FUNCIONAL CONSTITUÍDO PELO
ANÁLOGO DE AZUL DA PRÚSSIA DE COBALTO E ÓXIDO DE ZINCO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES**

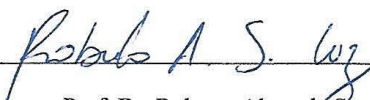
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovada em: 27/05/16

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva
Universidade Federal do Piauí
(Orientador e Presidente)



Prof. Dr. Roberto Alves de Sousa Luz
Universidade Estadual do Piauí
(Membro Externo)



Profa. Dra. Selma Elaine Mazzeto
Universidade Federal do Ceará
(Membro Externo)

Agradecimentos

- ✓ Primeiramente à Deus, por ter feito meu caminho e proporcionado tantas experiências com pessoas maravilhosas na minha vida
- ✓ Maria por ter passado na frente de todos os obstáculos.
- ✓ Ao meu pai João Sabino e minha mãe Vera Lúcia, que sempre acreditaram em mim e apostaram no meu crescimento profissional. Obrigada por todo amor e pelos ensinamentos que me proporcionaram, pois estão revelados na pessoa que me tornei. Muito obrigada!
- ✓ Ao Roniel, pois foi mais que meu namorado, foi companheiro e amigo. Obrigada por tudo, pelas conversas compartilhadas sobre nossos projetos profissionais. Nós crescemos na formação acadêmica juntos, e vamos lá, ainda não terminou. Obrigada!
- ✓ Ao meu querido orientador Prof. Dr. Welter Cantanhêde, pois mesmo sem me conhecer acreditou no meu potencial e confiou em mim, abrindo as portas do seu laboratório, do seu tempo para me ajudar no desenvolvimento e aprendizado. Obrigada por ser tão paciente, tão amigo e nosso pai científico. E ainda consegue ser muito mais que isso. Sempre tenta de alguma forma ajudar seus alunos. Obrigada professor Welter, não teria chegado até aqui se não fosse por você.
- ✓ Aos meus irmãos Kelson, Fabiana, Krizya e em especial a Krizyanne, pois é a nossa caçula que me acompanhou diretamente nessa jornada. Muito obrigada pelo carinho, o amor que temos uns pelos outros. Aos meus sobrinhos João Sabino, Kaleb e Dafne por me fazerem tão feliz. Não poderia esquecer dos meus primos (ou melhor PRIMAS) e tios que acreditaram sempre em mim e torceram por minhas conquistas.
- ✓ Aos meus cunhados Dagoberto, Vinicius e Fernando pela força.
- ✓ Aos meus sobrinhos João Victor, João Sabino, Kaleb e Dafne por me fazerem tão feliz.
- ✓ Não poderia esquecer dos meus primos (ou melhor PRIMAS) e tios que acreditaram sempre em mim e torceram por minhas conquistas.
- ✓ Agradeço aos meus amigos. O que somos sem eles? Eles foram muito importantes para minha formação profissional e pessoal. A minha família LAS eu só tenho a agradecer por terem sido compreensivos, terem me acolhido e por termos essa convivência de grupo que é de extrema importância. Desculpem as chatices, elas fazem parte. Obrigada meus queridos atuais do LAS (Samuel, Thayllan, Tayna, Aurileide, Lia, Lizia, Caio, Elizio, Nielson e Wallonilson) e aos que fizeram parte e de alguma forma participaram e me ajudaram no trabalho (Anna Thaise, Lourdes Cristina e Luciano). Não poderia esquecer dos agragados do LAS, obrigada Micael e Thomas.

- ✓ Aos meus professores e amigos do Instituto Federal do Piauí (IFPI) que acreditaram e torceram por mim, por terem contribuído em minha formação.
- ✓ Ao pessoal do LBM e do LIMAV da UFPI pela disponibilidade.
- ✓ Ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT- UFC), na pessoa da prof^a. Dr^a Selma, por ter me acolhido no seu laboratório para o desenvolvimento do meu trabalho e pela disponibilidade em participar da banca de defesa.
- ✓ Ao Laboratory of Chemical Technologies (Itália), pela realização das análises de MET e UV-vis por reflectância difusa.
- ✓ Aos meus amigos da turma de Mestrado 2014.1 pelas amizades, companheirismo e incentivos que depositamos uns nos outros.
- ✓ À família EJC pela compreensão e amizades. Uma família que só me faz crescer.
- ✓ Aos meus amigos Neyrilane e Gilvan que me acompanharam e nunca deixaram de fazer parte da minha vida, amizade de graduação que perdurou e continuará.
- ✓ Ao Laboratório de Engenharia dos materiais (PPGEM-IFPI).
- ✓ À coordenação da pós-graduação em Química, na pessoa da prof^a. Dr^a. Carla Verônica.
- ✓ Aos profs. Drs. Roberto Luz, Bartolomeu pelas contribuições dadas no exame de qualificação
- ✓ Agradeço aos profissionais da limpeza que nos ajudaram na organização do laboratório, Leo e José Wilson.
- ✓ À CAPES pelo apoio financeiro
- ✓ A todos que contribuíram de alguma forma, muito obrigada!

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

-Albert Einstein

Resumo

Nanomateriais híbridos funcionais podem ser desenvolvidos utilizando a abordagem de química supramolecular visando diversas aplicações. Neste aspecto, o objetivo deste trabalho foi a síntese via coprecipitação de um nanomaterial híbrido composto por análogo de azul da Prússia de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs), calcinadas a 300 °C. Na caracterização estrutural do material foram empregados difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET). Na análise de DRX (de 10 a 80 graus) picos característicos da fase hexagonal ZnO (JCPDS: 01-036-1451), e estrutura cúbica de face centrada (cfc) de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (JCPDS: 77-1161) foram observadas para o nanomaterial híbrido com elevada cristalinidade. De acordo com os resultados de MET, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ apresenta uma estrutura organizacional polidispersa formada por nanocubos com comprimento médio de aresta igual a 118 nm e, após a funcionalização, com aglomerados de nanobastões de ZnO exibindo comprimento médio da aresta igual a 92 nm, provavelmente devido ao contato supramolecular evitando processo de nucleação. Espectros eletrônicos na região UV-vis com reflectância difusa para nanohíbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ exibiu o perfil de seus constituintes ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO) com gap de 3,03 eV ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) e 3,13 eV ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$). A espectroscopia Raman proporcionou verificar a formação dos materiais isolados ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO), bem como a formação do nanohíbrido. O estudo de fotoluminescência (FL) do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ mostrou emissão com deslocamento para o azul na região UV e na região do visível, devido os defeitos presentes na estrutura foi confirmado o aumento da energia do *gap*. O voltamograma de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ apresentou cinco processos electroquímicos, dois pares redox com conversões de $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,46$ V) e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ($E_{1/2} = 0,65$ V), não sendo observado o último processo no voltamograma $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ sozinho, e um processo irreversível -0,74 V característica da espécie de $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$. Para o estudo de transporte de elétrons de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, a intensidade das correntes de pico exibiu uma função linear da velocidade de varredura, indicando que os processos electroquímicos são controlados por processos de difusão e de adsorção. Todos estes resultados sugerem a formação do nano-híbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, forte candidato para a aplicação em biosensores.

Palavras-chave: Nanomaterial híbrido. Análogo de azul da Prússia de cobalto. Nanopartículas de óxido de zinco. Química supramolecular.

Abstract

Functional hybrids nanomaterials can be developed using the approach of supramolecular chemistry aiming various applications. In this regard, the objective of this work was the synthesis via coprecipitation of a nano-hybrid material composed by cobalt Prussian blue analogue ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) and zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) calcined at 300 °C. In the structural characterization of the material were employed X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy and transmission (SEM and TEM). In XRD analysis (from 10 to 80 degrees) characteristic peaks of the ZnO hexagonal phase (JCPDS: 01-036-1451), and *cubic face centered* (cfc) lattice for $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (JCPDS: 77-1161) were observed for nano-hybrid material with high crystallinity. According to the TEM results, the $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ presented a polydisperse organizational structure formed by nanocubes with average length of edge equal to 118 nm and, after functionalization, with agglomerates of ZnO nanrods exhibited average length of the edge equal to 92 nm, probably due the supramolecular contact avoiding nucleation process. Electronic spectra in the UV-vis region with diffuse reflectance for $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ nano-hybrid exhibited the profile of their $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and ZnO constituents with band gap of 3.03 ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) and 3.13 eV ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$). In spectroscopy Raman afforded the formation of isolated nanomaterial as well as the formation of nano-hybrid. The study of photoluminescence (PL) to $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ showed emission in blue shift in UV region and in the visible region due to defects present in the structure was confirming by increase of energy gap. The voltammogram of $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ presented five electrochemical processes, two redox pairs to conversions $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ ($E_{1/2} = 0.46$ V) and $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ($E_{1/2} = 0.65$ V), was not observed in the voltammogram $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ alone, and an irreversible process at -0.74 V characteristic of the $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ species. For electron transport study of $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, the intensity of the peak currents showed a linear function with the scan rate indicating that electrochemical processes are controlled by diffusion and adsorption processes. All these results suggest the formation of $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ nano-hybrid, strong candidate for biosensors application.

Keywords: Hybrid nanomaterial. Cobalt Prussian blue analogue. Zinc oxide nanoparticles. Supramolecular chemistry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação do diagrama de bandas de energia dos isolantes, semicondutores e condutores.....20
- Figura 2 - Representação do retículo cristalino de um semicondutor intrínseco. Movimento de um elétron para a vacância de: (a) B para A; (b) C para B e (c) Vacância no átomo C.....21
- Figura 3 - Representação da célula cristalina do ZnO, (a) Sal de rocha; (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita.....23
- Figura 4 - Representação da célula unitária do azul da Prússia.....25
- Figura 5 - Representação da célula unitária do análogo de azul da Prússia.....26
- Figura 6 - Representação da célula unitária do análogo de azul da Prússia de cobalto.....27
- Figura 7 - Esquema representativo das propriedades do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, ZnO e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$28
- Figura 8 - Representação esquemática da síntese de precipitação do ZnO NPs.....35
- Figura 9 - Representação esquemática da preparação do complexo de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$36
- Figura 10 - Representação esquemática para preparação do nanomaterial híbrido ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$).....37
- Figura 11 - Representação das transições eletrônicas ocorridas na espectroscopia de absorção.....41
- Figura 12 - Transições Raman representando os espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.....44
- Figura 13 - Representação das transições eletrônicas ocorridas na espectroscopia de fotoluminescência.....45
- Figura 14 - Representação da célula eletroquímica composta de três eletrodos. Eletrodo de trabalho (carbono vítreo, CV), Eletrodo de referência (eletrodo de calomelano

saturado, ECS) e contra eletrodo (eletrodo de platina, Pt).....	47
Figura 15 - Padrões cristalográficos (a) JCPDS $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e (b) JCPDS ZnO; Difratoograma (c) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$	51
Figura 16 - Imagens de nanopartículas de ZnO: MEV (a e b) e EDS (c).....	52
Figura 17 - Imagens de MEV (a e b) e imagem de EDS (c) de nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	53
Figura 18 - Imagens de MEV (a e b) e imagem de EDS (c) de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$	54
Figura 19 - Imagens de microscopia de transmissão para nanobastões de ZnO com escalas de (a) 100 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm.....	55
Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (a) 500 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm, em diferentes ampliações.....	56
Figura 21 - Histograma da distribuição do comprimento da aresta das partículas para nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e a imagem de MET correspondente.....	57
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (a) 200 nm e (b) 200 nm em diferentes ampliação da imagem.....	58
Figura 23 - Histograma da distribuição do tamanho do comprimento da aresta das partículas para nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ do material híbrido. Destaque: imagem de MET correspondente.....	59
Figura 24 - Espectros eletrônicos na região do UV-vis para soluções aquosas do: (a) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ($3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (b) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$).....	60
Figura 25 - Espectros eletrônicos na região do UV-vis para as suspensões do (a) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), (b) ZnO ($9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e (c) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).....	61

- Figura 26 - Efeito Tyndall para as suspensões coloidais (a) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$; (b) ZnO; (c) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ e (d) água.....62
- Figura 27 - Espectros da reflectância difusa de ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ na região do UV-vis.....63
- Figura 28 - Espectros eletrônicos na região do UV-vis e (b) plot do $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ de acordo com o espectro (a) para as suspensões do (a) ZnO ($9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e (b) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).....64
- Figura 29 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ em pastilhas de KBr (1% de cada amostra).....65
- Figura 30 - Espectros Raman para ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{ZnO}/\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$67
- Figura 31 - Espectros de emissão (PL) do ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ dispersas em água com uma energia de excitação de 300 nm.....68
- Figura 32 - Voltamogramas cíclicos para ZnO em eletrólito de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (preto) e em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ puro (vermelho). Dados: $T = 25^\circ \text{ C}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}70
- Figura 33 - Voltamogramas cíclicos do análogo de azul da Prússia de cobalto em $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl em diferentes velocidades de varredura, $T = 25^\circ \text{ C}$71
- Figura 34 - Voltamogramas cíclicos para (a) PBA e (b) PBA-CD em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura. Em destaque: dependência das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) em função de v72
- Figura 35 - Correlação linear entre: (a) I_{pa} e I_{pc} versus v , (b) I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{pa}$ versus $\log v$ para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$73

Figura 36 - Voltamogramas cíclicos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ na faixa -1,0 a 1,0 V (a) e (b) com dependência dos potenciais, obtido a 50 mVs^{-1} em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$	75
Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ em faixa de 0 a 1,0 V. Dados: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl em diferentes velocidades de varredura, $T = 25^\circ \text{C}$	77
Figura 38 - Correlação linear dos voltamogramas cíclicos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ para E_{pa1} e E_{pc1} : (a) I_{pa} e I_{pc} versus v , (b) I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{pa}$ versus $\log v$	78
Figura 39 - Correlação linear do voltamograma cíclico do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ para E_{pa2} e E_{pc2} : (a) I_{pa} e I_{pc} versus v , (b) I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{pa}$ versus $\log v$	80
Figura 40 - Ilustração atração magnética do (a) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e (b) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ com ímã a uma temperatura de 25°C	83

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Principais reagentes utilizados e suas procedências.....34
- Tabela 2 - Referencias da literatura para a forma do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ em nanocubos com diferentes métodos de preparação.....56
- Tabela 3 - Tentativa de atribuição dos principais estiramentos para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO....66
- Tabela 4 - Tentativa de atribuição das bandas de emissão do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ e ZnO NPs.....69
- Tabela 5 - Correlação linear entre: (1) I_{pa} , I_{pc} vs v ; (2) I_{pa} , I_{pc} vs $v^{1/2}$ e (3) $\log I_{pa}$ vs $\log v$, dos sistemas $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$; $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa1} e E_{pc1}) e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa2} e E_{pc2}); com o coeficiente angular (*slope*) e os processos de transferencia de elétrons (TE) encontrados em cada sistema.....82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

ZnO NPs – Nanopartículas de óxido de zinco

PB – Azul da Prússia

AuNPs – Nanopartículas de ouro

Chit – Quitosana

CoTsPc - ftalocianina tetrassulfonada de cobalto(II)

Chit-AuNPs – Nanopartículas de ouro com quitosana

CD - β -ciclodextrina

PBA- Análogo de azul da Prússia de cobalto

PBA-CD – Análogo de azul da Prússia de cobalto com β -ciclodextrina

SAMNs - Nanopartículas de maghemita de superfície ativa

DMS- semicondutores magnéticos diluídos

DRX – Difractometria de Raios-X

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

UV- vis - Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis

FTIR - Espectroscopia vibracional na região Infravermelho

FL - Espectroscopia de fotoluminescência

VC- Voltametria cíclica

ET- Eletrodo de trabalho

ER- Eletrodo de referência

CE- Contra eletrodo

E_{pa} - potencial de pico anódico

E_{pc} - potencial de pico catódico

i_{pa} - corrente de pico anódica

i_{pc} - corrente de pico catódica

ΔE_p : Diferença entre os potenciais de picos

ECS - eletrodo de referência de Calomelano Saturado

CE Pt - contra eletrodo de platina

ECV- Eletrodo de carbono vítreo

DEG - Dietileno glicol

ITO- Óxido de estanho dopado com índio

LAS- Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Automontagem Supramolecular)

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	Nanomateriais funcionalizados.....	18
1.2	Semicondutores.....	19
1.3	Nanopartículas de Óxido de zinco (ZnO NPs).....	21
1.4	Análogo de Azul da Prússia.....	24
1.5	Análogo de Azul da Prússia de Cobalto.....	26
1.6	Materiais Híbridos.....	28
1.7	Materiais semicondutores magnéticos.....	29
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	Geral.....	32
2.2	Específicos.....	32
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Reagentes.....	34
3.2	Procedimento Experimental.....	34
3.2.1	Síntese das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs).....	34
3.2.2	Síntese do híbrido de análogo de azul da Prússia de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$).....	35
3.2.3	Síntese do nanomaterial híbrido constituído por análogo de azul da Prússia de cobalto e óxido de zinco ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$).....	36
3.3	Técnicas de caracterização.....	38
3.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	38
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
3.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	39

3.3.4	Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	39
3.3.4.1	Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS- UV-vis).....	41
3.3.5	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho.....	42
3.3.6	Espectroscopia Raman.....	43
3.3.7	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	44
3.3.8	Voltametria cíclica (VC).....	46
3.3.8.1	Limpeza do Eletrodo de Carbono vítreo (ECV).....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1	Estrutura e arranjo supramolecular.....	50
4.2	Análise Espectroscópica.....	59
4.3	Estudo eletroquímico.....	69
4.4	Propriedades magnéticas.....	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais funcionalizados

A nanotecnologia e a nanociência englobam a utilização de nanomateriais. A nanotecnologia é entendida como a produção de materiais em escala nanométrica, de 10^{-9} m (1 nm), objetivando uma aplicação tecnológica voltada a manipulação de átomos e moléculas que permite desenvolver nanomateriais com novas propriedades, conduzindo a uma novidade nos avanços da tecnologia (BORSCHIVER et al., 2005).

Neste cenário, destaca-se a utilização dos nanomateriais em áreas do conhecimento, como na biotecnologia, a eletrônica e a mecânica. Isso ocorre devido a potencialização das partículas em uma escala menor, bem como suas propriedades funcionais singulares nas mais diversas áreas de aplicações, como em cerâmicas, catalisadores, filmes, indústria de cosméticos, nanoeletrônica, sensores e química ambiental (PASCHOALINO et al., 2010; ZHU et al., 2015; NOCHAIYA et al., 2015). Um exemplo encontra-se em nanopartículas de TiO_2 e ZnO , os quais podem ser utilizados como protetores solares por conseguirem absorver a radiação ultravioleta (UV) nociva a pele humana (PASCHOALINO et al., 2010).

A funcionalização de materiais nanoestruturados vem ganhando cada vez mais atenção devido a possibilidade de modificação das propriedades químicas e físicas. Neste contexto, a automontagem surge com a organização dos nanomateriais funcionalizados, visando uma estruturação e funcionalidades específicas, tornando estes nanomateriais blocos de construção com propriedades únicas, diferindo dos seus constituintes isolados (JUTZ et al., 2011; LIU, 2013; BUSSERON et al., 2013, CARVALHO et al., 2015).

Dentre os blocos de construção Alguns exemplos são reportados pela literatura como fulereno (GIMENEZ-LOPEZ et al., 2011), nanotubos de carbono (LIU et al., 2009), óxidos semicondutores (WANG, 2008) e complexos inorgânicos (LIU et al., 2007). Nos trabalhos realizados pelo LAS são também encontrados alguns exemplos, como reportado por CARVALHO, 2015 e colaboradores, desenvolveu um material híbrido constituído de nanocubos de análogo de azul da Prússia de cobalto revestidos por ciclodextrina, com aplicação para biossensores. SANTOS, 2015 e colaboradores, obtiveram um nanomaterial híbrido constituído por nanopartículas ferromagnéticas recobertas por ácido tânico com aplicações biomedicinas tais como *drug-delivery* em organismo. SILVA, 2013 e

colaboradores utilizaram quitosana como matriz estabilizante para produção de nanopartículas de ouro e filmes finos para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

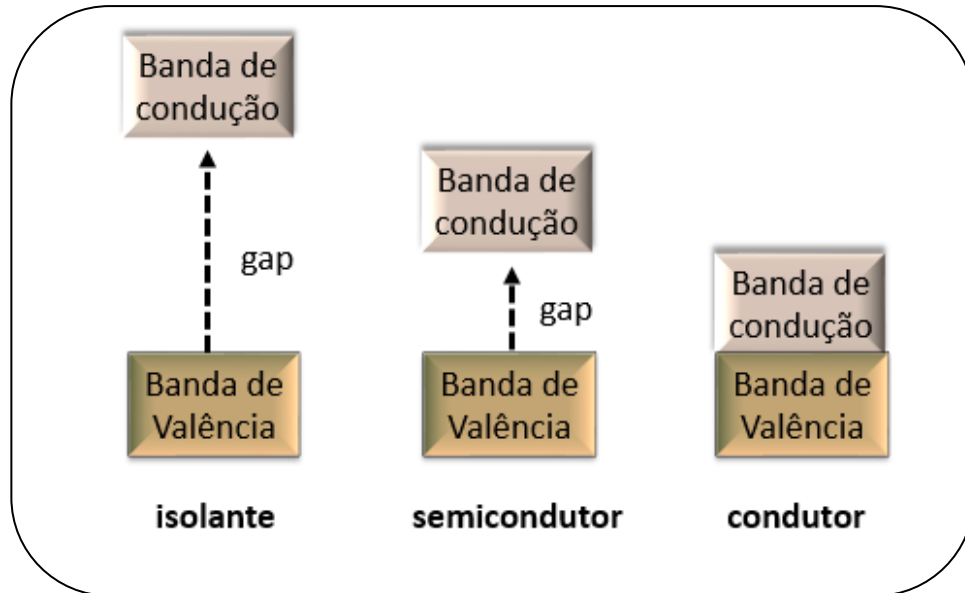
1.2 Semicondutores

As propriedades eletrônicas dos nanomateriais são consequências das ligações químicas decorridas da combinação dos orbitais atômicos. Segundo a Teoria do Orbital Molecular, a combinação de um determinado número de orbitais atômicos irá originar a mesma quantidade de orbitais moleculares. Ou seja, a medida em que o número de átomos aumenta, o número de orbitais crescem proporcionalmente dando origem a teoria de bandas (LEE, 1999).

Nos sólidos, existem dois tipos de bandas de energias, uma de baixa energia, conhecida como banda de valência (BV), e outra de maior energia, conhecida como banda de condução (BC). O que irá determinar as características de um material será a quantidade de elétrons ou buracos disponíveis entre as bandas, tornando-o condutor, isolante ou semicondutor. Nos condutores, a banda de valência está parcialmente preenchida ou há uma sobreposição das duas bandas. Os isolantes, além da BV totalmente preenchida, possuem uma grande diferença de energia entre as duas bandas. Este espaço entre essas bandas dá origem ao *band gap* (banda proibida).

Os semicondutores são compostos sólidos, em que existe o *band gap*, porém, a diferença da energia entre a BV e a BC é pequena suficiente para que um elétron seja promovido para a banda mais energética (JANICE, 2010; LEE, 1999). A Figura 1 exibe a representação dos condutores, isolantes e semicondutores. O valor do *band gap* pode variar de acordo com a morfologia da nanopartícula, com o tamanho da partícula, a composição e a presença de defeitos (SHARMA, R. K. et al., 2015).

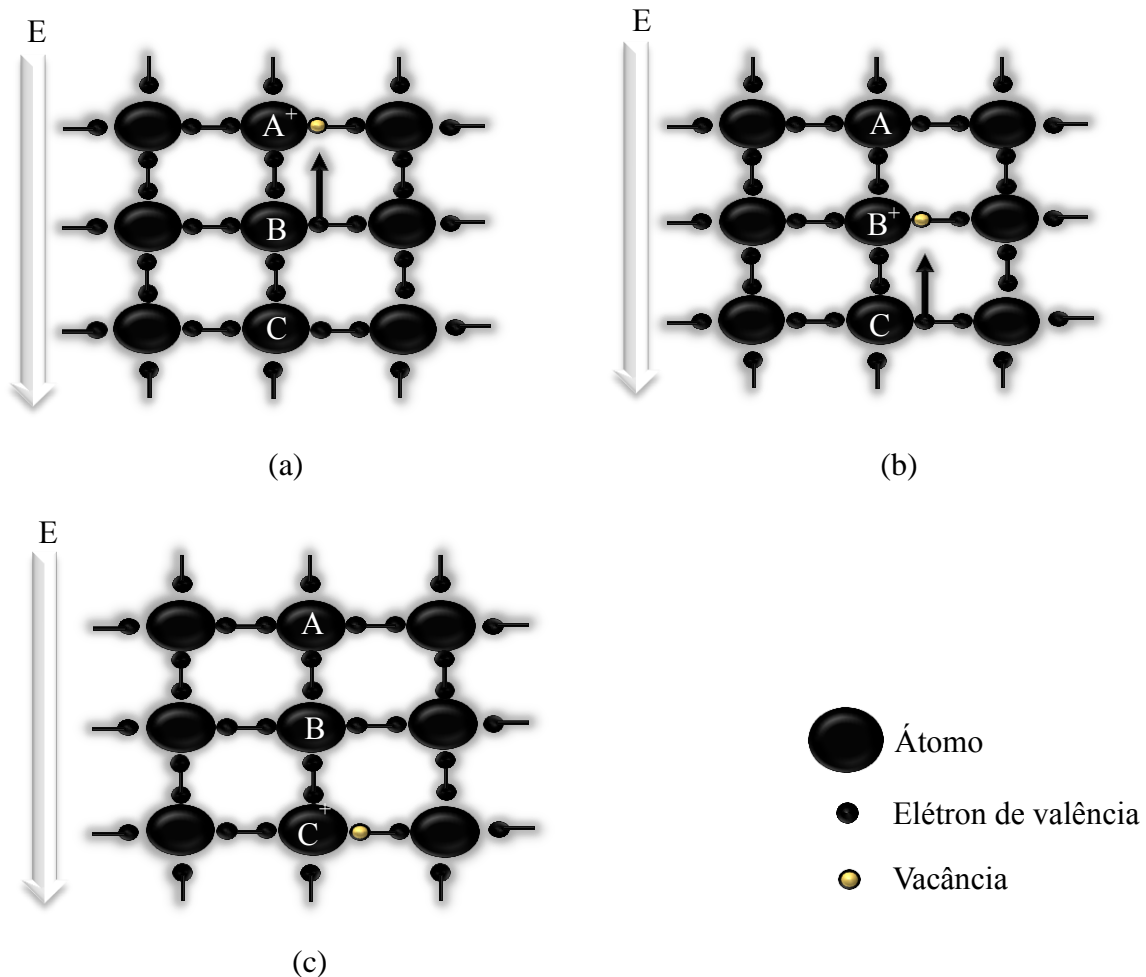
Figura 1. Representação do diagrama de bandas de energia dos isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte - Adaptado de JANICE, Dissertação- Santa Maria, 2010.

Semicondutores podem apresentar diferentes tipos de defeitos em sua estrutura. Como por exemplo, qualquer posição do retículo cristalino que possuir um “buraco” ou “vacância” com carga positiva; um íon pode migrar da sua posição para esta vacância deixando em seu lugar outra vacância. Esse movimento de vacâncias em um campo elétrico (E) está representado na Figura 2 e ocorre em um semicondutor intrínseco, conhecido por não apresentar impurezas na sua estrutura. Na Figura 2 (a), os elétrons estão localizados entre os átomos em uma direção específica, quando o campo elétrico é aplicado, os elétrons do átomo B move-se para a vacância no átomo A. Em seguida, o átomo B encontra-se carregado positivamente (Figura 2 (b)) e de modo semelhante ao transporte de carga da Figura 2 (a). O elétron do átomo C movimentar-se em direção ao buraco no átomo B, ficando o átomo C com uma vacância. Enquanto os elétrons se movimentam no sentido contrário ao campo elétrico, a vacância desloca-se no mesmo sentido (REISDOERFER, 2008).

Figura 2. Representação do retículo cristalino de um semiconductor intrínseco. Movimento de um elétron na vacância de: (a) B para A; (b) C para B e (c) Vacância no átomo C.



Fonte - Adaptado de LEE, 1999.

Quando um composto obedece à lei das proporções constantes, em que os diferentes tipos de átomos ou íons estão presentes na mesma quantidade de suas fórmulas, tem-se um composto estequiométrico. Quando a quantidade de átomos presentes difere de suas fórmulas, tem-se um composto não-estequiométrico. A não-estequiometria torna a estrutura irregular e com isso apresenta defeitos adicionais. Dos diferentes tipos de exemplos de compostos não-estequiométricos destacam-se os óxidos (LEE, 1999; SÁNCHEZ, 2013).

1.3 Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs)

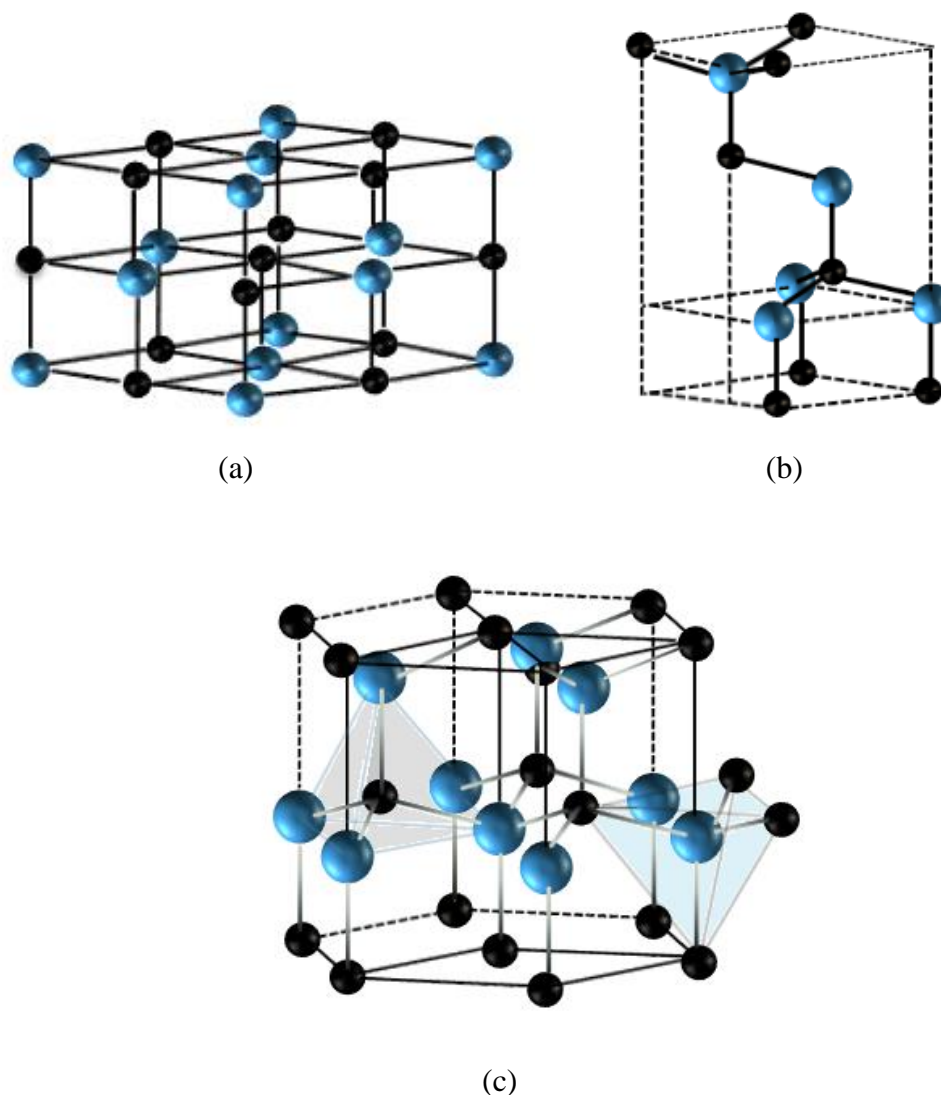
Nanopartículas semicondutoras vêm despertando grande interesse na área de nanomaterias, pois além de apresentarem um tamanho pequeno, possuem propriedades únicas

tais como, ópticas, química, fotoeletroquímica e eletrônica, diferentes do apresentado no material de sólido estendido (*bulk*) (FU et al., 2015).

O óxido de zinco, ZnO, é um bom exemplo desses nanomateriais. É um semicondutor naturalmente do tipo-n, pois tem uma forte tendência em formar um composto não-estequiométrico, ou seja, pode apresentar excesso de metal ($Zn_{1+x}O$) ou deficiência de oxigênio (ZnO_{1-x}), fazendo com que não se obtenha uma relação 1:1 em sua estrutura. Pertence ao grupo II-VI com um *band gap* de 3,37 eV a temperatura ambiente e uma energia de ligação de excitação de 60 meV (CHAKRABORTY et al., 2014; RAOUFI, 2013; PUDUKUDY et al., 2014; FAN et al., 2009; FU et al., 2015; LEE, 1999), responsável pelos processos característicos das transições eletrônicas e, por ter essa grande energia, também facilita a emissão de éxciton (BABU, 2013; WANG, 2004).

O ZnO apresenta três estruturas principais que são apresentadas na Figura 3. É mais estável estruturalmente na forma hexagonal cristalino do tipo wurtzita (Figura 3 (c)), na qual cada ânion se encontra rodeado por quatro cátions e vice-versa, sugerindo assim um arranjo tetraédrico formado por ligações covalentes (ÖZGÜR, Ü. et. al., 2005; WANG, 2004; TANG et al., 2010). Sua estrutura é favorável para atuar tanto como um semicondutor do tipo-n quanto do tipo-p devido à mobilidade eletrônica relativamente alta. Este também possui excelentes propriedades luminescentes (PUDUKUDY et al., 2014), elétricas, ópticas (TANG et al., 2010), baixa toxicidade (ANTONY et. al., 2007), boa estabilidade química (KHAN, 2010), antibacteriana, atividades antimicrobiana e antifúngica (SHARMA et. al., 2015).

Figura 3. Representação da célula cristalina do ZnO, (a) Sal de rocha; (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita.



Fonte – Arquivo Pessoal.

Em nanoescala, quando o óxido de zinco apresenta defeitos como consequência da sua alta razão superfície-volume, este é responsável pelas suas propriedades óptico-eletrônicas (LIN et al., 2007; GHARAGOZLOU et al., 2015), tornando-as favoráveis à uma variedade de aplicações em diversas áreas. Dependendo do seu meio de preparação, o ZnO pode ter aplicação em sensores, biossensores, células eletroquímicas, dispositivos de memórias, dispositivos ópticos e elétricos, lasers (SHARMA et al., 2015), diodos de emissão de luz UV, células solares, transdutores piezoelétricos, fotodiodos, fotodetectores, fotocatalises (FU, 2015; RAOUFI, 2013) e varistores (SHINDE et al., 2014).

Várias técnicas foram investigadas ao longo dos anos no sentido de produzir nanopartículas de ZnO com propriedades intrínsecas interessantes, dentre estas destacam-se a sonoquímica, coprecipitação (FU, 2015), sol-gel (VAFAEE et al., 2007), pulso de pirólise de combustão por pulverização (NOCHAIYA et al., 2015), evaporação térmica e método hidrotérmico. A evaporação térmica e o método hidrotérmico são bastantes complexos e necessitam de equipamentos sofisticados. Porém o método hidrotérmico apresenta ser o mais rápido e de mais baixo custo, mas falha por não conseguir produzir nanopartículas menores que 100 nm em baixa temperatura (YANG, 2009).

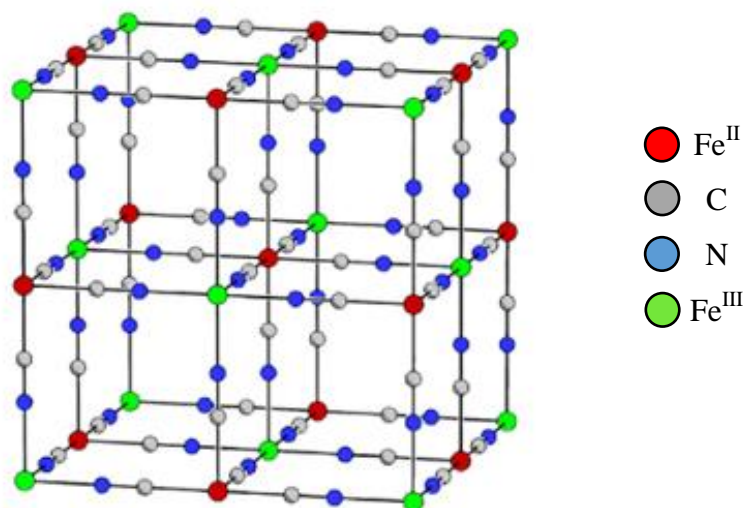
O método de coprecipitação torna-se favorável por ser de baixo custo, simples, não utiliza muitos componentes químicos inorgânicos ou orgânicos, pode ser utilizado em baixa temperatura, dentre outras vantagens. SHARMA et al., 2015 reporta um método de formação de nanopartículas de ZnO utilizando o método de precipitação, obtendo as características desejadas, porém, utilizando temperatura de 85 °C durante a síntese. Já a síntese reportada por Manoj Pudukudy et al., 2014 não utilizou temperatura.

Dependendo da temperatura de calcinação o óxido pode apresentar diferentes propriedades, como mudança na cristalinidade, tamanho do cristal, formato, mudanças nas emissões de fotoluminescência (FL) apresentando defeitos diferentes em sua estrutura e outros. É conhecido que a estrutura e tamanho do ZnO são influenciados com a temperatura. Por exemplo, quando se eleva a temperatura de calcinação, o ZnO torna-se mais cristalino, porém, aumenta-se o tamanho do cristal (BUBA et al., 2013).

1.4 Análogo de Azul da Prússia

O azul da Prússia (PB), também conhecido como hexacianoferrato (III) de ferro (II), é um composto de coordenação de valência mista, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} estão coordenados aos átomos de nitrogênio e carbono, respectivamente, através de pontes de cianeto, como ilustrado na Figura 4, apresentando como fórmula estrutural $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (BUCHOLD et al., 2007). A forma como os átomos estão coordenados na estrutura faz com que sejam favorecidas fortes interações magnéticas e metálicas (SILVA et al, 2010; NELSON et al., 2007). Importantes propriedades compõem esse material tais como eletrônicas, catalíticas (CHUMMING et al., 2009), estruturais e eletroquímicas, podendo ser aplicadas em magnetos moleculares, (bio) sensores, semicondutores e dispositivos eletrocromáticos (SILVA et al, 2010).

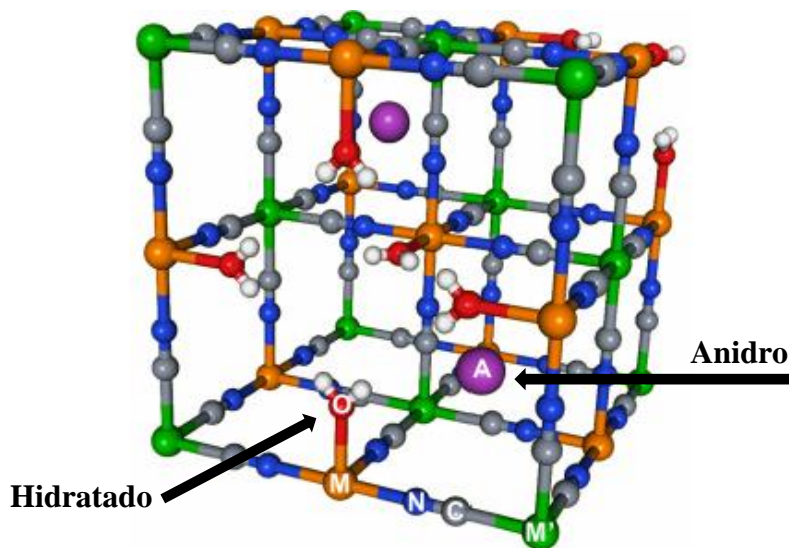
Figura 4. Representação da célula unitária do Azul da Prússia.



Fonte – NOSSOL, E. Dissertação. Curitiba, 2009.

Além do azul da Prússia, seus análogos são nanomateriais que despertam grande interesse por ser um complexo de coordenação de valência mista, de fórmula química $M_3^{II}[M^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ (M^{II} e M^{III} , são metais de transição em diferentes estados de oxidação). São formados pelo complexo octaédrico $M^{III}(CN)_6^{3-}$, na qual formam uma ponte em uma rede cúbica de íons M^{2+} (HU et al., 2011). Os análogos do PB apresentam dois tipos de estrutura cúbica cristalina. A Figura 5 exibe a estrutura que pode ser de duas formas: 1) anidro, representada como $A^I M_A^{II} [M_B^{III}(CN)_6]$, em que M_A e M_B são íons de metais de transição caracterizada pela presença de A, que é um íon alcalino ocupado nos sítios intersticiais e, 2) hidratada ($M_A^{II} [M_B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$), representada por moléculas de água coordenadas e não-coordenadas (LEJEUNE et al, 2014; TOKORO et al., 2011; SHRIVER et al., 1969). As propriedades também irão diferir de acordo com cada estrutura.

Figura 5. Representação da célula unitária do análogo de azul da Prússia.



Fonte – Adaptado de LEJEUNE et al., 2014.

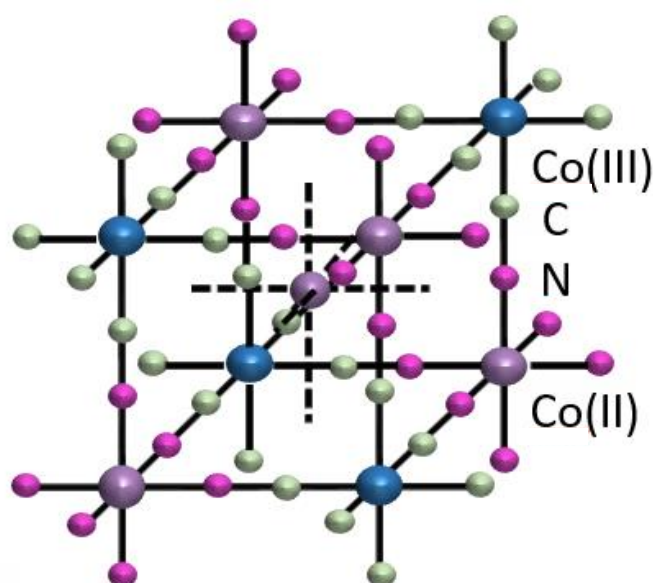
Os análogos de azul da Prússia formam uma grande classe de compostos inorgânicos que apresentam propriedades eletrônicas, químicas, magnéticas, eletroquímicas, volume poroso largo (LEJEUNE, J., 2014) e ótica (BEHERA et al., 2009), com aplicações em dispositivos (ROHILLA et al, 2013), adsorção de hidrogênio (NATESAKHAWAT et al., 2007), ímãs moleculares (HU et al., 2011). Wang, 2013 e colaboradores reportam a separação completa do análogo azul da Prússia ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$) a partir de soluções aquosas por campos magnéticos externos (WANG, et. al., 2013). Vale ressaltar que mesmo utilizando o íon metálico em estados de oxidação diferentes, os análogos do azul da Prússia apresentam a mesma estrutura cúbica, sempre se obtendo a organização $M-N \equiv C-M'$ (M e M' são metais de transição) (KARADAS, 2012; LEJEUNE et al, 2014).

1.5 Análogo de Azul da Prússia de Cobalto

Como visto, os análogos de azul da Prússia podem ser homopolinucleares ou heteropolinucleares dependendo do metal que representa o análogo do azul da Prússia, podendo ter $M^{II}=M^{III}$ ou $M^{II} \neq M^{III}$. Um análogo do azul da Prússia homopolinuclear de grande interesse é de cobalto. Conhecido como hexacianocobaltato de cobalto (II), e assim como todo

análogo de PB, pode apresentar duas formas: hidratado ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou anidro ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$). Sua forma hidratada, quando sintetizada, apresenta um precipitado de cor rosa, já o anidro, apresenta uma coloração azulada. O $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresenta em sua estrutura química átomos de carbono e nitrogênio ligados ao cobalto (III) e cobalto (II), respectivamente, e um átomo de carbono intersticial cuja função é manter a eletroneutralidade da célula. Com isso, observa-se que não há nenhum grupo próximo ao íon intersticial (CAO et al., 2005; HU et al., 2011; SHRIVER et al., 1969) como ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Representação da célula unitária do análogo de azul da Prússia de cobalto.



Fonte – Arquivo Pessoal.

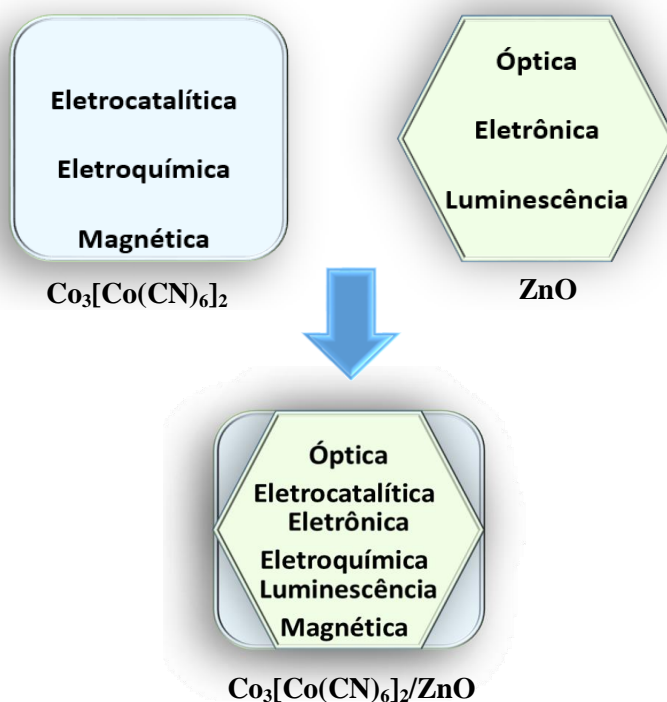
Sabe-se que nanomateriais apresentam propriedades diferenciadas de acordo com o seu tamanho e forma. Alguns exemplos são reportados na literatura utilizando o análogo de azul da Prússia de Cobalto ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) em diferentes formas, tamanhos e outros parâmetros. Quando nanoparticulado consegue armazenar CO_2 e H_2 melhor do que seu estado estendido (*bulk*) (HU et al., 2011; HU et al., 2012; BHATT et al., 2014). Apresenta propriedades magnética (BUCHOLD et al., 2007, CAO et al., 2005) e eletroquímica podendo ser usado como um material anódico para baterias de Li^+ (CARVALHO et al., 2015; NIE et al., 2014). Suas propriedades têm potencial também para remoção de césio como um excelente material adsorvente (MEKHAIL et al., 1993). Alguns métodos de preparação para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ são apresentados na literatura, produzindo diferentes morfologias, podendo ser poliedros e nanobastões obtidos através da síntese solvotérmica (HU et al., 2011), nanopartículas em microemulsão reversa (BUCHOLD, 2007), nanocubos com coprecipitação

(CARVALHO et al, 2015). Dentre estes, o método de coprecipitação é o mais simples e de baixo custo.

1.6 Materiais Híbridos

Um único material pode apresentar boas propriedades para determinada aplicação, mas nem sempre apresenta todas as propriedades desejadas para tal função. Neste sentido, deu-se início ao estudo de materiais que incluem pelo menos dois componentes que interagem a nível molecular, podendo ser uma mistura de componentes inorgânicos, orgânicos ou inorgânico-orgânico (SILVA et al., 2013; SANTOS et al., 2015). Tais componentes podem ser nanopartículas metálicas, polímeros sintéticos, biopolímeros, complexos inorgânicos entre outros (SANTOS et al., 2015; KICKELBBICK, 2007). Um exemplo desses materiais é o análogo de azul da Prússia de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) e o óxido de zinco (ZnO) representados na Figura 7, em que ambos isolados apresentam propriedades características e quando funcionalizados interagem de modo a apresentar, em um único material, propriedades que são somadas e muitas vezes aprimoradas, tornando-se um nanomaterial híbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ promissor para aplicações como em biossensores.

Figura 7. Esquema representativo das propriedades do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, ZnO e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$.



Fonte – Arquivo Pessoal.

Devido a potencialização das propriedades dos materiais híbridos, a literatura vem abordando cada vez mais a utilização destes, com materiais distintos para aplicações específicas. No LAS, Silva e colaboradores sintetizaram nanopartículas de ouro (AuNPs) estabilizadas com quitosana (Chit) a fim de formar filmes automontados com ftalocianina tetrassulfonada de cobalto(II) (CoTsPc), compondo um material híbrido constituído de Chit-AuNPs e CoTsPc para estudos em dispositivos eletroquímicos (SILVA et al., 2013). Carvalho e colaboradores usaram análogo de azul da Prússia de cobalto (PBA) e β -ciclodextrina (CD) para desenvolvimento do material híbrido (PBA-CD) para aplicação em (bio)sensores (CARVALHO et al., 2015). Outros trabalhos da literatura tem sido reportados, por exemplo, por Fan e colaboradores, no qual foi desenvolvido um nanotubo híbrido de ZnO@Co que exhibia ótimas propriedades de absorção e fotocatalítica (FAN et al., 2009). Magro e colaboradores formaram um nanomaterial híbrido *core-shell* (núcleo-casca) constituídos de Azul da Prússia (PB) e nanopartículas de maghemita de superfície ativa (SAMNs) aplicado no desenvolvimento de um sensor (MAGRO et al., 2014).

1.7 Materiais semicondutores magnéticos

As nanopartículas magnéticas geralmente apresentam em sua estrutura os elementos níquel, ferro, cobalto e outros. Os semicondutores conseguem desenvolver microprocessadores, enquanto que materiais magnéticos são usados para armazenamento de informação. Em sintonia, levam a melhoria de dispositivos, tornando-os mais rápidos e baratos, potencializando suas aplicações eletrônicas, fotônicas, catalíticas, biotecnológica e nanotecnológicas (MAGRO et al., 2014; GARCIA et al., 2007).

Na literatura pode-se encontrar alguns exemplos de materiais com propriedades semicondutoras e magnéticas nas mais diversas aplicações. Sun e colaboradores sintetizaram Fe₃O₄@ZnO decorados com grafeno com a intenção de absorver ondas eletromagnéticas (SUN et al., 2014). Tang e colaboradores obtiveram novas propriedades eletrônicas e magnéticas através de nanofolhas de ZnO, totalmente ou parcialmente hidrogenados com potencial aplicação na eletrônica e spintrônica (TANG et al., 2010). Semicondutores que apresentam uma pequena quantidade de impureza na sua estrutura são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (DMS). Tang e colaboradores reportaram um exemplo de DMS através da incorporação de moléculas orgânicas que modificam a estrutura eletrônica do

ZnO resultando em um comportamento ferromagnético (TANG et al, 2010). Usando o método de deposição eletroquímica, Fan e colaboradores sintetizaram uma heteroestrutura caracterizada por nanotubos de ZnO@Co potencializando as propriedades ópticas e magnéticas (FAN et al., 2009). Por fim, ZnO NPs foram decorados com magmita (γ -Fe₂O₃), obtendo um sistema core-shell (ZnO@ γ -Fe₂O₃) (BALTI et al., 2013). Pode-se observar que o estudo de materiais semicondutores magnéticos é de grande interesse por apresentar potencial nas suas propriedades para diferentes aplicações.

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

- ✓ Sintetizar e caracterizar um nanomaterial híbrido constituído por análogo de azul da Prússia de cobalto e nanopartículas de óxido de zinco com vistas no desenvolvimento de (bio) sensores.

2.2 Específicos

- ✓ Sintetizar o ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e o material híbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$;
- ✓ Caracterizar os nanomateriais por meio de técnicas de Espectroscopia Eletrônica e Vibracional na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) com Reflectância Difusa e Infravermelho, respectivamente;
- ✓ Estudar a morfologia, a composição química, o estado organizacional e o tamanho das nanopartículas dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- ✓ Investigar a cristalinidade de ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ pela técnica de Difração de Raios X (DRX);
- ✓ Estudar as propriedades ópticas por técnica de fotoluminescência (FL);
- ✓ Avaliar a formação do nanomaterial $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ por técnica de Raman;
- ✓ Investigar as propriedades eletroquímicas e mecanismo de transferência de elétrons do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, ZnO e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ por técnica de voltametria cíclica (VC).

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho, Tabela 1, foram utilizados sem purificação e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade 18,2 MΩ cm, purificada pelo sistema Purelab Option-Q (Elga Labwater).

Tabela 1. Principais reagentes utilizados e suas procedências.

Reagentes	Procedência
Hidróxido de sódio, NaOH- 99%	Impex
Acetato de zinco dihidratado, Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·2H ₂ O	Dinâmica
Acetato de Cobalto (II) tetrahidratado, Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O- 98%	Acros organics
Hexacianocobaltato de potássio (III), K ₃ [Co(CN) ₆] ₂ - 95%	Acros organics
Acetona, (CH ₃) ₂ CO- 99,5%	Synth
Cloreto de sódio, NaCl- 99%	Isofar

Fonte – Arquivo pessoal.

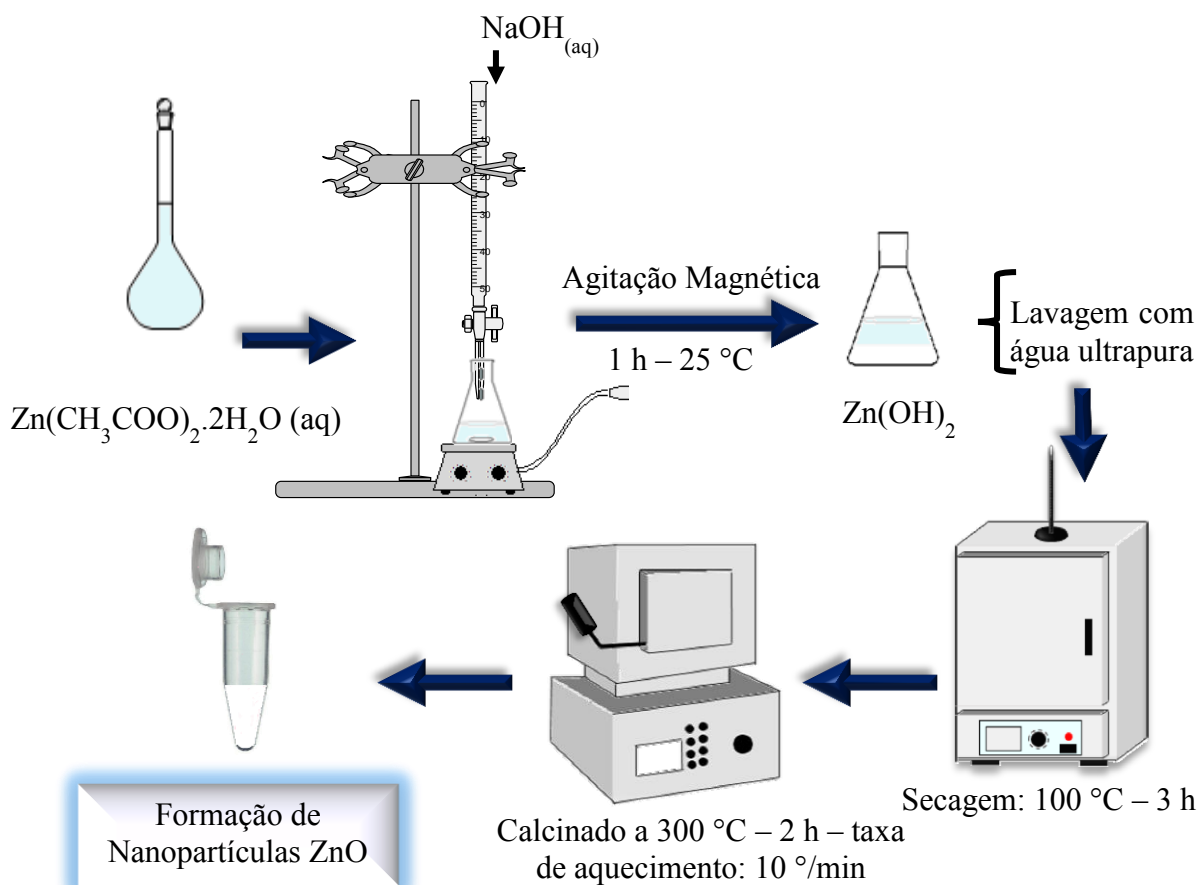
3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Síntese das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs)

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs) foram produzidas através do método de co-precipitação como reportado por Pudukudy e colaboradores com algumas modificações (PUDUKUDY et al., 2014). Em um frasco reacional contendo 10 mL da solução de acetato de zinco 0,1 mol L⁻¹ adicionou-se, gota-a-gota, 20 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob agitação magnética constante a temperatura ambiente (25 °C). Após 1 h de agitação obteve-se um precipitado branco indicando a formação do hidróxido de zinco - Zn(OH)₂. Este precipitado foi separado do sobrenadante por decantação e lavado várias vezes com água ultrapura obtendo um pH em torno de 7,0. Posteriormente, o precipitado foi filtrado e seco na estufa a 100 °C por 3 h. O pó foi levado à mufla para calcinação a 300 °C por 2 h com uma

taxa de aquecimento de 10 °/min para obtenção das ZnO NPs. A Figura 8 ilustra a representação esquemática da obtenção das ZnO NPs.

Figura 8. Representação esquemática da síntese de precipitação do ZnO NPs.



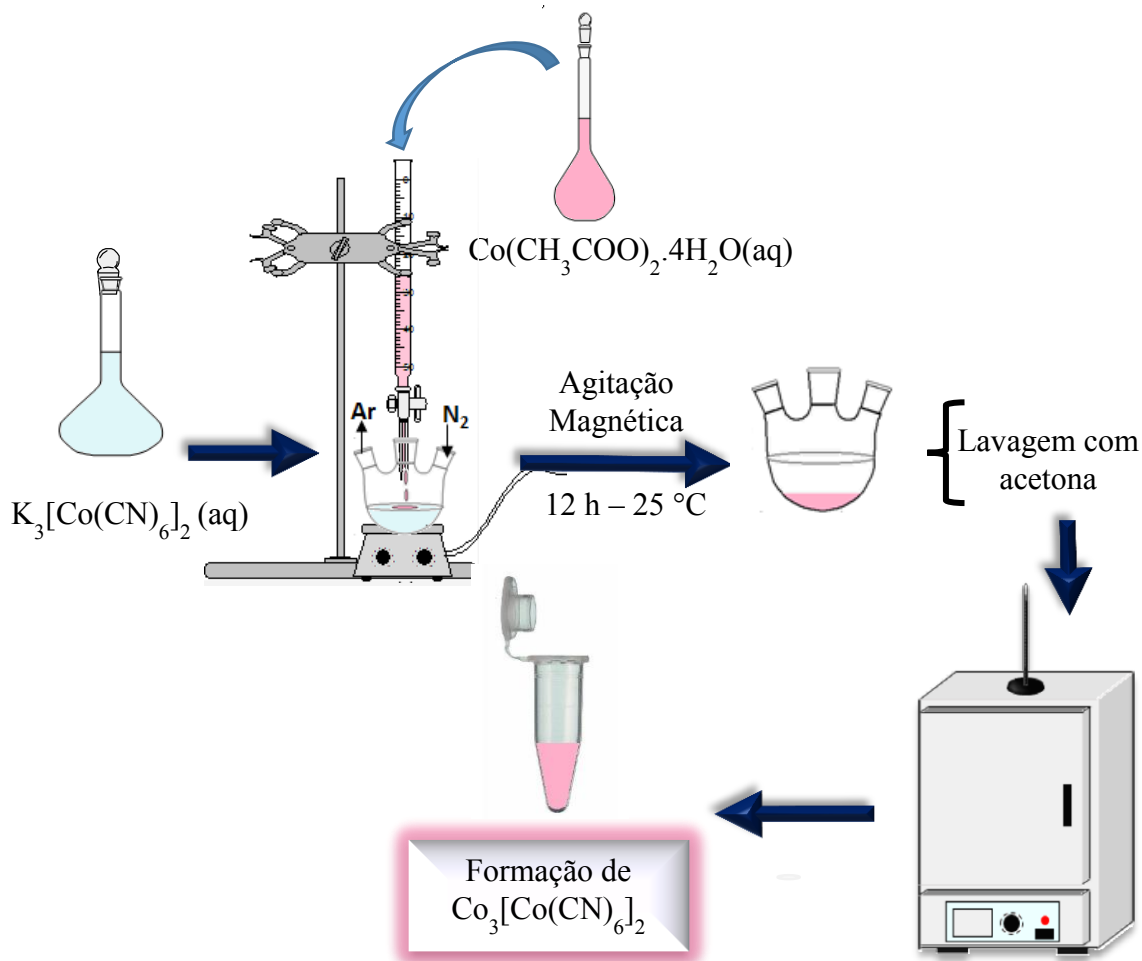
Fonte – Arquivo Pessoal.

3.2.2 Síntese do análogo de azul da Prússia de cobalto (Co₃[Co(CN)₆]₂)

O análogo de azul da Prússia de Cobalto (Co₃[Co(CN)₆]₂) foi sintetizado pelo método de co-precipitação como reportado por Hu e colaboradores com algumas modificações (HU et al., 2011). Em um balão reacional contendo 37 mL do hexacianocobaltato de potássio (III), K₃[Co(CN)₆]₂ (1,84 x 10⁻¹ mmol), foram adicionados lentamente 37 mL da solução de acetato de cobalto (II) tetra hidratado, Co(CH₃COO)₂·4H₂O (2,76x10⁻¹ mmol), sob agitação constante. O produto foi mantido sob agitação magnética por 12 h em temperatura ambiente (25 °C) e atmosfera inerte, quando observou-se a formação de uma suspensão coloidal de coloração rosa. Em seguida, obteve-se um precipitado que por

decanção foi separado do sobrenadante e lavado quatro vezes com acetona permanecendo em pH entre 6-7, seco posteriormente a 60 °C. A Figura 9 demonstra a representação esquemática da preparação do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

Figura 9. Representação esquemática da preparação do complexo de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.



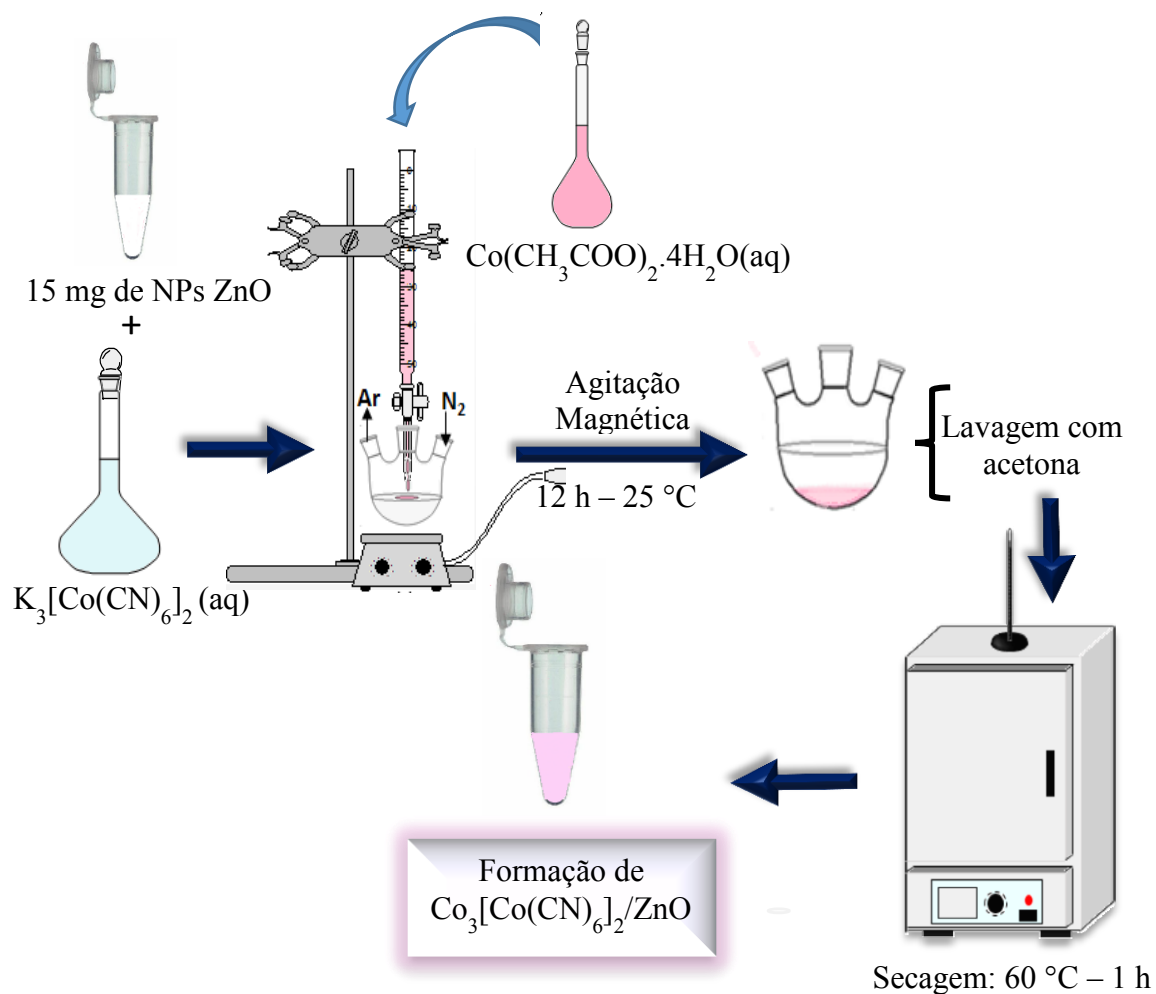
Fonte – Arquivo Pessoal.

3.2.3 Síntese do nanomaterial híbrido constituído por análogo de azul da Prússia de cobalto e óxido de zinco ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$)

Para a preparação do nanomaterial híbrido, utilizou-se uma proporção de 1:2 de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO , respectivamente. Usou-se 20 mg ZnO ($2,497 \times 10^{-1}$ mmol) recém preparado e adicionados sobre 50 mL de hexacianocobaltato de potássio (III), $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ($2,497 \times 10^{-1}$ mmol). Esta mistura permaneceu em banho ultrassônico durante 10 min. Em seguida, 50 mL da solução de acetato de cobalto (II) tetrahidratado, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($3,749 \times 10^{-1}$ mmol), foi adicionada lentamente à mistura reacional. O produto foi mantido

sob agitação magnética por 12 h em temperatura ambiente (25 °C) e atmosfera inerte. Em seguida, observou-se a formação de um precipitado de coloração levemente rosa indicando a formação do material híbrido, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$. Finalmente, o produto foi lavado quatro vezes com acetona e seco posteriormente a 60 °C. Na Figura 10 ilustra a representação esquemática para obtenção do nanomaterial híbrido.

Figura 10. Representação esquemática para preparação do nanomaterial híbrido ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$).



Fonte – Arquivo Pessoal.

3.3 Técnicas de caracterizações

3.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para investigar a estrutura de materiais cristalinos. Esta depende de algumas condições, tais como: diferença de caminho que percorre os raios-X e comprimento de onda da radiação incidente. Essas condições são representadas pela lei de Bragg (Equação 1), a qual reporta as radiações monocromáticas (ANTONIASSI, 2010),

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

na qual n é a ordem de difração (sendo um número inteiro), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distancia interplanar para hkl (índice de Miller) e θ é o ângulo de incidência dos raios X. Os índices de Miller indicam o oposto do valor em que um plano irá cortar os eixos padrão (ANTONIASSI, 2010).

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro em um Panalytical Impyrean com radiação de Co-K α ($\lambda = 0,1789$ nm) pertencente ao laboratório de Engenharia dos Materiais (PPGEM- IFPI) com varredura 2θ de 10° a 80° . Vale ressaltar que as fichas catográficas das amostras adquiridas são referentes a radiações de Cu-K α , portanto todos os difratogramas foram convertidos da radiação de Co-K α para Cu-K α com ajuda do programa Origin 8.5.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os microscópios eletrônicos e ópticos permitem analisar os aspectos morfológicos do material, porém diferem nos sistemas de iluminação, pois o MEV, por exemplo, utiliza feixe de elétrons e o microscópio óptico utiliza uma lâmpada. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) se torna importante por apresentar informações acerca da superfície, morfologia e tamanho das amostras. Além disso, consegue um aumento máximo entre o microscópio óptico (MO) e microscópio de transmissão (MET). Ela permite quantificar e

identificar os elementos químicos formando um conjunto de picos característicos, com base na espectroscopia de raios X por EDS (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy* ou Espectroscopia de Energia Dispersiva). Uma das Vantagens do MEV/EDS é a facilidade e agilidade na preparação das amostras (DUARTE et al., 2003; MELO, 2009; VALADARES, 1992).

As caracterizações por MEV foram realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura de modelo FEI Quanta FEG 250 de voltagem de aceleração de 20 kV, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Avançada (LMMA) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Cada amostra foi inserida na superfície de uma fita de carbono e logo após ter sido realizada a análise de EDS, as amostras foram cobertas com uma camada de ouro.

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que também consiste na caracterização estrutural da amostra. Sua vantagem com respeito ao MEV está na resolução, pois apresenta uma resolução na ordem de 0,2 nm em equipamentos com tensões de 300 keV. Por outro lado, o MET apresenta desvantagem com relação ao preparo da amostra, no qual o MEV se torna mais simples. Seu funcionamento provém da emissão termo-iônica de elétrons que são acelerados em um tubo (em vácuo) na direção da amostra (GALLETI, 2003; SCHATKOSKI, 2011; GERLAND et al., 2016).

Com o intuito de investigar a morfologia, forma, diâmetro médio e a possibilidade de analisar o arranjo supramolecular dos nanomateriais, foram realizadas medidas de MET. Para isso, utilizou-se o microscópio eletrônico de modelo JEOL JEM 1011 (JEOL, Tóquio, Japão), operando em uma voltagem de aceleração de 100 kV e equipado com uma câmera CCD (*Gatan Orius 831*) proveniente da na *Università del Salento*- Itália, no *Laboratory of Chemical Technologies*. As amostras (ZnO , $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$) foram diluídas em etanol e depositadas sobre carbono revestido de película fina de grade de cobre, foram secas a 60 °C durante a noite antes da análise. A contagem de partículas foi realizada utilizando o software de micrografia digital da Gatan (Pleasanton, CA, EUA), após a obtenção de imagens de MET.

3.3.4 Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis

Em espectroscopia pode-se estudar as interações constituídas pelas transições nos diferentes níveis energéticos dos átomos e/ou moléculas. Os métodos espectroscópicos, também chamados de métodos ópticos, fazem uso das radiações: visível, ultravioleta, e infravermelha (SKOOG et al, 2006).

A espectroscopia consiste, de modo geral, em um estímulo aplicado sob a amostra. Para cada estímulo, tem-se um tipo de espectroscopia. Com isso, o estímulo aplica-se como energia que é representada de tais forma: calor ou energia elétrica (espectroscopia de emissão), luz ou partícula (espectroscopia de absorção) ou reações químicas (espectroscopia de quimiluminescência) (SKOOG et al, 2006).

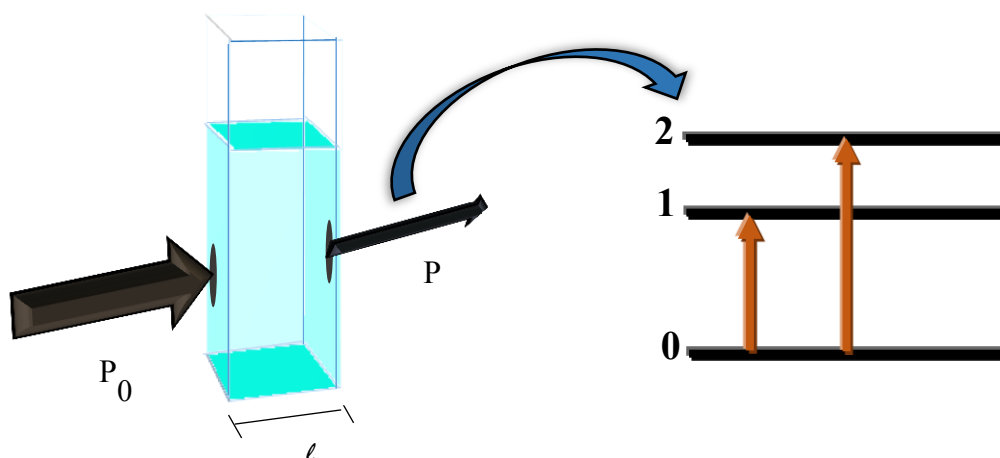
Na espectroscopia de absorção (UV-vis), a amostra no seu estado fundamental recebe uma radiação de potência incidente (P_0) que pode ser absorvida pela amostra, levando-a a um estado excitado (Figura 11) e resultar em uma menor potência (P). O UV-vis relaciona as medidas de absorção de luz em função do comprimento de onda, conhecida como lei de Lambert-Beer, em que essa absorção é diretamente proporcional com a concentração e o caminho óptico do meio absorvente. Tal definição pode ser representada pela Equação 2, onde “A” representa a absorbância, “a” é a absortividade, “c” a concentração do analito e “b” o caminho óptico do meio absorvente (SKOOG et al, 2006).

$$A = \log (P_0/P) = abc \quad (2)$$

A Equação 3 representa a lei de Beer dada em unidades de concentração em mols L^{-1} e b em cm, transformando a absortividade (a) em absortividade molar (ϵ) tendo como unidade $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$A = \epsilon bc \quad (3)$$

Figura 11. Representação das transições eletrônicas ocorridas na espectroscopia de absorção.



Fonte – Adaptado de SKOOG et al, 2006.

A fim de estudar as propriedades ópticas das amostras em dispersão coloidal, utilizou-se a técnica de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis do ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ com o equipamento de modelo UV-6100S Allcrom spectrophotometer (Mapada Instruments, Shanghai, China), em que os nanomateriais foram dispersos em água purificada e uma pequena alíquota foi transferida para uma cubeta de quartzo com caminho óptico em 1 cm.

3.3.4.1 Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-visível por reflectância difusa

Alguns nanomateriais, principalmente os sólidos ou que são incorporados a uma matriz sólida, podem apresentar alguma dificuldade de respostas satisfatórias na espectroscopia de absorção oriundas do espalhamento de luz, sendo necessário a utilização de uma espectroscopia mais ajustável nessas condições, sendo a mais utilizada para a caracterização de sólidos a espectroscopia de reflectância difusa, podendo ser usada na região do infravermelho, visível e ultravioleta (WECKHUYSEN et al., 1999).

Na técnica de UV-vis com reflectância difusa, pode-se encontrar algumas propriedades tanto do suporte como da fase absorvida, tais como vibrações e transições eletrônicas das moléculas absorvidas, transições eletrônicas resultante de metais de transição e

entre ligantes, transições eletrônicas proveniente de defeitos e banda proibida (*band gap*) (WECKHUYSEN et al., 1999).

Geralmente faz-se necessário a utilização de um material de referência, que é responsável por refletir toda a luz em uma maior faixa de comprimento de onda possível, sendo os mais utilizados os sais MgO e BaSO₄ (WECKHUYSEN et al., 1999). Os espectros de reflectância difusa de UV-vis das amostras de pó foram medidas com um Agilent 5000 espectrofotômetro Cary equipado com uma esfera de integração de diâmetro 110 milímetros da faixa de comprimento de onda 200-800 nm usando.

Para determinar as propriedades ópticas do nanomaterial híbrido e das nanopartículas de ZnO utilizou-se a função de emissão de Kunbelka-Munk, que é a relação entre $(\alpha hv)^2$ versus a energia do fóton (FU et al, 2015) reportada pela Equação 4,

$$(\alpha hv)^{n=2} = K (hv - E_g) \quad (4)$$

Sendo α o coeficiente de absorção, K constante de proporcionalidade, ν é a frequência em fóton, E_g a energia do “gap” em eV e h a constante de Plank. O valor de n está relacionado com parâmetros indiretos e diretos, sendo $\frac{1}{2}$ e 2 respectivamente (BARAJAS-LEDESMA et al., 2010; SELVAN et al., 2008; CARDOSO et al., 2005; SHARMA et al., 2015). A determinação para hv foi encontrada segunda a Equação 5 (BARAJAS-LEDESMA et al., 2010),.

$$hv = E = hc/\lambda \quad (5)$$

E = energia do fóton (eV)

h = constante de Plank = $4,136 \times 10^{-15}$ eV s

c= velocidade da luz = $2,998 \times 10^{17}$ nm/s

λ = comprimento de onda em nm

Se a absorbância e o comprimento de onda forem transformados em $(\alpha hv)^2$ e hv, respectivamente, o valor de E_g pode ser conhecido ao extrapolar numa região linear (BARAJAS-LEDESMA et al., 2010).

3.3.5 Espectroscopia vibracional na região Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional apresenta uma fonte de radiação na região do infravermelho a fim de investigar a formação de materiais orgânicos e/ou inorgânicos bem como as interações existentes. Seu espectro é basicamente formado por bandas que são consequências de mudanças de níveis de energia vibracional e rotacional, podendo ser observado também a existência de bandas sobrepostas (SKOOG et al, 2006).

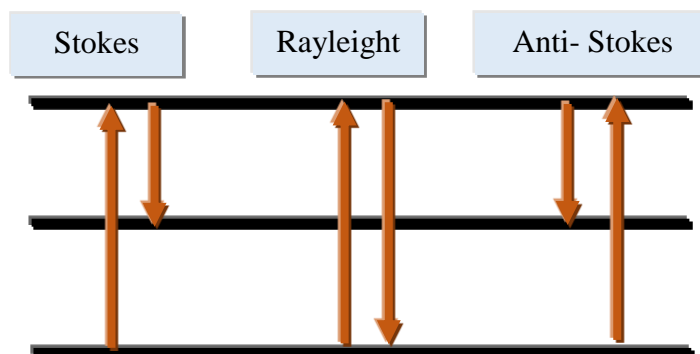
Os espectros dos nanomateriais desse trabalho foram obtidos no aparelho de FTIR, modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer na região de 4000 a 450 cm^{-1} . Foram preparadas pastilhas com as amostras sendo pesadas em uma relação de 1% de KBr. Para fim de comparação dos espectros dos nanomateriais de ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, a sua absorvância foi submetida a normalização (como mostrada na Equação 6), em que o máximo de intensidade corresponde a 1,0 e o mínimo de intensidade, a 0,0.

$$\text{Absorvância Normalizada} = \frac{(\text{Valor experimental da absorvância} - \text{Valor mínimo experimental da absorvância})}{(\text{Valor máximo experimental da absorvância} - \text{Valor mínimo experimental da absorvância})} \quad (6)$$

3.3.6 Espectroscopia Raman

Como toda espectroscopia, Raman utiliza também uma radiação eletromagnética para provocar uma transição eletrônica (excitação) das espécies em estudo do estado de menor energia para um de maior energia. Geralmente utiliza-se um laser de íon de argônio em comprimento de onda de 480 ou 514 nm. A obtenção de uma resposta com alta intensidade é responsabilidade do laser, que proporciona um espalhamento Raman. As espectroscopias de infravermelho e Raman apesar de bem parecidas, se complementam ao referenciar seus grupos ativos são os que as diferenciam. Na espectroscopia Raman ocorrem alguns tipos de espalhamento: espalhamento Raman anti- Stokes (quando a radiação inelástica é maior que a radiação incidente), espalhamento Raman Stokes (quando a radiação inelástica é menor que a radiação incidente) e espalhamento Rayleigh (quando a energia espalhada é igual a incidente obtendo um espalhamento elástico) (FARIA et al, 1997). Esses espalhamentos estão representados na Figura 12.

Figura 12. Transições Raman representando os espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.



Fonte – Adaptada de FARIA, 1997.

A espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita obter informações de um material, como na identificação dos seus compostos e quantificá-los. É uma técnica importante também para semicondutores, pois suas ligações entre o metal e o oxigênio são sensíveis em seus espectros.

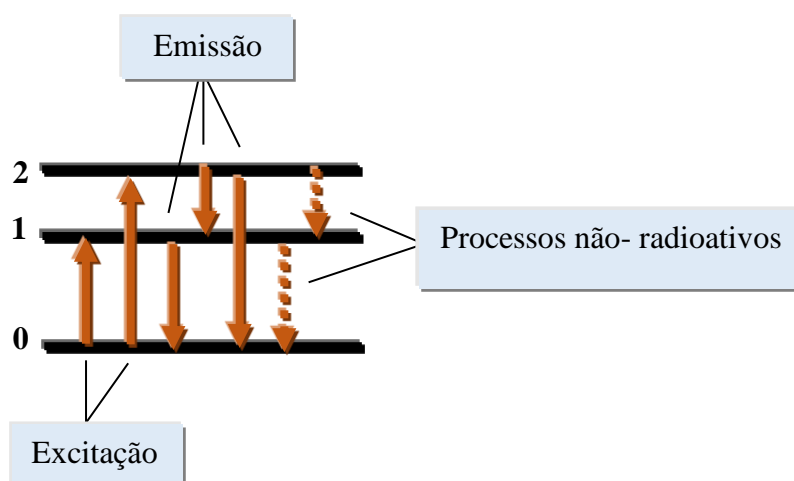
As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Bruker de modelo SENTERRA do laboratório de Física-UFPI. Usou-se um microscópio com lente de aumento de 50x e um laser de argônio com fonte excitadora em 785 nm, potência de 10 mW, para todas as amostras.

3.3.7 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A espectroscopia de fotoluminescência é a emissão de fótons medida depois que ocorre a absorção. Os tipos mais importantes de fotoluminescência são: fluorescência e fosforescência. A principal diferença envolvendo a fluorescência e a fosforescência envolve a transição eletrônica, em que na primeira a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin do elétron apresentando um tempo de vida curto e uma emissão imediata de luz ($<10^{-5}$ s) e na segunda, há uma mudança de spin eletrônico que

consequentemente levam mais tempo para decair (10^{-4} a 10 s). Em ambas, uma radiação de potência incidente (P_0) atravessa a amostra causando uma excitação, um excesso de energia volta ao estado fundamental, através de emissão de um fóton (luminescência por processos radioativos) ou processos não- radioativos (fônons, pois não são resultantes de uma emissão de radiação) (SKOOG et al, 2006). Tal evidência é apresentada na Figura 13.

Figura 13. Representação das transições eletrônicas ocorridas na espectroscopia de fotoluminescência.



Fonte – Adaptada de SKOOG et al, 2006.

De modo geral, o espectro de fotoluminescência (FL) do ZnO apresenta dois picos de emissão bem característicos. A emissão de UV é localizada abaixo de 400 nm e a outra emissão de luminescência verde (GL) ocorre em torno de 530 nm. A emissão de UV é responsável pelas imperfeições do cristal como defeitos pontuais, estado de superfície/interface e outros (BABU et al., 2013). Porém, é conhecido que o ZnO também pode apresentar bandas de luminescência nas regiões do azul, amarelo e vermelho, dependendo dos diferentes defeitos que o composto pode apresentar (TAM et al., 2006).

A literatura reporta que os picos que aparecerem na região do UV (350 a 390 nm) são atribuídos a recombinação do par de elétrons, ou seja, a recombinação direta de portadores de cargas degenerados conhecidos como éxcitons livres (recombinação excitônica) dada pela transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Neste caso, os elétrons da BV são excitados deixando em seu lugar um “buraco”, se associando com este ao retornar, formando um par de éxciton (BEHERA et al., 2008). Por outro lado, a emissão no visível, envolve a transição de elétrons devido a defeitos presentes na banda proibida para a banda de valência (OLIVEIRA, 2009). A ampla banda de emissão na

região do visível (400-550 nm) é atribuída a recombinação de elétrons causadas pelos defeitos das estruturas tais como vacância de zinco, zinco intersticial, vacância de oxigênio e oxigênio intersticial (FU, 2015). O surgimento de picos de emissão na região do azul e do UV pode tornar o promissor nanomaterial fotônico (WANG, 2004).

A análise de PL torna-se uma ferramenta poderosa para avaliar os defeitos estruturais e as propriedades ópticas das amostras. Neste sentido, as amostras foram analisadas através das curvas de emissão fotoluminescentes com um Fluorímetro QM- 40 do Laboratório de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC). A excitação das análises foram em 300 nm em temperatura ambiente (25° C) e as curvas de emissão varridas de 350 a 550 nm. As amostras foram dispersas em água ultrapura com concentrações conhecidas.

3.3.8 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica permite investigar espécies eletroativas de forma qualitativo, através da medida de corrente em uma célula eletroquímica de modo que a oxidação e redução do analito pode ser limitado por velocidade de transferência de massa (migração, convecção e difusão) para a superfície do eletrodo (SILVA et al., 1998; SKOOG et al., 2006).

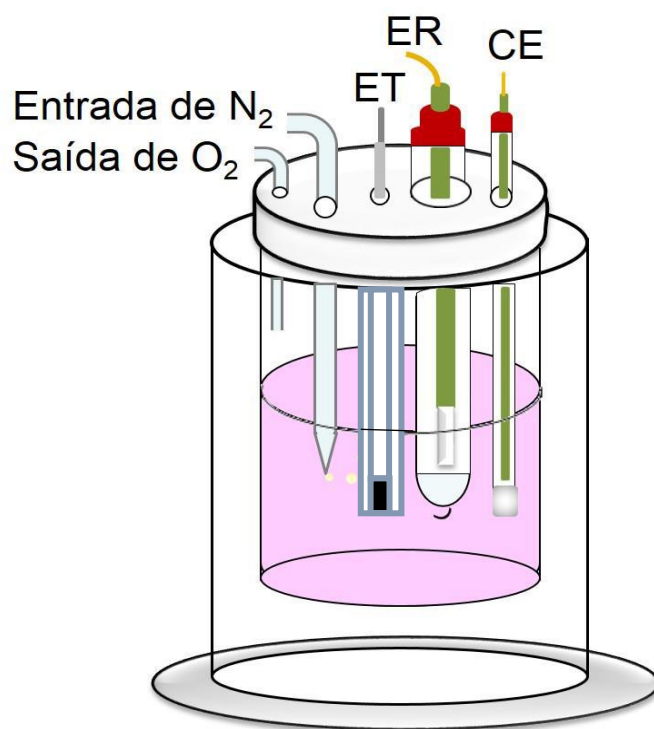
Antigamente utilizava-se uma célula composta por dois eletrodos, eletrodo de trabalho (ET) e eletrodo de referência (ER), atualmente faz-se necessário o uso de três eletrodos, sendo incorporado ao sistema o contra eletrodo (CE) pelo qual a corrente flui entre este e o ET. O ET apresenta um potencial que pode ser variado, diferente do ER que tem um potencial constante durante as medidas. A escolha do eletrólito suporte adequado é importante para uma melhor resposta das espécies investigadas, sendo mais utilizado um sal de um metal alcalino que não reage com eletrodo de trabalho na faixa de potencial estudada (SKOOG et al., 2006).

Os principais parâmetros em um voltamograma cíclico são o potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódica (I_{pa}) e corrente de pico catódica (I_{pc}). Quando o voltamograma é reversível, a razão entre o I_{pa} e I_{pc} deve ser próximo de 1, tem-se um processo redox (oxidação e redução) de modo que a separação entre os potenciais dos picos anódico e catódico deve ser aproximadamente 0,059 V ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) (SILVA et al., 1998; SKOOG et al., 2006).

As propriedades eletroquímicas dos nanomateriais foram analisadas pela técnica da voltametria cíclica com o equipamento potenciostat/galvanostat Autolab PGSTAT128N

acoplado a uma célula eletroquímica em um eletrólito suporte de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em condições inerte, composta por três eletrodos (Figura 14): o eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ECV, área de $0,031 \text{ cm}^2$); eletrodo de referência de Calomelano Saturado (ECS) e contra eletrodo de platina (CE Pt, área de $23,53 \text{ cm}^2$).

Figura 14. Representação da célula eletroquímica composta de três eletrodos. Eletrodo de trabalho (carbono vítreo, CV), Eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado, ECS) e contra eletrodo (eletrodo de platina, Pt).



Fonte – Adaptada de SILVA, A. T. Teresina, 2015.

Na célula eletroquímica foram dispersos 6,42 mg de cada material, em 20 mL de uma solução NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As análises foram submetidas a condição inerte usando fluxo de nitrogênio durante 10 minutos para remoção de oxigênio da célula eletroquímica, à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). A investigação das propriedades eletroquímicas das amostras de ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram avaliadas em uma faixa de potencial de $-1,0$ a $1,0 \text{ V}$ (vs ECS) bem como o estudo da velocidade do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ em $-0,2$ a $1,0 \text{ V}$, para o ZnO em $-1,2$ a $0,0 \text{ V}$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ de $-1,0$ a $1,0 \text{ V}$.

3.3.8.1. Limpeza do eletrodo de carbono vítreo (ECV)

A limpeza do eletrodo de carbono vítreo foi realizada em duas etapas, primeiro através do processo manual e o segundo por um procedimento mecânico. Na primeira etapa, fez-se o polimento do ECV com suspensão de alumina a $0,5 \mu\text{m}$ utilizando uma superfície própria para polimento até se obter uma superfície espelhada da área do ECV. Em seguida, o eletrodo ficou imerso em água ultrapura no ultrassom por 5 minutos, seguido de imersão em etanol por mais 5 minutos e novamente em água ultrapura (5 minutos). Este procedimento é importante para garantir uma melhor limpeza e retirada de alumina na superfície do eletrodo. Na segunda etapa, varreu-se o potencial em uma janela de 0 a 1,0 V com velocidade de varredura de $1,0 \text{ V s}^{-1}$, depois na mesma janela aplicou-se uma velocidade de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ utilizando como eletrólito ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a fim de garantir a retirada de qualquer partícula de alumina existente na superfície do ECV.

Resultados e Discussão

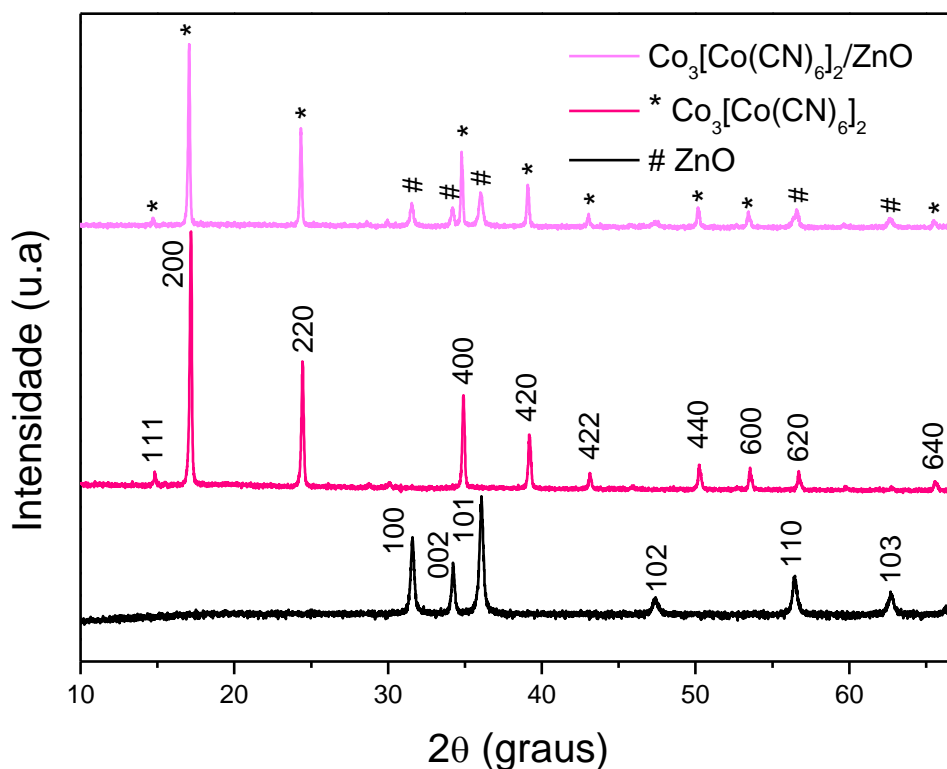
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estrutura e arranjo supramolecular

Com o intuito de analisar a organização estrutural e cristalinidade do nanomaterial híbrido, foi realizada a análise de difração de Raios-X (DRX). A Figura 15 ilustra os padrões cristalográficos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (JCPDS No. 77-1161) e ZnO (JCPDS No. 76-1849), exibindo estrutura cúbica de face centrada (cfc) e hexagonal do tipo wurtzita para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (LI et al., 2016; CARVALHO et al., 2015; CAO et al., 2005; HU et al., 2011) e ZnO , respectivamente (PUDUKUDY et al., 2014; MAO et al., 2014).

Na Figura 15, pode-se observar picos bem definidos para os três nanomateriais na faixa de 10 a 65 graus. O $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ exibiu quatorze picos principais, sendo cinco desses relacionados ao ZnO em 31° (100), 34° (002), 36° (101), 56° (110) e 62° (103) e nove picos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ em 15° (111), 17° (200), 24° (220), 34° (400), 39° (420), 43° (422), 50° (440), 53° (600), 65° (640) indicando a presença das fases cfc e hexagonal de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO , respectivamente. As análises revelaram concordância entre os difratogramas do nanomaterial híbrido e dos precursores, não apresentando picos relacionados a outras fases e/ou a presença de impurezas nas amostras.

Figura 15. Padrões cristalográficos (a) JCPDS $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e (b) JCPDS ZnO; Difratograma (c) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$.



Fonte – Arquivo Pessoal.

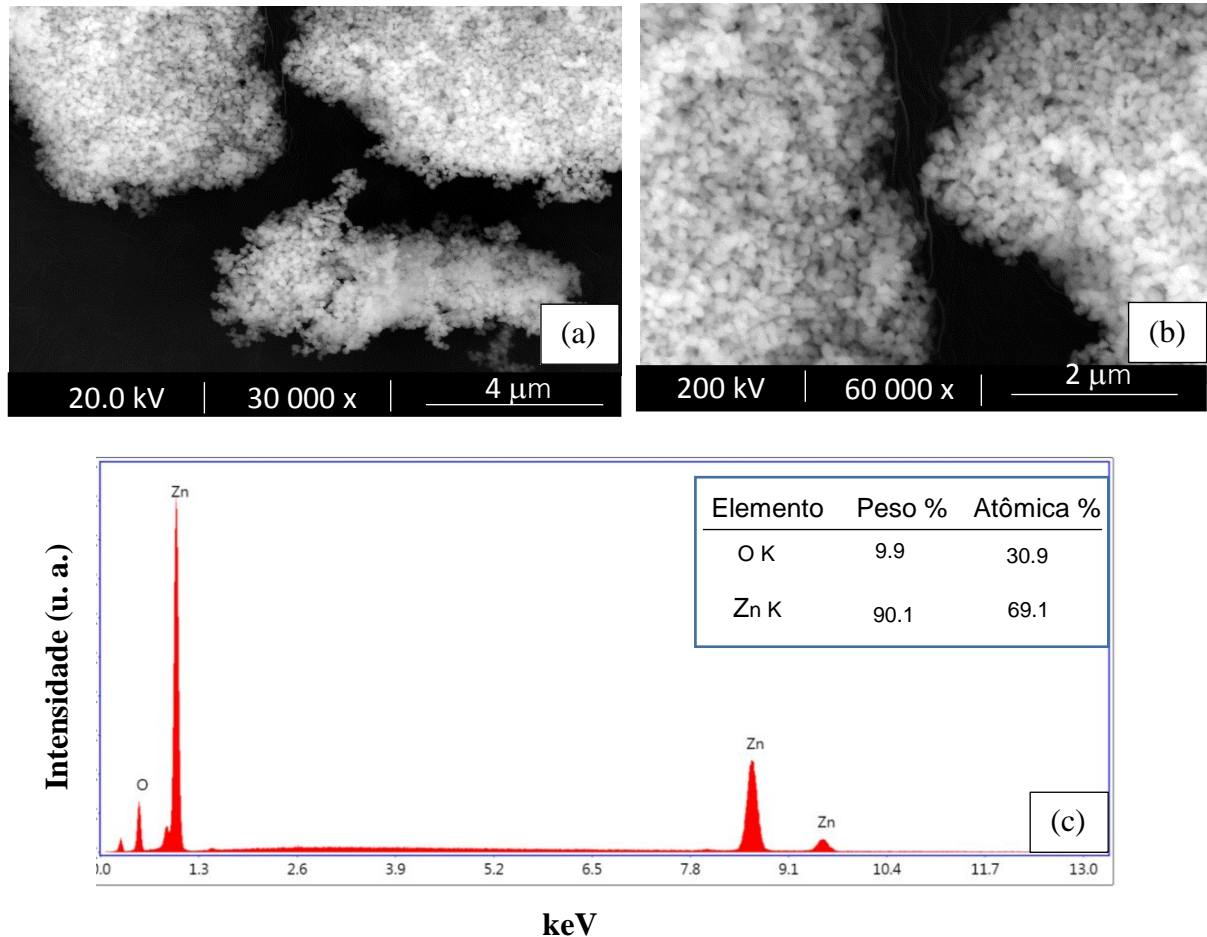
A fim de investigar a morfologia e a estrutura do ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, bem como a composição química de cada nanomaterial, foi realizada a técnica de MEV/EDS.

A morfologia de nanomateriais pode variar de acordo com o tempo de síntese, temperatura de calcinação, entre outros fatores. A estrutura do ZnO, que apresenta uma estrutura de coordenação tetraédrica (discutida anteriormente) com uma superfície polar, permite a formação de várias nanoestruturas tais como: nanomolas, nanoanéis, nanoarcs, nanohélices, nanofios (WANG, 2008), nanobastões (ATOURKI et al., 2016; FU et al., 2015), nanocápsulas, esferas (PUDUKUDY et al., 2013), formato tipo flor (ZANG et al., 2015) e outros.

A Figura 16 ilustra as morfologias obtidas para o ZnO (a) e (b) calcinado a 300 °C. Pode-se observar formação de agregados supramoleculares de nanopartículas ZnO. Essa agregação pode estar relacionada a alta energia superficial das nanopartículas de ZnO (RAOUFI, 2013). Por apresentar um pequeno tamanho, não foi possível ver com maiores detalhes a morfologia do ZnO, sendo analisada mais adiante por MET. A pureza da amostra

foi investigada por EDS acoplado ao MEV (Figura 12 (c)) e apresenta a composição química apenas dos elementos que formam o ZnO, Zn (90,1%) e O (9,9%).

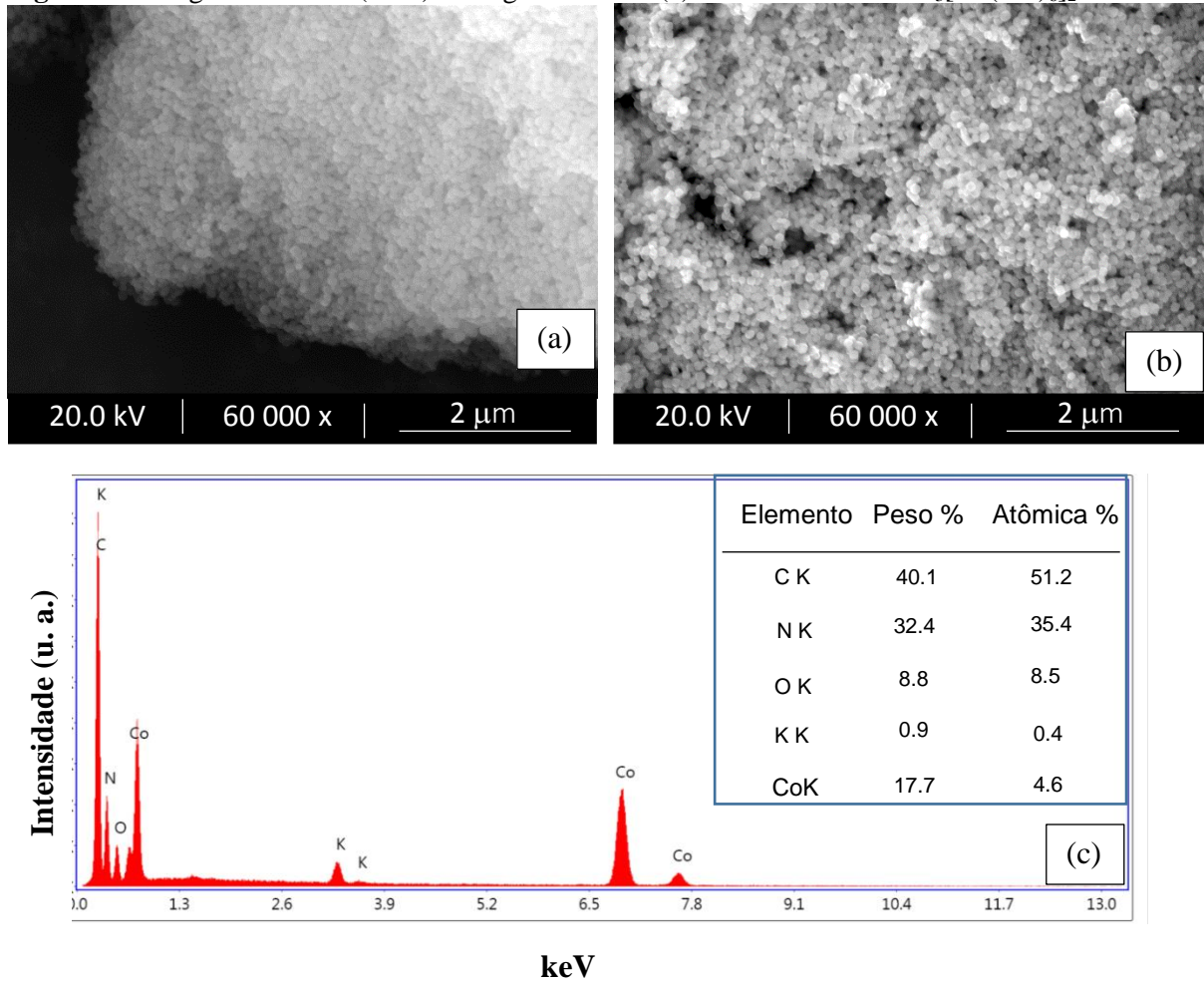
Figura 16. Imagens de nanopartículas de ZnO: MEV (a e b) e EDS ©.



Fonte – Arquivo Pessoal.

As imagens da morfologia do análogo de azul da Prússia de cobalto é ilustrada na Figura 17 (a e b). A superfície do análogo é rugosa formada pela agregação de pequenos nanocubos, mais definidos na Figura 17 (b) (NIE et al., 2014). A composição química do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ foi analisada por EDS acoplado ao MEV (Figura 17 (c)). Observou-se na Figura 17 (c) que a composição percentual dos elementos que compõe o complexo é compatível com sua estrutura química apresentando: C (40,1%), N (32,4%), O (8,8%), K (0,9%) e Co (17,7%). O percentual de K encontrado na composição química do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ é abaixo do erro do equipamento.

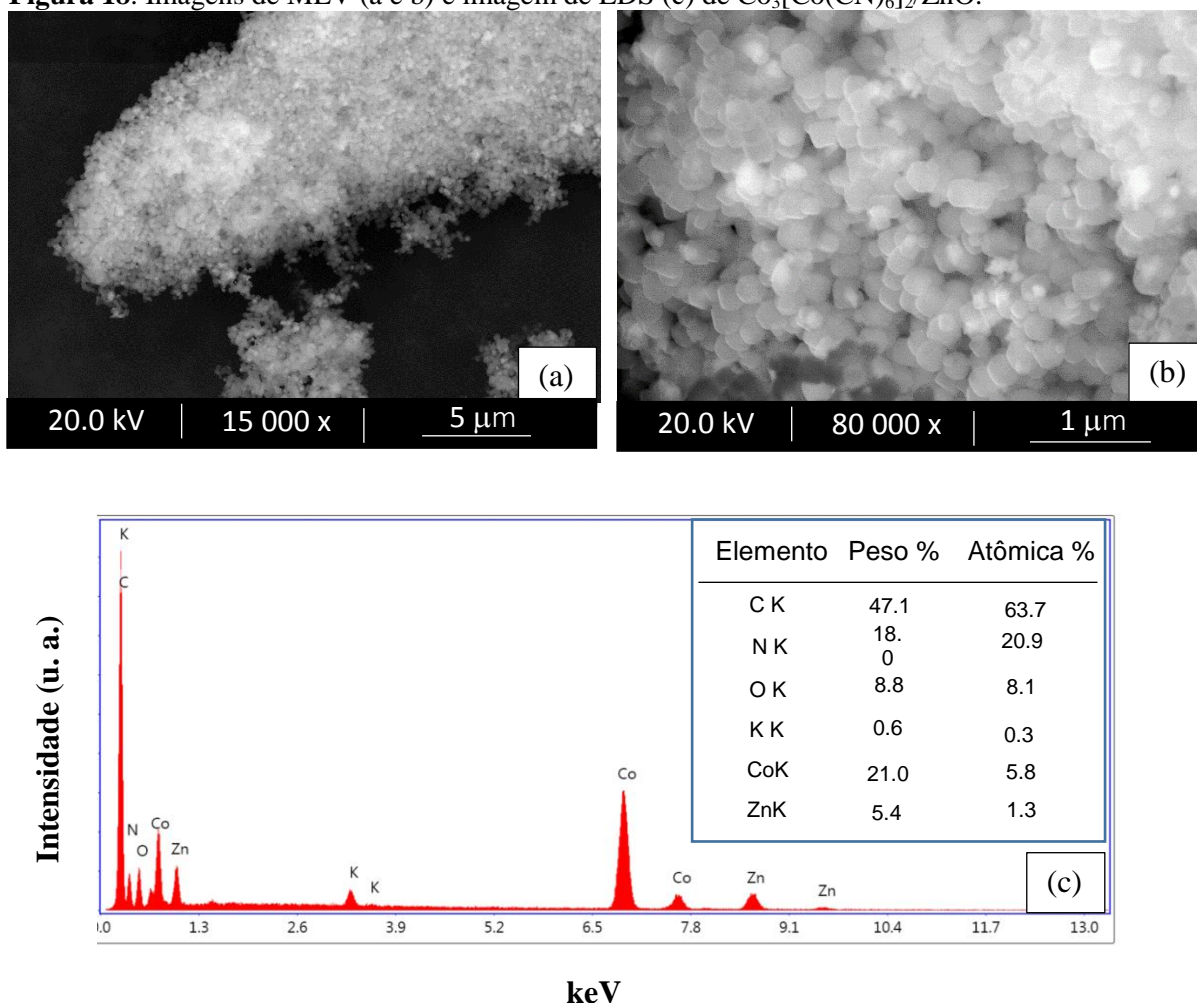
Figura 17. Imagens de MEV (a e b) e imagem de EDS (c) de nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.



Fonte – Arquivo Pessoal.

A morfologia e forma do nanomaterial híbrido é ilustrado na Figura 18 (a e b). Percebe-se que as imagens são parecidas com as apresentadas para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Isso acontece devido o ZnO estar presente na amostra em pouca quantidade. Essa evidência pode ser comprovada no EDS (Figura 18 (c)), na qual exibe todos os elementos referentes ao $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ao ZnO, porém o Zn e O aparecem em pouca quantidade. Esta explicação ficará mais clara observando as imagens de MET.

Figura 18. Imagens de MEV (a e b) e imagem de EDS (c) de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$.



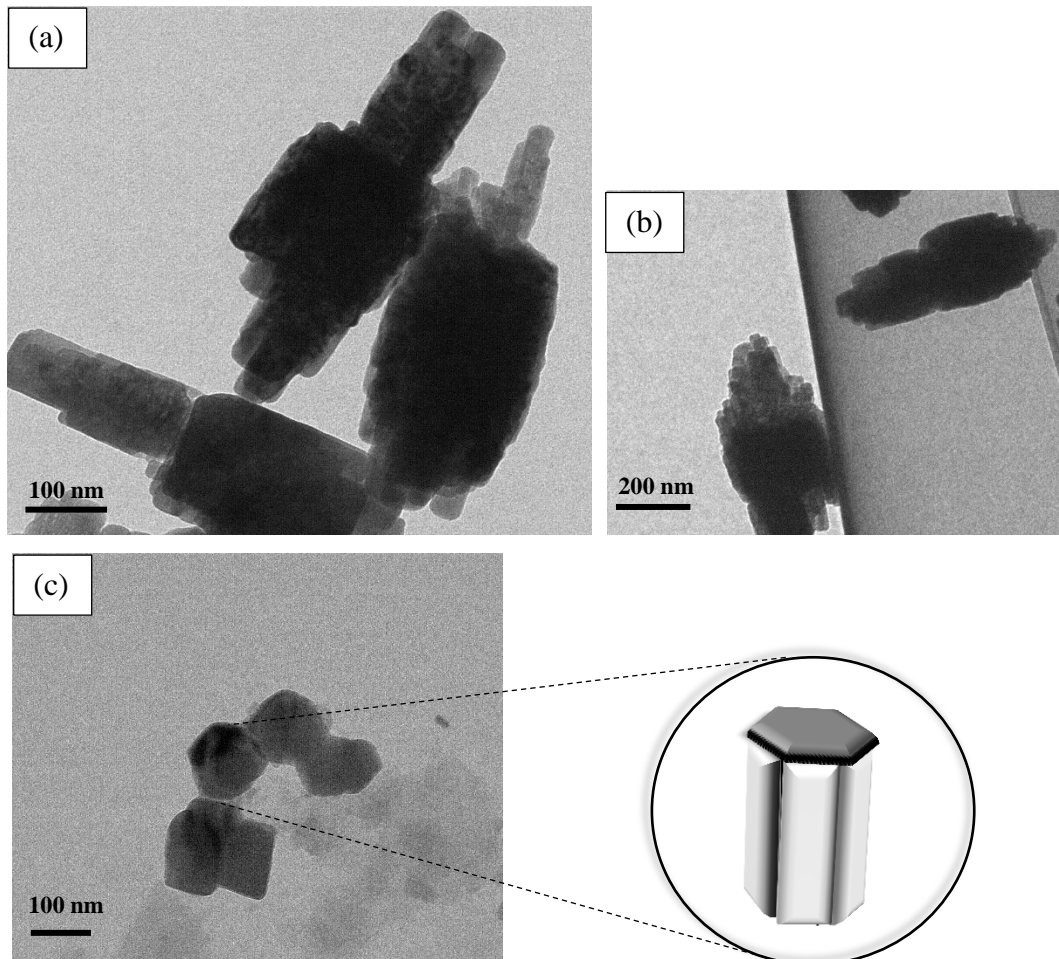
Fonte – Arquivo Pessoal.

Com o objetivo de analisar a organização supramolecular e tamanho dos nanomateriais, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O óxido de zinco apresentou uma organização polidispersas com bastões de diversos tamanhos. Este conjunto de bastões crescem em um mesmo sítio de nucleação, de forma a se aglomerarem (Figura 19 (a-b)).

A Figura 19 (c) ilustra a nanopartícula de ZnO vista em outro ângulo, indicando a presença de nanobastões com estrutura hexagonal, como sugerido na análise de DRX. Esta mesma forma é reportada na literatura por vários autores em diferentes métodos. Pudukudy e colaboradores, através do método de precipitação, obtiveram nanocápsulas e outras morfologias (esférica e nanobastões) com diferentes temperaturas de calcinação (PUDUKUDY et al., 2014). A forma de nanobastões pode ser obtida por diferentes métodos de preparação como ZnO eletrodepositado em solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 NH_4Ac e EDA, com diâmetro de 300-600 nm (FAN et al., 2009), ZnO sintetizado utilizando dietileno

glicol (DEG) como solvente (CHIENG et al., 2012), pelo método sol-gel (YANHONG et al., 2004).

Figura 19. Imagens de microscopia de transmissão para nanobastões de ZnO com escalas de (a) 100 nm, b) 200 nm e c) 100 nm.



Fonte – Arquivo Pessoal.

A Figura 20 ilustra a formação de nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ com distribuição polidispersa (CARVALHO et al., 2015). Os nanocubos ficam bem próximos devido ao contato supramolecular (Figura 20 (a-c)).

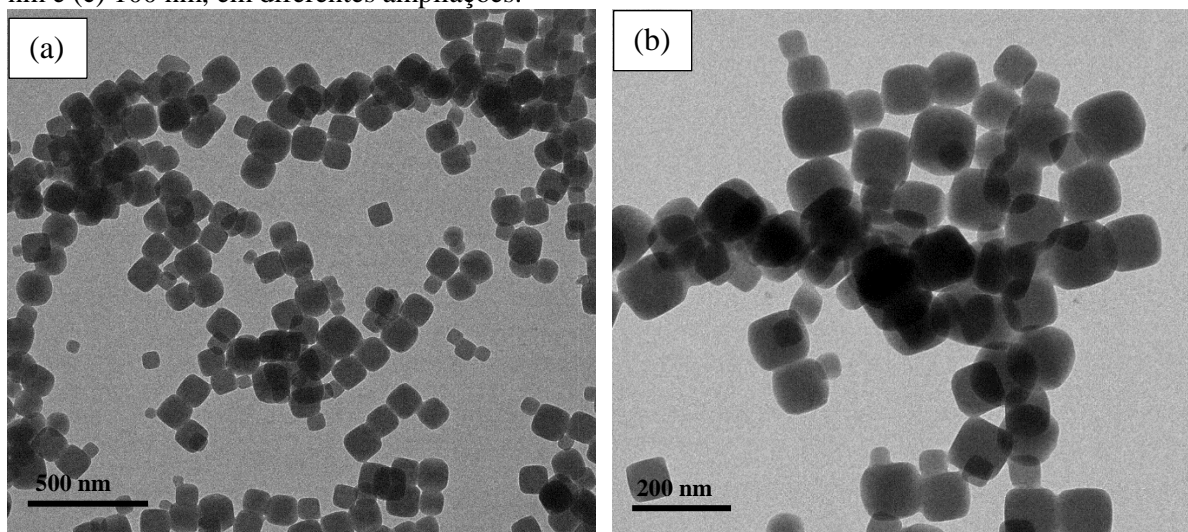
Além de possibilitar a análise da forma das partículas, dispersão e distribuição de tamanho, as imagens de MET foram utilizadas na obtenção do tamanho médio das partículas. A Figura 21 exibe o histograma da distribuição de comprimento da aresta das partículas ($n = 245$), com tamanho médio de 118 nm para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Muitos são os trabalhos apresentados na literatura relacionados a forma do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ em nanocubos e são apresentadas na Tabela 2.

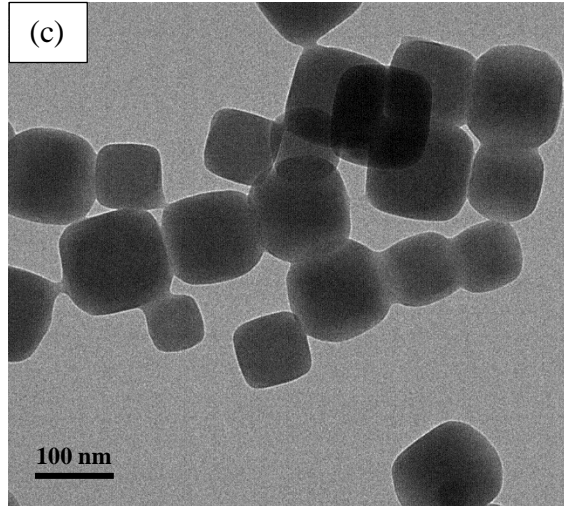
Tabela 2. Referencias da literatura para a forma do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ em nanocubos com diferentes métodos de preparação.

Compostos utilizados	Tamanho médio (nm) dos nanocubos	Referência
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ nanocubos Recobertos com partículas de Pd	100	LI et al., 2016
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ na presença de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS)	170 e 500	HU et al., 2011
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ nanocubos decorados Com β -ciclodextrina	85	CARVALHO et al., 2015
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ nanocubos	200-300	NIE et al., 2014
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ poliedral, cubos e bastões	50 e 500	CAO et al., 2005

Fonte – Arquivo Pessoal.

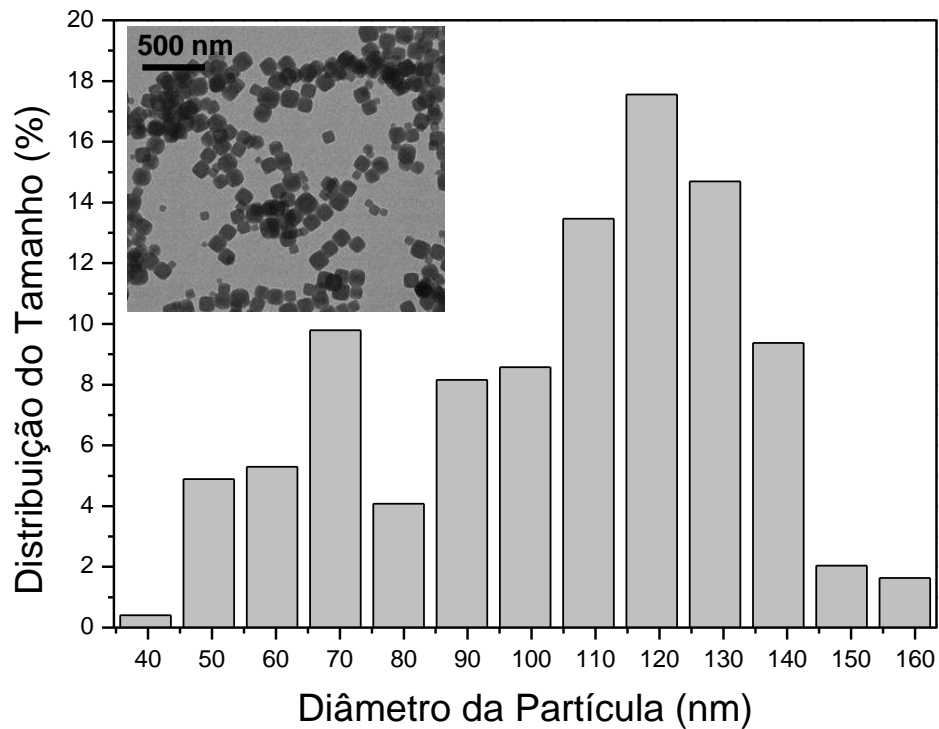
Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (a) 500 nm, (b) 200 nm e (c) 100 nm, em diferentes ampliações.





Fonte – Arquivo Pessoal.

Figura 21. Histograma da distribuição do comprimento da aresta das partículas para nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e a imagem de MET correspondente.



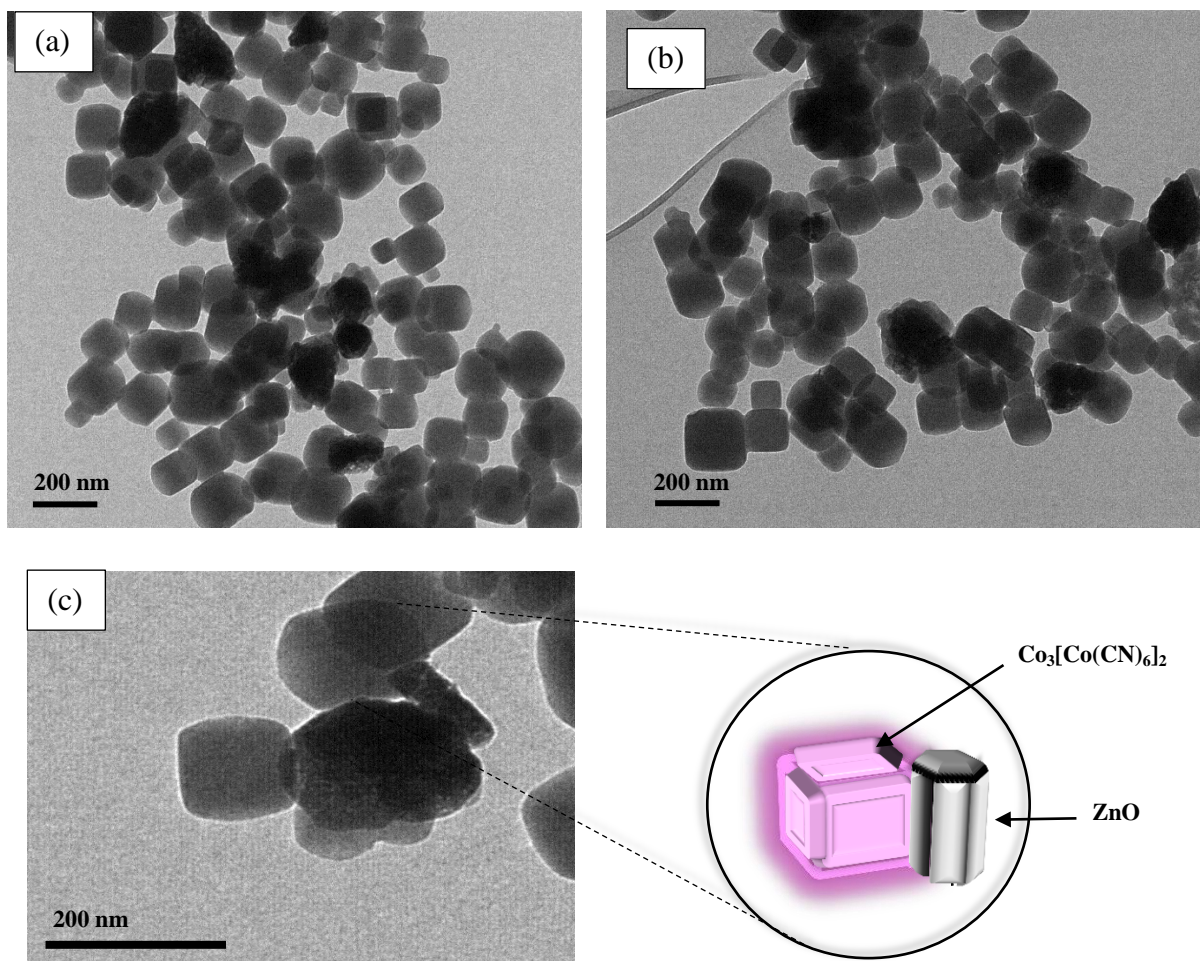
Fonte – Arquivo Pessoal.

As imagens de MET para o nanomaterial híbrido está ilustrado na Figura 22 (a-c). Nesta figura observa-se uma organização supramolecular contendo os nanocubos do derivado do azul da Prússia de cobalto e alguns aglomerados de bastões de ZnO em regiões com maior

densidade de partículas. Os nanocubos são mais definidos e estão em maior quantidade (assim como foi identificado no MEV/EDS para o nanomaterial $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$). Nas imagens da Figura 22 (a e b), os nanobastões estão nas regiões mais escuras da imagem, de forma a terem um contato com a superfície de alguns nanocubos que estão próximos. A Figura 22 (c), apresenta uma maior ampliação da imagem de forma a ser perceptível a interação supramolecular entre os dois materiais.

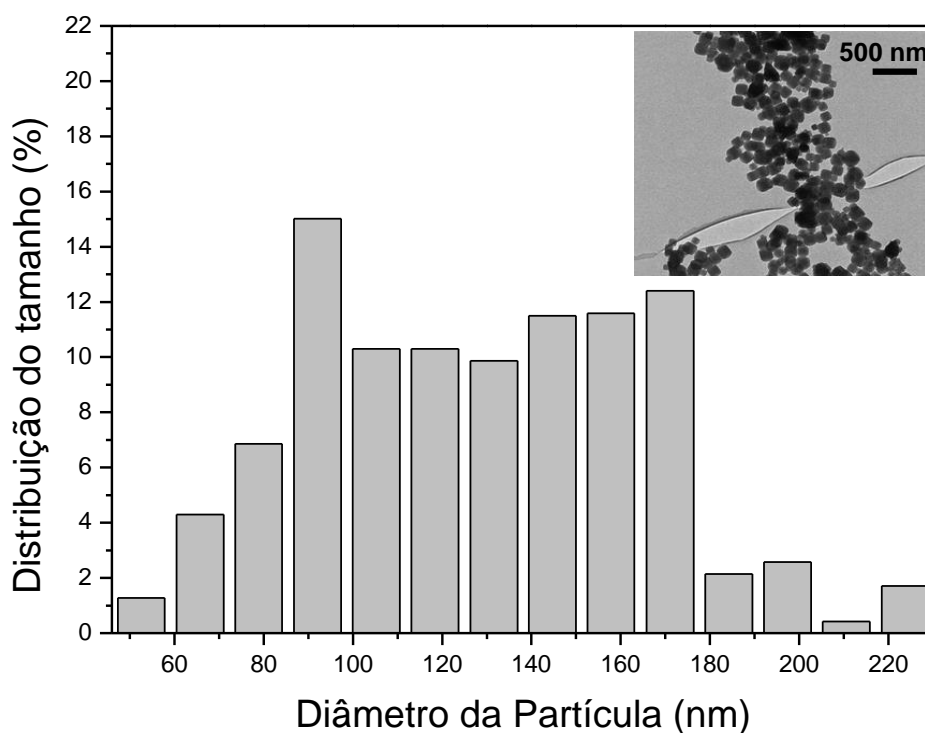
De modo similar ao complexo $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, o histograma da distribuição de comprimento da aresta das partículas ($n = 233$) apresentou um tamanho médio de 92 nm para os nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ na presença do ZnO (Figura 23). Percebe-se que houve uma diminuição do tamanho dos nanocubos comparados com o isolado, provavelmente devido ao contato supramolecular entre nanobastões e nanocubos impedindo o crescimento.

Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (a) 200 nm e (b) 200 nm em diferentes ampliação da imagem.



Fonte – Arquivo Pessoal.

Figura 23. Histograma da distribuição do tamanho do comprimento da aresta das partículas para nanocubos de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ do material híbrido. Destaque: imagem de MET correspondente.

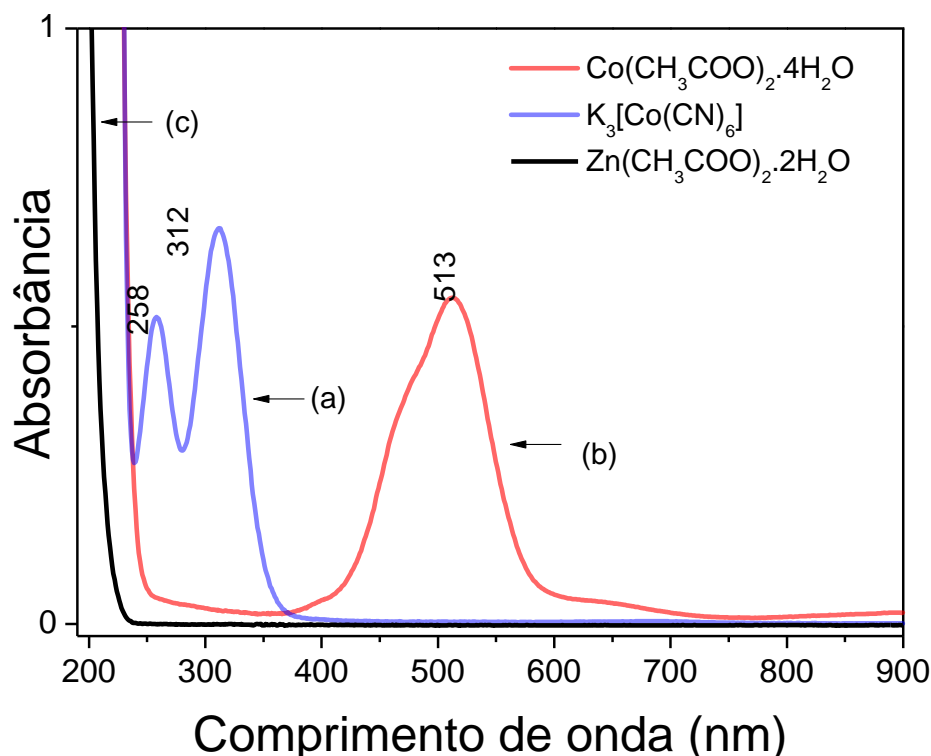


Fonte – Arquivo Pessoal.

4.2 Análise espectroscópica

A fim de investigar a formação do material híbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ em suspensão coloidal, foram registrados os espectros eletrônicos na região do Uv-vis dos precursores e o nanomaterial. Na Figura 24 ilustra as transições eletrônicas provenientes dos precursores do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Observou-se que a solução do $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}$ (espectro 24 (a)) exibiu duas absorções com λ_{max} em 258 nm ($\epsilon = 172 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e outra em 312 nm ($\epsilon = 222 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e a solução do $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ (espectro 20 (b)) obteve um λ_{max} em 513 nm ($\epsilon = 5,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuídas às transições d-d (CARVALHO, C. et al., 2015). A Figura 24 (c) reporta o espectro característico do precursor do ZnO ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), não obtendo nenhuma absorção.

Figura 24. Espectros eletrônicos na região do UV-vis para soluções aquosas do: (a) $K_3[Co(CN)_6]$ ($3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), (b) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ($1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e (c) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

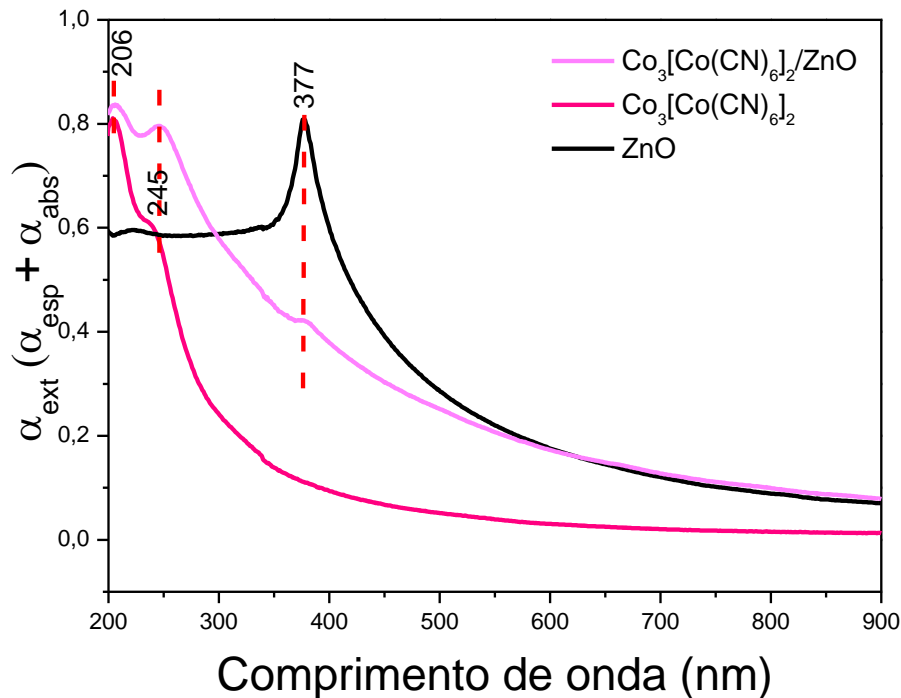


Fonte – Arquivo pessoal.

Os espectros eletrônicos do $Co_3[Co(CN)_6]_2$ (Figura 25) apresentaram uma banda de absorção máxima em 206 nm e um pequeno ombro em 245 nm atribuídas a uma transferência de carga ligante-metal (TCLM), diferentes daquelas absorções oriundas dos seus precursores, indicando a formação de um novo produto (CARVALHO, C. et al., 2015). Um pico de absorção da formação do óxido de zinco puro é também observado em um comprimento de onda de 377 nm, que pode ser atribuído à absorção do *band gap* intrínseca de ZnO, devido as transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) (AZARANG et al., 2014). Este valor está de acordo com a literatura, pois a banda característica do óxido de zinco surge na região de 360 a 380 nm (CHIENG, B. W., et al., 2012; FU, et al, 2015; VERMA et al., 2015). A sua forte e ampla absorvância nessa região está relacionada a grande área superficial das nanopartículas de ZnO em relação ao volume, a presença de defeitos na estrutura e também a escolha da temperatura de calcinação, pois em temperaturas mais elevadas tem-se uma baixa intensidade de absorção (FILHO, A. M., 2012; VERMA et al.; 2015). Observa-se ainda que o espectro eletrônico do nanomaterial híbrido

apresentou um perfil das absorções características dos materiais isolados ($\lambda_{\max} = 206, 245$ e 377 nm).

Figura 25. Espectros eletrônicos na região do UV-vis para as suspensões do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (3×10^{-5} mol L^{-1}), ZnO (9×10^{-4} mol L^{-1}) e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (2.5×10^{-5} mol L^{-1}).



Fonte – Arquivo Pessoal.

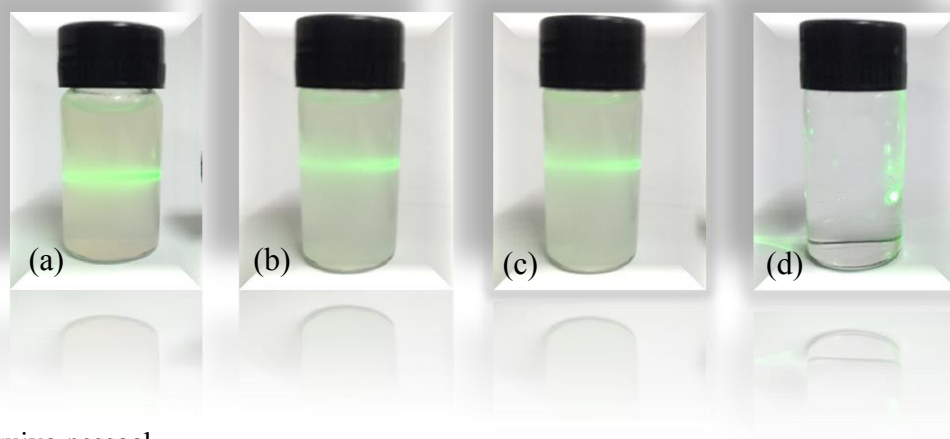
Interessante observar que houve um aumento da linha de base para as suspensões coloidais, ocasionado pela dispersão da luz de acordo com a lei de Mie, representado na Eq. 8. Esta é uma evidência da formação de nanopartículas. Seu comportamento é descrito por um feixe de luz, que ao passar por uma suspensão coloidal obtém a absorvância de luz total (conhecido como coeficiente de extinção, α_{ext}), que é o somatório da radiação absorvida (α_{abs}) mais a radiação espalhada (α_{esp}) (CARVALHO, C. et al., 2015),

$$\alpha_{\text{ext}} = \alpha_{\text{abs}} + \alpha_{\text{esp}} \quad (8)$$

De modo a corroborar com o indicativo da formação das nanopartículas, as suspensões coloidais dos materiais precursores e do nanomaterial híbrido foram investigadas pelo efeito Tyndall. Este é observado devido as nanopartículas provocarem uma dispersão da luz ao passarem pelo feixe de luz do laser, interagindo com a suspensão coloidal dos nanomateriais. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 26. Ao analisar esse efeito na

água (Figura 26 (d)), percebe-se que o feixe de luz não encontra partículas em seu caminho, assim não ocorre o espalhamento da luz.

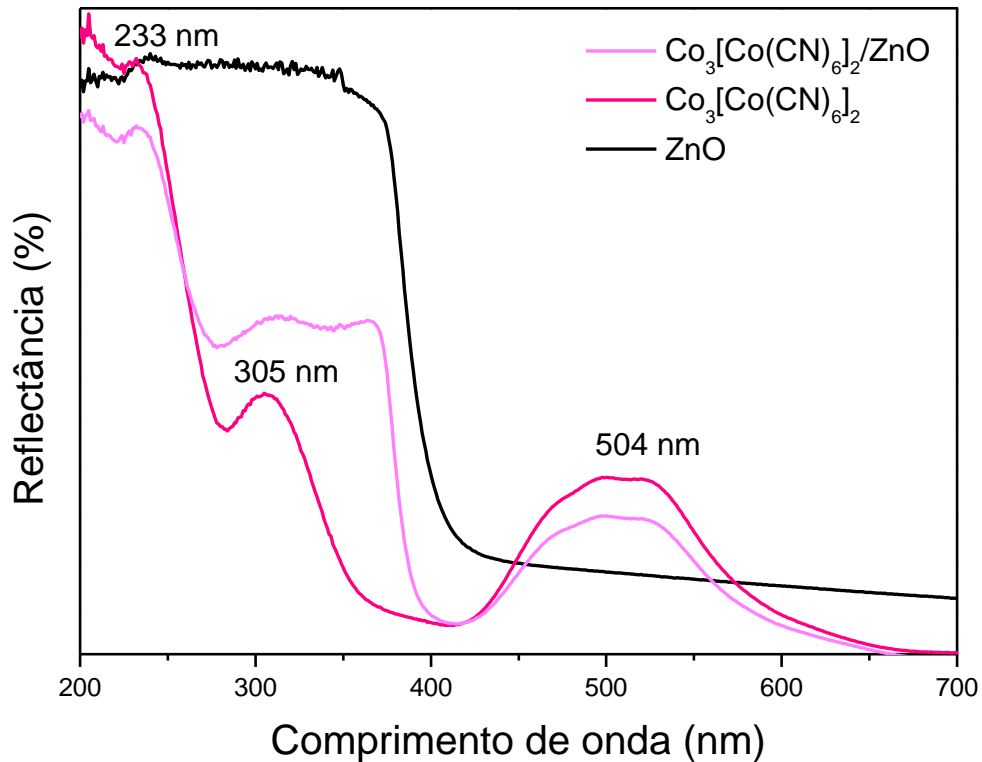
Figura 26. Efeito Tyndall para as suspensões coloidais (a) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$; (b) ZnO; (c) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ e (d) água.



Fonte – Arquivo pessoal.

Investigou-se o comportamento óptico dos materiais utilizando a técnica de reflectância difusa, devido os nanomateriais serem sólidos (pó) e poderem ter uma maior precisão dos valores de *band gap* encontrados. A banda característica para o ZnO NPs é encontrada em 400 nm (SHARMA et. al., 2015). Para o análogo de azul da Prússia de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) tem-se bandas em 233, 305 e 504 nm atribuídas a transferência de carga ligante-metal (TCLM) e a transferência de carga metal- metal (TCMM ou transferência de carga intervalência (TCIV)), respectivamente. A última transição eletrônica é comumente encontrada em complexos bi ou polinucleares de valência mista como o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{Co}^{2+}\text{-CN-Co}^{3+}$) (BUCHOLD et al., 2007; ROCHA et al., 2002), representado na Figura 27. Essas absorções são similares aos resultados de UV-vis para os nanomateriais em suspensão coloidal. Quando funcionalizado com o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, o ZnO tem sua banda em menor comprimento de onda (390 nm) e conseqüentemente uma maior energia de *band gap* (Figura 28). Pode-se enfatizar que no espectro de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ encontram-se todas as bandas relacionadas aos seus materiais de partida.

Figura 27. Espectros da reflectância difusa de ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ na região do UV-vis.

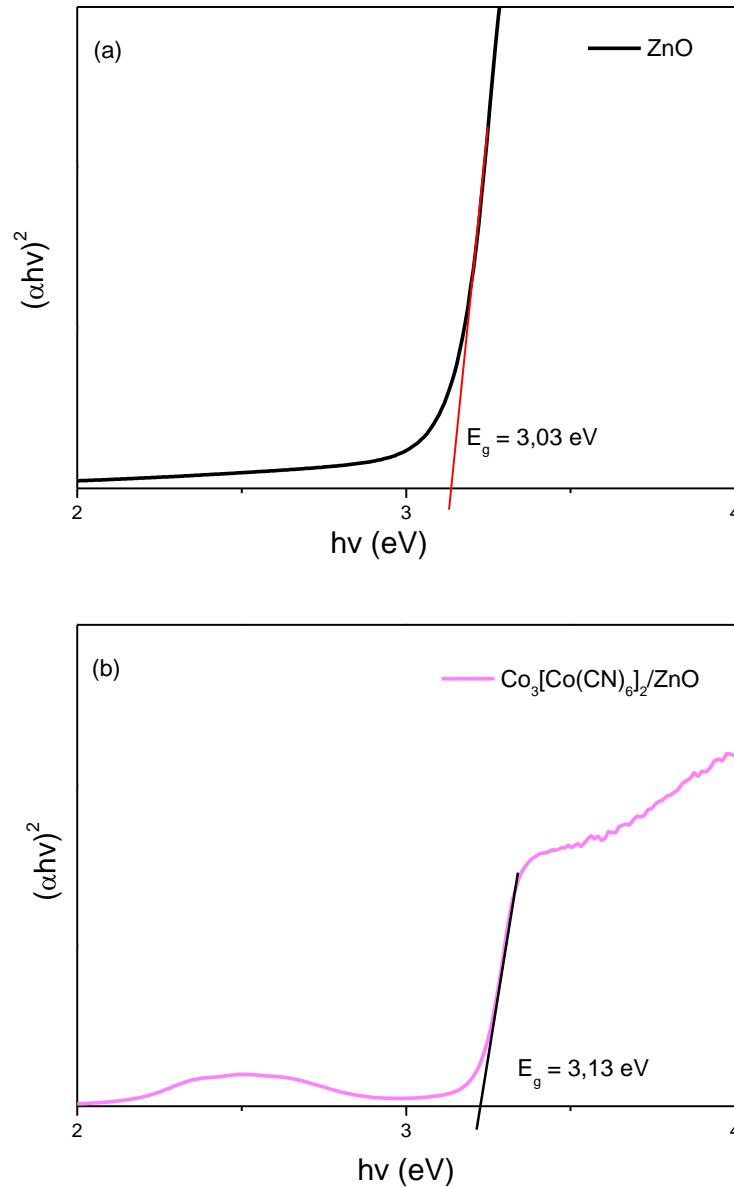


Fonte – Arquivo Pessoal.

O comportamento óptico do ZnO e do material híbrido é ilustrado na Figura 28 (a) e (b), respectivamente. Através das absorções eletrônicas do ZnO e do material híbrido, o valor do *band gap* pode ser calculado usando a função de emissão de Kunbelka-Munk, que é a relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia do fóton (FU, Li et al, 2015, VERMA et al., 2015). A partir dos resultados exibidos nos espectros de absorção (UV-vis) com refletância difusa, fez-se a extrapolação da tangente da parte linear até o eixo das abscissas.

O ZnO apresentou um *band gap* em torno de 3,03 eV, diferente do ZnO puro (*bulk*) de 3,27 eV (SHARMA et al., 2014; FATIN et al., 2012), e o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ um *band gap* de 3,13 eV. Por estarem nos parâmetros de energia de *gap* para materiais semicondutores, ambos materiais apresentaram um ótimo valor de *gap* nas propriedades desejadas.

Figura 28. Espectros eletrônicos na região do UV-vis e (b) plot do $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ de acordo com o espectro (a) para as suspensões do (a) ZnO ($9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e (b) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

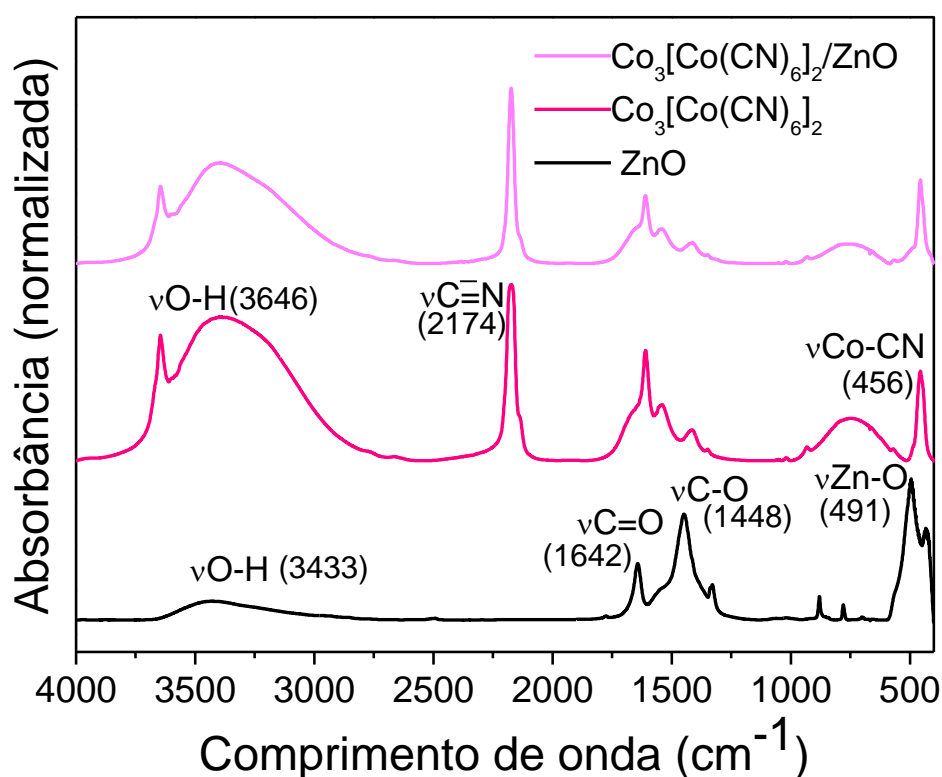


Fonte – Arquivo Pessoal.

A formação do nanomaterial híbrido contendo $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO foi investigada por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) na região de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilha de KBr como matriz. No espectro do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (Figura 29) observou-se o estiramento em 3646 cm^{-1} atribuído às moléculas de água ligadas aos cátions metálicos (LEJEUNE, J.; et al., 2014). A presença do estiramento $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ em 2174 cm^{-1} indica fortemente a formação do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, atribuído ao fragmento $\text{Co}^{2+}\text{-CN-Co}^{3+}$,

presente ao longo da estrutura do complexo bem como $\nu\text{Co-CN}$ em 456 cm^{-1} . (SHRIVER, D. F. et al., 1969; CARVALHO et al., 2015). Para o espectro do ZnO, o estiramento OH^- em 3433 cm^{-1} é devido a presença de água de hidratação (MOHAJERANI et al., 2008), o pico em 1642 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de C=O assimétrico e simétrico (do grupo acetato não removido na lavagem), respectivamente (SHARMA, R. K. et al, 2015). Sabe-se que com o aumento de temperatura de calcinação tem-se uma diminuição acentuada tanto no estiramento OH^- quanto na vibração de C=O (SHARMA, R. K. et al, 2015), porém a temperaturas mais elevadas de calcinação há formação de nanopartículas maiores com propriedades modificadas (PUDUKUDY, M. et al., 2014). O pico em torno de 491 cm^{-1} referente do $\nu\text{Zn-O}$ foi atribuída à formação do ZnO (PUDUKUDY, M. et al., 2014), similar ao observado por SHARMA et al, 2015. A Tabela 3 exhibe a atribuição dos principais picos de estiramentos dos nanomateriais $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO. O espectro vibracional do material híbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ exibiu a contribuição dos espectros de seus precursores.

Figura 29. Espectros vibracionais na região do infravermelho para ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ em pastilhas de KBr (1% de cada amostra).



Fonte – Arquivo Pessoal.

Tabela 3. Tentativa de atribuição dos principais estiramentos para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO.

Nanomaterial	Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	3646	$\nu\text{O-H}$
	2174	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
	456	$\nu\text{Co-CN}$
ZnO	3433	$\nu\text{O-H}$
	1642 e 1448	$\nu\text{C=O}$
	491	$\nu\text{Zn-O}$

Fonte – Arquivo Pessoal.

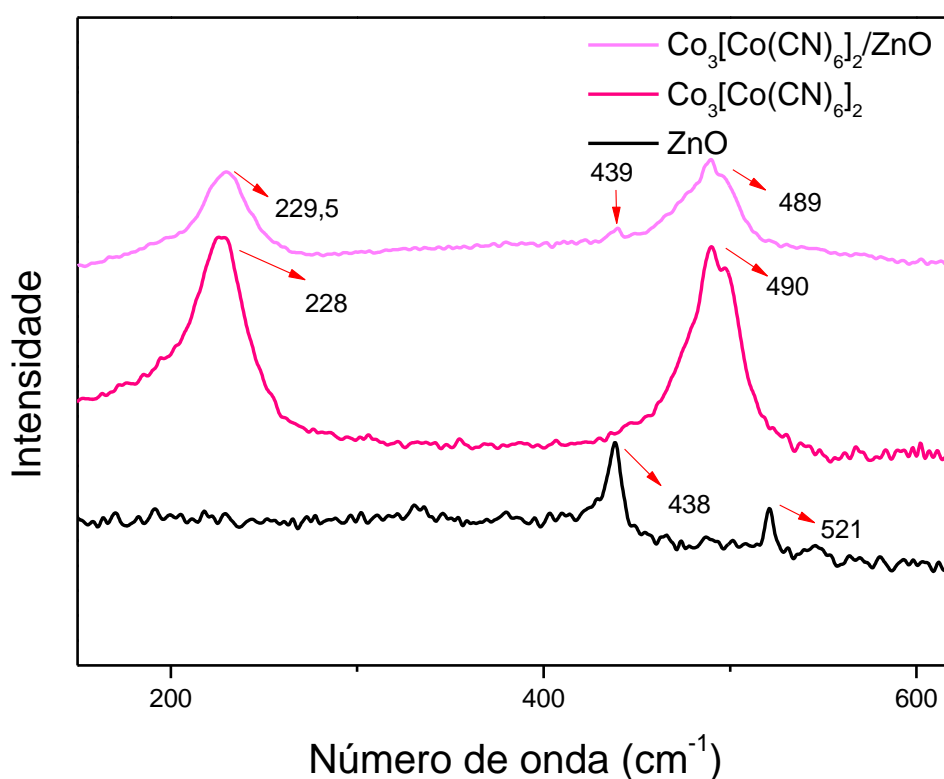
Como observado na Figura 29, os espectros vibracionais para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e o material híbrido são semelhantes, devido a sobreposição das bandas principais dos materiais. Neste sentido, utilizou-se a técnica Raman a fim de investigar esse comportamento.

A Figura 30 exibe os espectros Raman do ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ analisados na região de 150 a 1000 cm^{-1} . A literatura reporta que o ZnO na sua forma wurtzita hexagonal pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 , possuindo os modos ativos no Raman: $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, no qual seus átomos ocupam sítios de uma simetria C_{3v} (DECREMPS et al, 2002; MOHAJERANI et al., 2008).

De acordo com a teoria de grupo, o modo E_2 divide-se em dois modos: de baixa frequência de fônons (E_{2L}) e o de alta frequência (E_{2H}). O principal pico no espectro do ZnO ocorre em 438 cm^{-1} (E_{2H}), a qual confirma a formação de uma estrutura wurtzita hexagonal, sendo explicada pelo modo fônons não-polar no ZnO NPs e no nanomaterial $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (KHAN, 2010; BEHERA et al., 2008) como apresentada também no FTIR. Esse modo ativo (E_{2H}) pode estar relacionado também a presença de defeitos no nanomaterial, provocado por um deslocamento para o azul (*blue-shifted*) (KHAN, 2010) como evidenciada pela técnica de fotoluminescência. OLIVEIRA, 2009, esse modo ativo do ZnO é devido à movimentação de Zn na rede cristalina (OLIVEIRA et al., 2009).

Conforme colocado por MOHAJERANI et al., 2008, os sinais de Raman são bem sensíveis para um cristal, ainda mais quando apresenta defeitos em sua estrutura. Isso pode ser relevante ao analisar o espectro do ZnO (Figura 30), pois não apresenta muitos sinais pertencente ao mesmo. O espectro do análogo de azul da Prússia de cobalto apresentou dois modos ativos bem intensos em 228 e outro em 490 cm^{-1} e estes mesmo modos são encontrados no nanomaterial híbrido sugerindo a presença dos nanomateriais ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO) no $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, o qual não pôde ser identificado pela técnica de FTIR.

Figura 30. Espectros Raman para ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{ZnO}/\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.



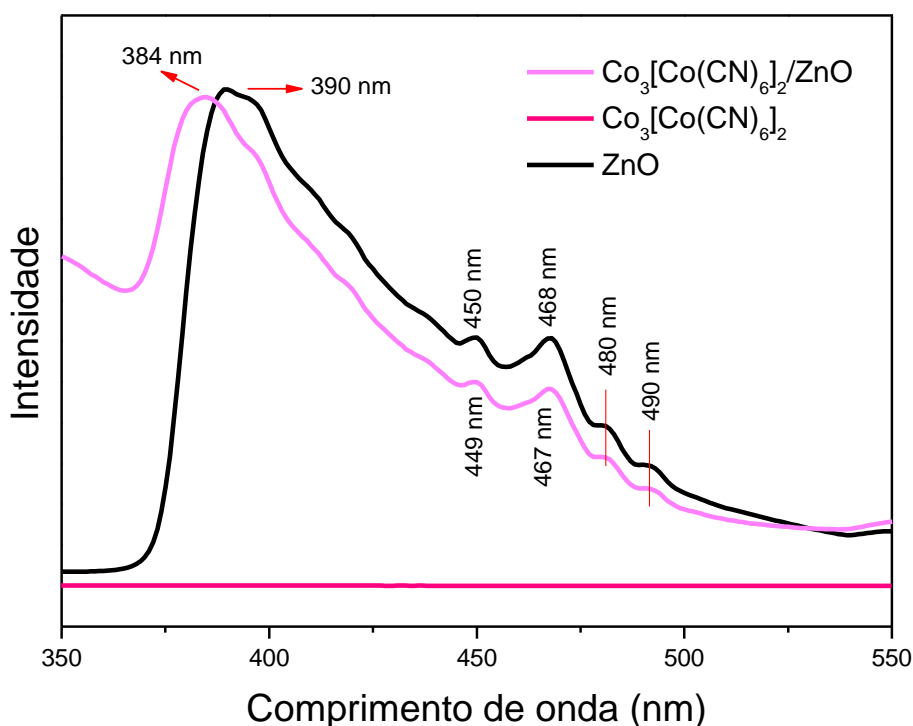
Fonte – Arquivo Pessoal.

As propriedades fotoluminescentes dos materiais ZnO NPs, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ foram investigadas com base nos espectros reportados na Figura 31. O espectro apresentou bandas de emissões com comprimentos de onda entre 350 a 550 nm em comprimento de onda de excitação de 300 nm. Nota-se que tanto o nanomaterial híbrido como o ZnO apresentaram as mesmas bandas de emissão tanto na região do UV (WANG, 2004) como no visível, sendo a região do UV a mais intensa. Nessa região, o ZnO apresentou uma banda característica em torno de 390 nm e ao ser funcionalizado com o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ocorreu um deslocamento dessa banda para 384 nm, deslocando-se para o azul (*blue shift*).

Este deslocamento pode estar associado a diminuição do tamanho das partículas do ZnO para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ bem como o aumento da energia do *band gap*, como apresentado na espectroscopia eletrônica na região de UV-vis por reflectância difusa (WANG, 2004; VERMA et al., 2015).

O nanomaterial híbrido e o ZnO apresentaram emissões na região do visível. Apesar de serem pouco intensas, essas caracterizam os defeitos presentes na estrutura dos materiais investigados. Observou-se na região do visível apenas emissões azuis, características dessa região, como em 449 nm atribuída à transição entre o nível do éxciton (E) e oxigênio intersticial (O_i), 467 nm e 480 nm referente ao zinco intersticial (Zn_i) para a banda de valência (BEHERA et al., 2008; AHN et al., 2009; VERMA et al., 2015). A diminuição da intensidade fotoluminescente em $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ pode estar relacionada a uma desordem estrutural na rede do ZnO. Na Tabela 4 encontra-se a atribuição das bandas analisadas no espectro do nanomaterial híbrido e ZnO NPs (Figura 31). O $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ não apresentou nenhuma banda de emissão.

Figura 31. Espectros de emissão (FL) do ZnO, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ dispersas em água com uma energia de excitação de 300 nm.



Fonte – Arquivo Pessoal.

Tabela 4. Tentativa de atribuição das bandas de emissão do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ e ZnO NPs.

Bandas (nm)	Atribuições
384	Emissão excitônica
449	Transição entre o nível do éxciton (E) e oxigênio intersticial (O_i)
467-480-490	Transição entre zinco intersticial (Zn_i) e banda de valência (BV)

Fonte – BEHERA et al., 2008, VERMA et al 2015.

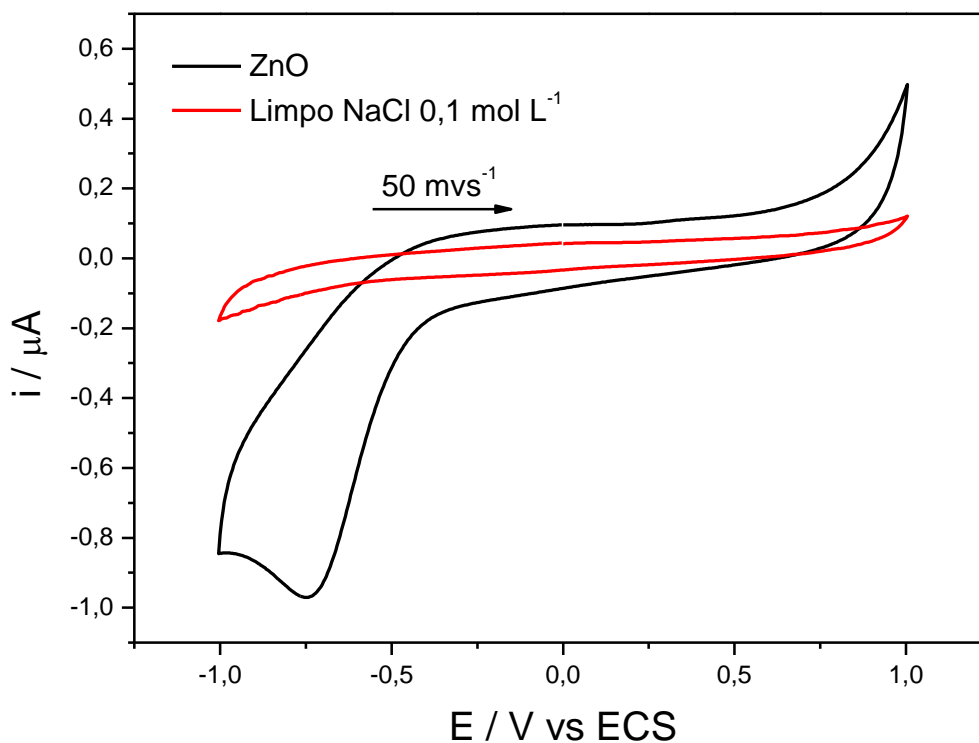
4.3 Estudo eletroquímico

Por possuir canais mais largos do que o PB, o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ apresenta resposta eletroquímica tanto em eletrólitos contendo K^+ quanto em Na^+ , o que despertou o interesse dos pesquisadores por estudos eletroquímicos em diferentes tipos de eletrólitos suporte (ex. KCl e NaCl). No LAS, SILVA, 2014 realizou uma investigação eletroquímica através da técnica de voltametria cíclica, usando os eletrólitos KCl e NaCl e ITO como eletrodo de trabalho. Neste trabalho, as propriedades eletroquímicas do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ como reversibilidade e sensibilidade foram favorecidas utilizando o eletrólito NaCl . Com base nesse estudo, a investigação eletroquímica dos materiais ZnO e do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ em nosso trabalho foi realizado por voltametria cíclica na faixa de potencial de -1,0 a 1,0 V (*vs* ECS) e -0,2 a 1,0 V (*vs* ECS), respectivamente, utilizando NaCl 0,1 mol L^{-1} .

Na Figura 32 são ilustrados os voltamogramas cíclicos do ECV limpo (branco) e na presença de ZnO . Na ausência do ZnO , nenhum processo eletroquímico foi observado (em vermelho). Por outro lado, os voltamogramas obtidos com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} na presença do ZnO apresentaram um processo irreversível em -0,74 V atribuído a redução do $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$. EVANS, 2008 reportou que a presença de apenas um pico de redução ou oxidação pode ser ocasionado pela diferença de potencial ser muito pequena, sendo que esta diferença de potencial apresenta o sinal revertido característico de uma inversão de potencial. Em uma reação de desproporcionamento, a primeira transferência de elétrons é instável, assim, à medida que o grau de inversão de potencial aumenta, a energia do intermediário torna-se tão grande que a sua concentração é insignificante durante a oxidação

ou redução, obtendo-se uma reação de dois elétrons no ponto de vista termodinâmico. Assim, o número de elétrons que aparece na equação de Nernst é de dois (EVANS, 2008; SINGH et al, 2015; LI et al., 2014).

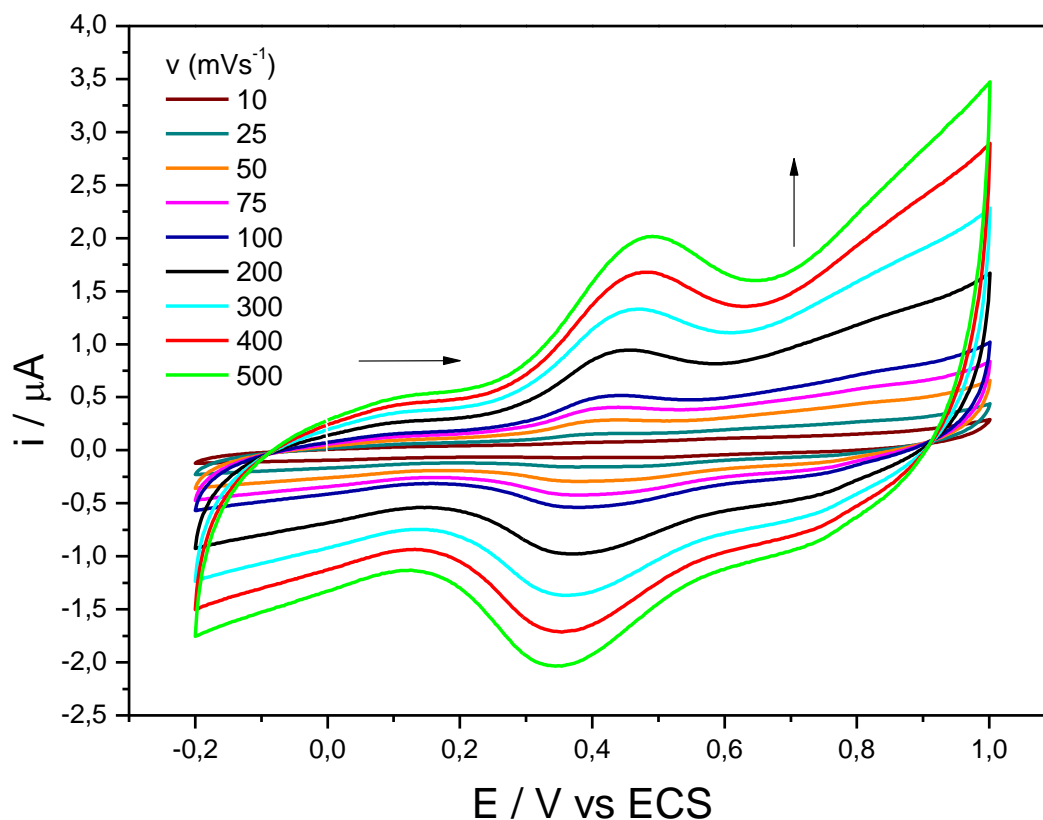
Figura 32. Voltamogramas cíclicos para ZnO em eletrólito de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (preto) e em NaCl 0,1 mol L⁻¹ puro (vermelho). Dados: T = 25° C e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



Fonte – Arquivo Pessoal.

O voltamograma cíclico para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ apresentou um processo redox bem definido com valor de $E_{1/2} = 0,40$ V com separação de pico (ΔE_p) de 39 mV a uma velocidade de 50 mVs⁻¹, atribuído à conversão do $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$. Na Figura 33 são exibidos os voltamogramas cíclicos do análogo do azul da Prússia de cobalto obtidos em diferentes velocidades de varredura (v) a fim de investigar o transporte de elétrons do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Neste caso, observou-se um aumento linear das correntes faradáicas em função da velocidade de varredura na faixa de 10 a 500 mVs⁻¹.

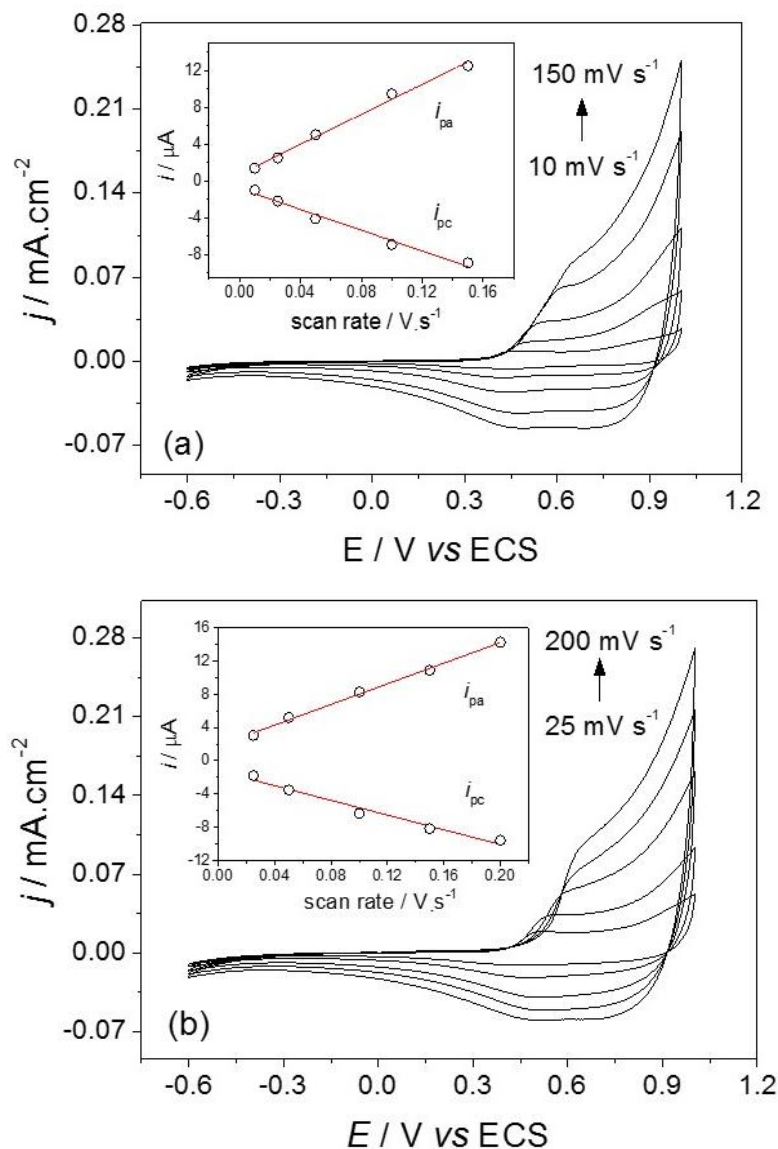
Figure 33. Voltamogramas cíclicos do análogo de azul da Prússia de cobalto em $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl em diferentes velocidades de varredura, $T = 25^\circ \text{ C}$.



Fonte – Arquivo Pessoal.

O LAS apresentou um estudo de transferência de elétrons para o sistema formado pela automontagem supramolecular do análogo de azul da Prússia de cobalto e ciclodextrina (PBA-CD). Os voltamogramas cíclicos, utilizando ITO como eletrodo de trabalho, apresentaram perfis semelhantes (CARVALHO, C. et al., 2015) com um processo eletroquímico quase-reversível com valor de $E_{1/2}$ de $0,46 \text{ V}$ (*vs* ECS) com velocidade de 50 mVs^{-1} . Estes processos foram limitados em baixas velocidades com um lento transporte de cargas até 150 mVs^{-1} . Para o complexo $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, usando eletrodo de carbono vítreo, evidenciou-se um aumento linear das correntes faradáicas em função da velocidade de varredura, porém atingindo maiores velocidades de varredura (Figura 34).

Figura 34. Voltamogramas cíclicos para (a) PBA e (b) PBA-CD em NaCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura. Em destaque: dependência das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) em função de v .

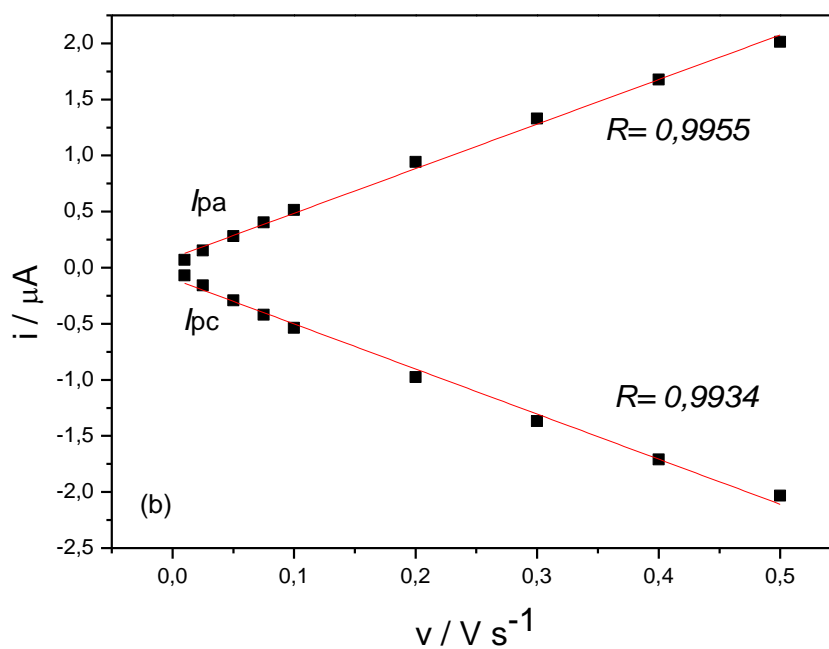


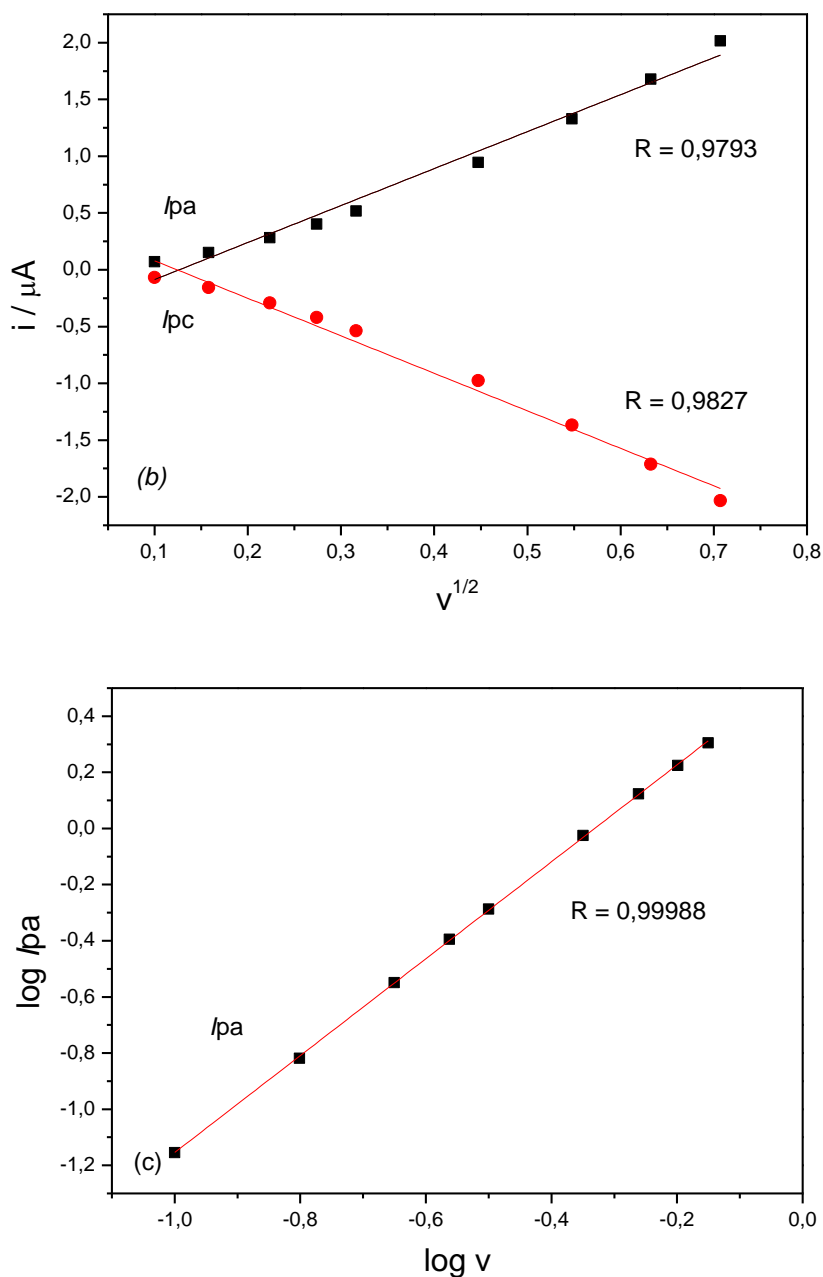
Fonte – CARVALHO, C. et al., 2015.

Com a finalidade de compreender se o mecanismo de transporte de elétrons no análogo de azul da Prússia de cobalto é governado por processos difusivo e/ou adsorptivo, investigou-se o estudo de velocidade por meio da construção de gráficos com *plots* da: (a) intensidades da corrente de pico anódica (I_{pa}), intensidade da corrente de pico catódica (I_{pc}) e velocidade de varredura (v); (b) I_{pa} e I_{pc} vs $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{pa}$ versus $\log v$ (Figura 35). Nos gráficos de $\log I_{pa}$ versus $\log v$, a inclinação (*slope*) da curva é um valor teórico estimado para investigar se o mecanismo tende a ser controlado por difusão e/ou por adsorção, com valor

próximo de 0,5 para processo difusional, processo de adsorção próximo de 1,0 e entre esses dois valores (0,5 e 1,0) tem-se a contribuição dos dois processos (PAMUK et al., 2013; DUARTE et al., 2014). A correlação linear (R) entre as correntes de pico anódico (I_{pa}), catódico (I_{pc}) e v para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ foi de 0,9955 e 0,9934, respectivamente, indicando que os processos eletroquímicos são governados por transferência de carga na interface $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{eletrodo}$ (Figura 30 (a)). As correlações lineares entre I_{pa} e I_{pc} e $v^{1/2}$ (Figura 35 (b)) apresentaram valor de 0,9793 e 0,9827, respectivamente. Na Figura 35 observou-se um melhor valor de correlação linear para as intensidades de picos anódica e catódica, sendo mais favorável um mecanismo controlado por adsorção. De modo similar, na Figura 35 (c) tem-se uma correlação linear entre $\log I_{pa}$ e $\log v$ com valor de 0,9998, com um *slope* de 1,10. Para este processo de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, a transferência de elétrons é governada apenas por processo de adsorção.

Figura 35 - Correlação linear entre: (a) I_{pa} e I_{pc} versus v , (b) I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{pa}$ versus $\log v$ para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.





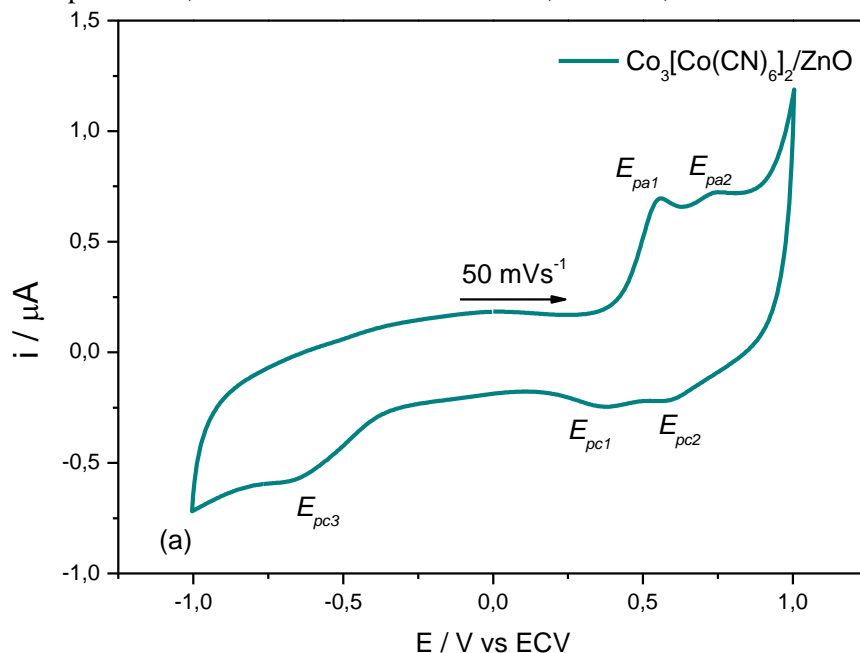
Fonte – Arquivo Pessoal.

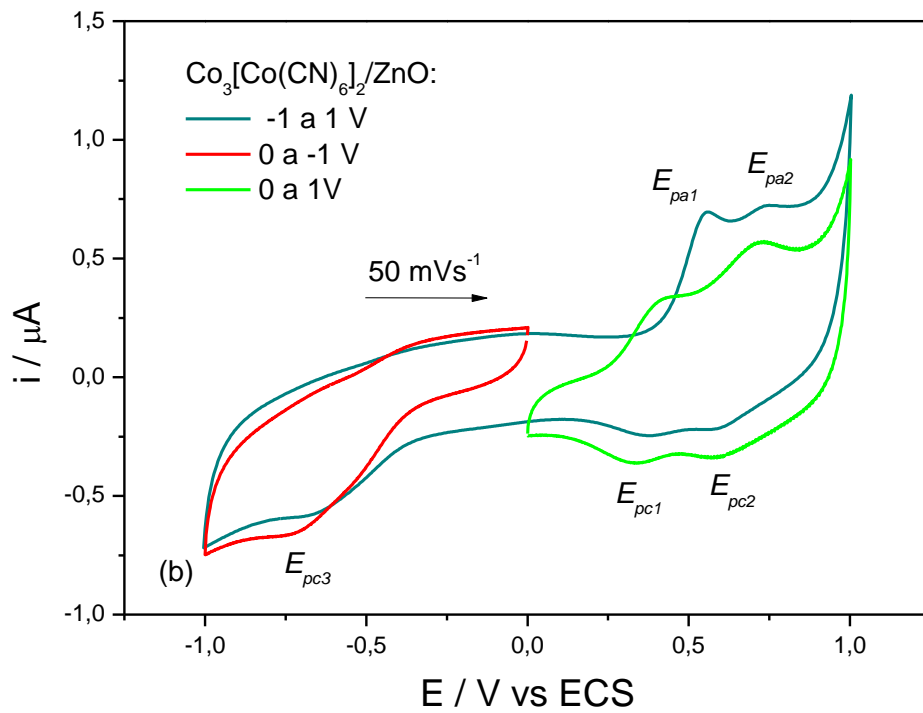
Na Figura 36 (a) é ilustrado o voltamograma cíclico do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ a 50 mVs^{-1} . É possível observar um processo irreversível de redução com valor de E_{pc3} $-0,74 \text{ V}$ atribuído às espécies $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ (conforme discutido anteriormente na Figura 32) e um par redox do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ com E_{pa1} ($0,55 \text{ V}$) e E_{pc1} ($0,37 \text{ V}$) e valor de $E_{1/2}$ de $0,46 \text{ V}$, atribuído à conversão de $(\text{Co}^+/\text{Co}^{2+})$. Comparativamente ao voltamograma da espécie $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, observou-se um deslocamento do par redox para faixas de maior energia, provavelmente ocasionado pela interação supramolecular do complexo e do ZnO . Além disso, é evidenciado

um segundo par redox reversível oriundo da conversão de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ com valores de E_{pa2} e E_{pc2} 0,74 e 0,55 V e $E_{1/2}$ de 0,65 V. Interessante comentar que este processo não foi observado no análogo de azul da Prússia de cobalto (NIE et al., 2014) e surgiu apenas após a interação supramolecular com a espécie ZnO.

De fato, as propriedades eletroquímicas do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ isolado foram influenciadas pela presença de ZnO no ambiente químico, pois além do surgimento de mais um par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, observou-se que o transporte de carga para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ foi limitado a uma velocidade até 900 mVs^{-1} , superior àquela velocidade para sistema sem ZnO (500 mVs^{-1}). O voltamograma destacado na Figura 36 (b), na velocidade de 50 mVs^{-1} , é referente ao estudo da dependência dos processos eletroquímicos em duas diferentes janelas. Analisando os potenciais em faixa separadas de -1,0 a 0,0 V e 0,0 a 1,0 V, percebe-se que os processos relacionados ao ZnO e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ não são dependentes, pois permanecem ocorrendo. Este mesmo comportamento foi evidenciado para velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} a 900 mV s^{-1} .

Figure 36. Voltamogramas cíclicos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ na faixa -1,0 a 1,0 V (a) e (b) com dependência dos potenciais, obtido a 50 mVs^{-1} em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

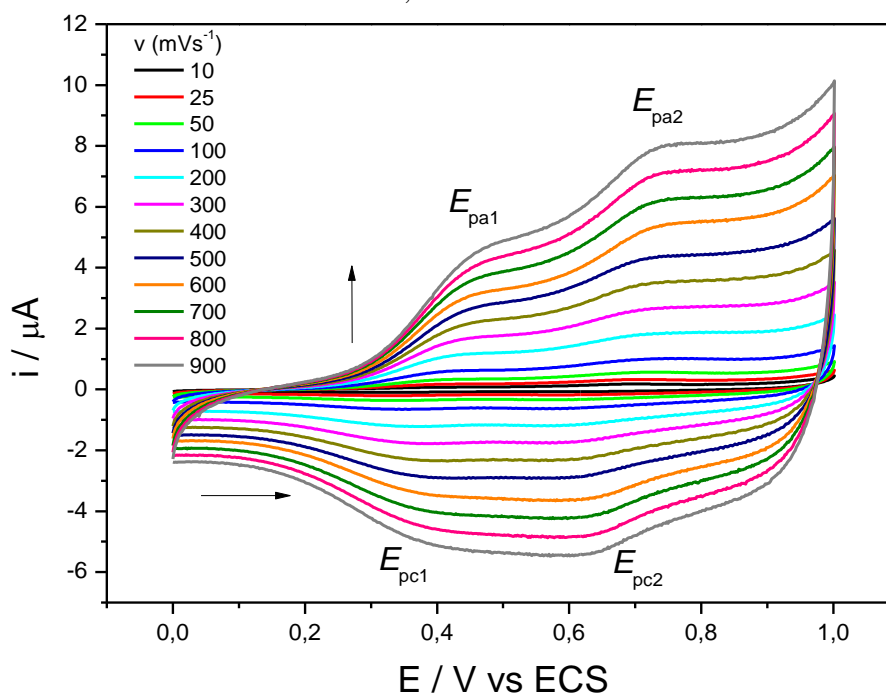




Fonte – Arquivo Pessoal.

Com intuito de melhor definir o perfil dos processos redox do material híbrido, realizou-se o estudo de transferência de elétrons na janela de potencial de 0 a 1,0 V com velocidades de varredura de 10 mVs⁻¹ a 900 mVs⁻¹ (Figura 37).

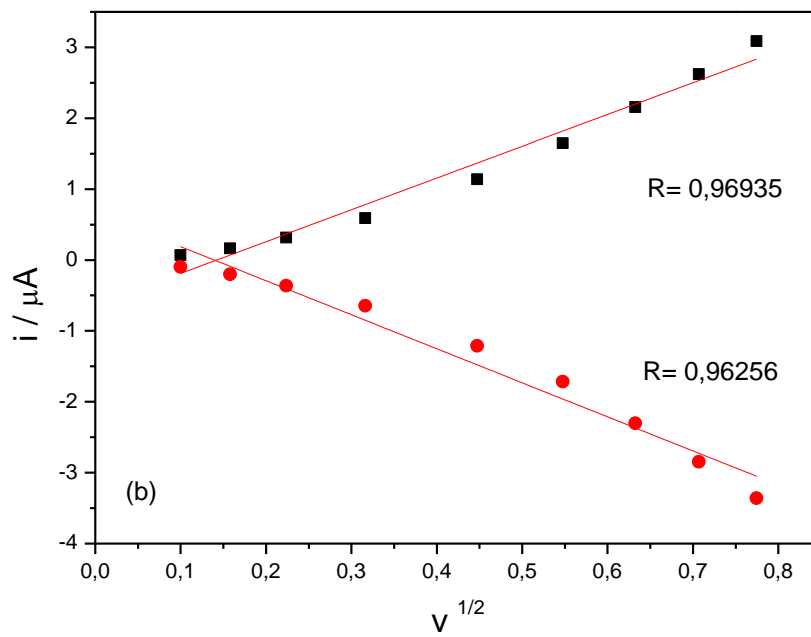
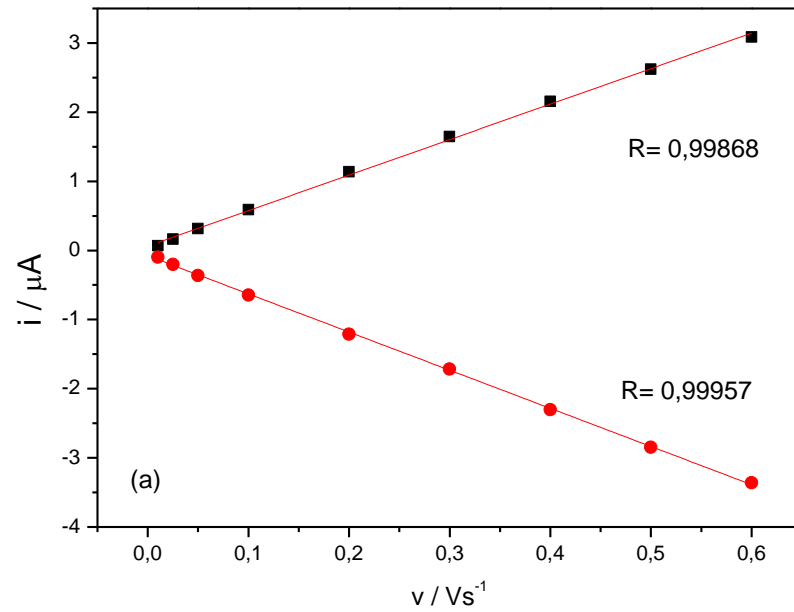
Figura 37. Voltamogramas cíclicos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ em faixa de 0 a 1,0 V. Dados: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl em diferentes velocidades de varredura, $T = 25^\circ \text{C}$.

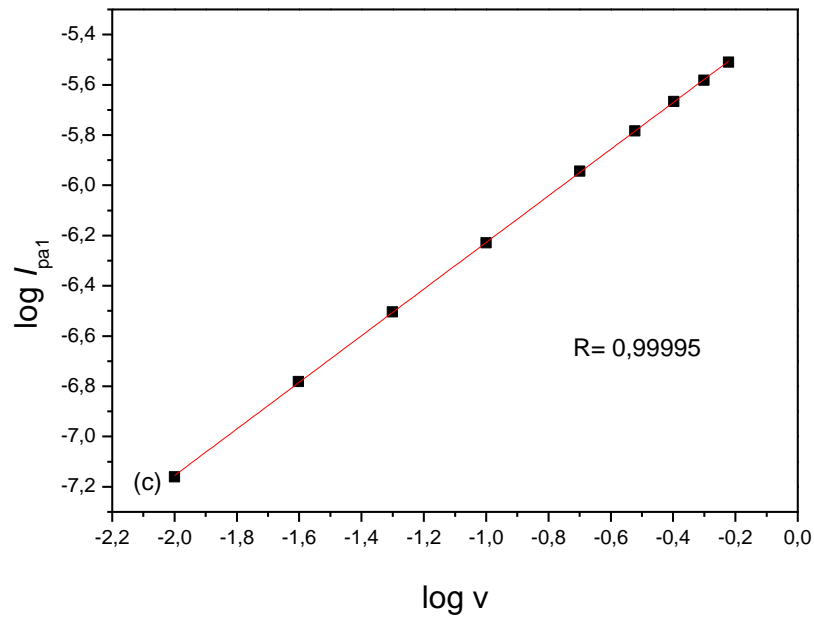


Fonte – Arquivo Pessoal.

O $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ apresentou uma correlação linear para a conversão de $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ entre I_{pa1} e I_{pc1} vs v de 0,9986 e 0,99957, respectivamente (Figura 38 (a)), e a correlação linear do I_{pa1} e I_{pc1} vs $v^{1/2}$ foi de 0,96935 e 0,96256, respectivamente. A correlação linear de I_{pa1} e I_{pc1} variando com v e $v^{1/2}$ (Figura 38 (a) e (b), respectivamente), assim como no estudo apresentado com o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, tem-se um processo governado por adsorção. Para confirmar o processo de adsorção, a correlação linear para $\log I_{\text{pa1}}$ e $\log v$ (Figura 38 (c)) foi de 0,99995, com um coeficiente angular de 0,92, sugerindo uma predominância de processos adsortivo.

Figura 38 - Correlação linear dos voltamogramas cíclicos do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ para E_{pa1} e E_{pc1} : (a) I_{pa} e I_{pc} versus v , (b) I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{pa}$ versus $\log v$.

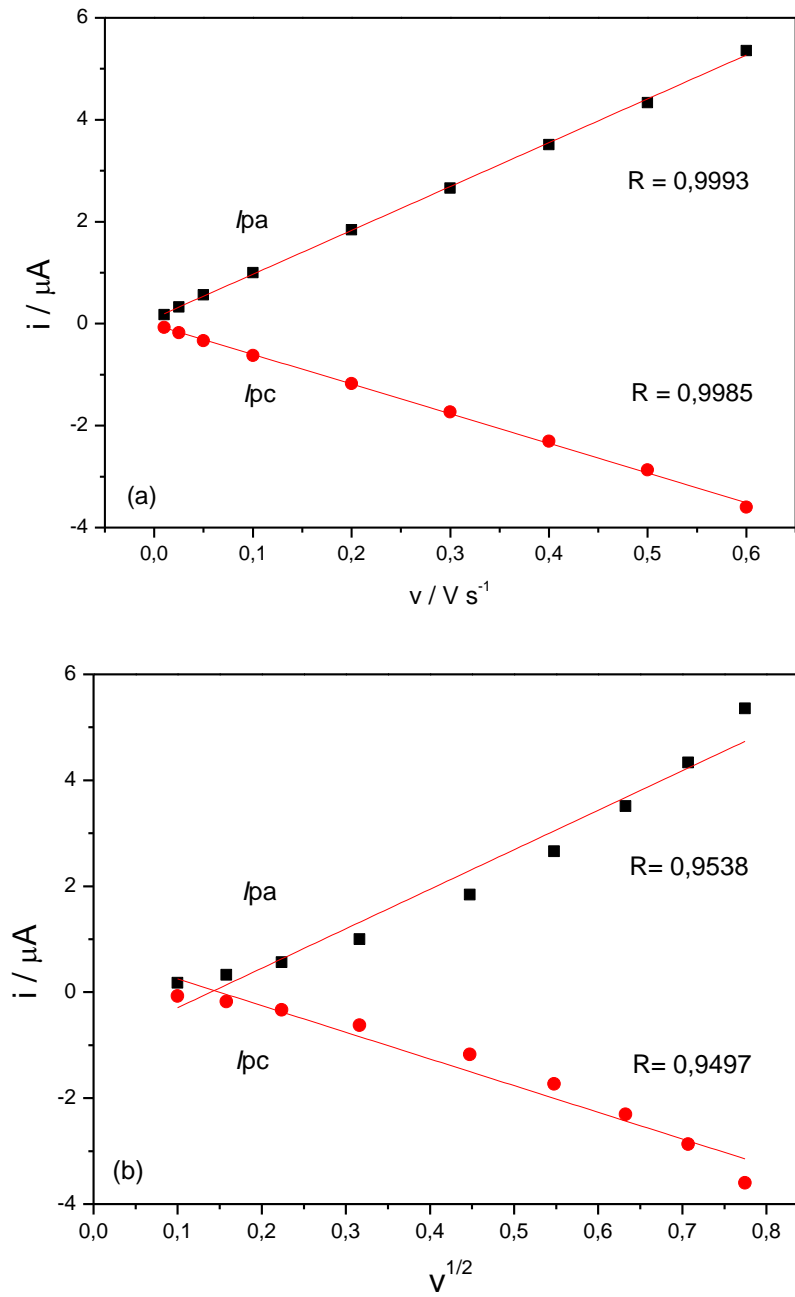


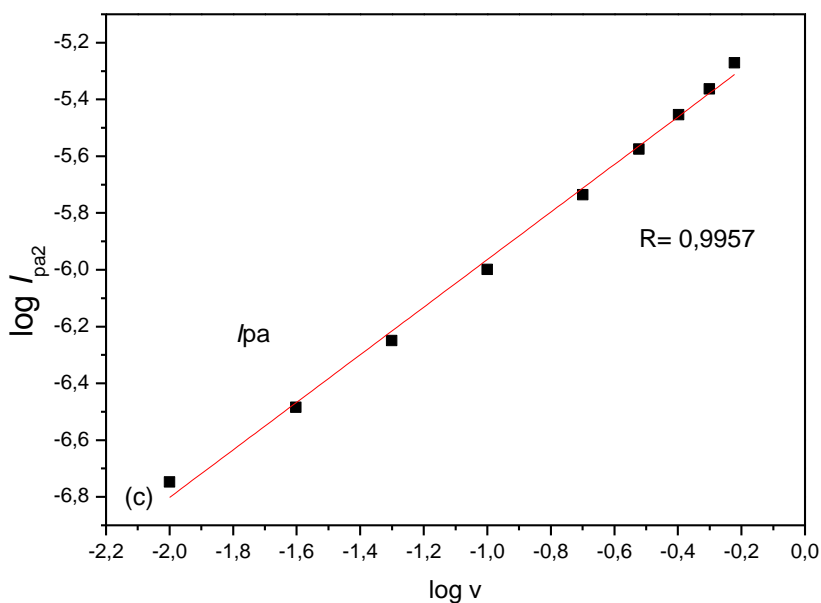


Fonte – Arquivo Pessoal.

O mesmo tratamento foi realizado para as componentes E_{pa2} e E_{pc2} . Na Figura 39 (a) tem-se a correlação linear entre I_{pa} e I_{pc} *versus* v com valor de 0,9993 e 0,9985, respectivamente. A correlação linear entre I_{pa2} e I_{pc2} *vs* $v^{1/2}$, com valor de 0,9538 e 0,9497, respectivamente. A intensidade de corrente de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ para o segundo processo variou mais linearmente com a velocidade do que com a raiz quadrada da velocidade, sendo o processo adsorptivo mais dominante do que o processo de difusão (Figura 39 (b)). A correlação linear entre o $\log I_{pa}$ e $\log v$ foi de 0,9957 com um coeficiente angular de 0,83 exibido na Figura 39 (c).

Figura 39 - Correlação linear do voltamograma cíclico do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ para $E_{\text{pa}2}$ e $E_{\text{pc}2}$: (a) I_{pa} e I_{pc} versus v , (b) I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_{\text{pa}}$ versus $\log v$.





Fonte – Arquivo Pessoal.

A intensidade de corrente de pico em função da velocidade de varredura apresentou maior linearidade para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ do que para o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, com processo de difusão para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, não identificado no estudo do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Nos dois processos redox do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa1}/E_{pc1} e E_{pa2}/E_{pc2}), as correntes são limitadas predominantemente por processo de adsorção. A Tabela 5 ilustra as correlações lineares obtidas em todos os processos bem como os processos de transferência de elétrons.

Tabela 5. Correlação linear entre: (1) I_{pa} , I_{pc} vs v ; (2) I_{pa} , I_{pc} vs $v^{1/2}$ e (3) $\log I_{pa}$ vs $\log v$, dos sistemas $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$; $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa1} e E_{pc1}) e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa2} e E_{pc2}); com o coeficiente angular (*slope*) e os processos de transferência de elétrons (TE) encontrados em cada sistema.

Sistema				Slope	Processos de TE
	1	2	3		
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	I_{pa} 0,9955	I_{pa} 0,9793	I_{pa} 0,9998	1,10	Adsorção
	I_{pc} 0,9934	I_{pc} 0,9827			
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa1} e E_{pc1})	I_{pa} 0,9986	I_{pa} 0,9693	I_{pa} 0,9998	0,92	Adsorção e difusão
	I_{pc} 0,9995	I_{pc} 0,9625			
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ (E_{pa2} e E_{pc2})	I_{pa} 0,9993	I_{pa} 0,9538	I_{pa} 0,9957	0,83	Adsorção e difusão
	I_{pc} 0,9985	I_{pc} 0,9497			

Correlação linear

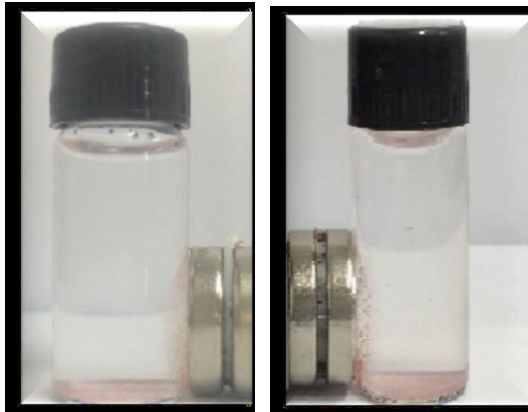
Fonte – Arquivo Pessoal.

4.4 Propriedades magnéticas

Nanopartículas magnéticas compõem a classe dos materiais nanoestruturados que apresentam, em sua estrutura química, elementos que dão potência a essa propriedade, como ferro, níquel, cobalto e outros. Investigou-se qualitativamente as propriedades magnéticas do complexo $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ na ausência e na presença do semiconductor ZnO durante 40 minutos (Figura 40). Ambos os materiais, após este tempo de contato, foram atraídos pelo campo magnético indicando certa magnetização, porém curvas de histerese magnética estão sendo realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul para tentar entender a influência do ZnO nas propriedades magnéticas do complexo. BEAUVAIS et al., 2002 e colaboradores, investigaram o magnetismo de um análogo de azul da Prússia ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]_2$) em temperaturas elevadas. Com base nesse trabalho investigou-se a atração que o ímã teria na presença dos dois materiais, com e sem ZnO (Figura 40). A temperaturas superiores a 75 °C,

percebeu-se que os materiais em suspensão foram atraídos mais rápidos do que em temperatura ambiente, fazendo com que suas propriedades sejam melhoradas com a ajuda da temperatura.

Figura 40. Ilustração atração magnética do (a) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e (b) $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ com imã a uma temperatura de 25°C .



Fonte – Arquivo Pessoal.

Considerações Finais

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi desenvolvido um nanomaterial híbrido por meio da abordagem supramolecular, constituído pelo complexo do análogo de azul da Prússia de cobalto e nanopartículas de óxido de zinco. A análise de DRX indicou a formação de materiais com estruturas do tipo hexagonal (ZnO) e cúbica de face centrada ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$). O nanomaterial híbrido apresentou formato de nanocubos (comprimento de aresta de 92 nm) para $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ com nanobastões de ZnO, menores do que o apresentado por $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ isolado, devido a interação supramolecular com o ZnO evidenciado pelas imagens de MET.

O espectro de UV-vis da suspensão coloidal de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ apresentou um perfil de absorção característico dos dois nanomateriais precursores. A reflectância difusa confirmou as transições do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO. Os valores da banda do *gap* para o ZnO e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ foram de 3,03 eV e 3,13 eV, respectivamente. A fotoluminescência (FL), o nanomaterial híbrido apresentou um deslocamento para o azul (*blue shift*) na região do UV (384 nm) comparado ao ZnO (390 nm), provavelmente ocasionado pela diminuição do tamanho das partículas e pelo aumento da energia do *gap*. Os nanomateriais (ZnO e $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$) também apresentaram emissões fracas na região do visível, relacionados aos defeitos da estrutura.

O espectro FTIR do nanomaterial híbrido exibiu estiramentos ($\text{C}\equiv\text{N}$, Co-CN) dos seus precursores nas mesmas regiões. A identificação do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ e ZnO no $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ é perceptível por Raman.

O estudo eletroquímico do ZnO revelou um processo irreversível de redução em -0,74 V atribuído ao $\text{Zn}^{2+}\rightarrow\text{Zn}^0$. O voltamograma cíclico de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ apresentou um par redox bem definido atribuído à conversão $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,40$ V) a 50 mVs^{-1} com transferência de carga na interface $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{eletrodo}$ governados por adsorção. O voltamograma do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ apresentou cinco processos eletroquímicos, dois pares redox relacionados às conversões $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,46$ V) e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ($E_{1/2} = 0,65$ V), no qual o último processo não foi evidenciado no voltamograma do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ isolado, e um processo irreversível em -0,74 V característico do $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$. A transferência de elétrons para as conversões $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ são governados por processos de adsorção e difusão, com maior linearidade das intensidades de corrente em função da velocidade de varredura comparados com o $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

Todos os resultados sugerem a formação do nanomaterial híbrido $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$ com propriedades eletroquímicas únicas, que podem ser interessante para desenvolvimento de biossensores, onde a reversibilidade, sensibilidade, baixo potencial e reprodutibilidade são necessários.

Perspectivas Futuras

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar curvas de histerese magnética afim de entender melhor as propriedades magnéticas do sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$;
- Realizar estudos da área superficial (BET) do nanomaterial;
- Investigar mais detalhadamente as propriedades eletroquímicas do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$, analisando a utilização de outros eletrólitos e concentração;
- Investigar a proporção ideal de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ para ZnO de forma a melhorar as propriedades do nanomaterial híbrido ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2/\text{ZnO}$);
- Estudar o comportamento e interação do $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ com outro semicondutor com propriedades semelhante ao ZnO , como TiO_2 e outros.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AHN, C. H.; KIM, Y. Y.; KIM, D. C.; MOHANTA, S. K.; CHO, H. K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. **Journal of applied physics**, v. 105, p. 013502, 2009.

ANTONIASSI J. L. **A difração de Raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas**, 2010. 111p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

ANTONY, J.; QIANG, Y. Cathodoluminescence from a Device of Carbon Nanotube-field Emission Display with ZnO Nanocluster Phosphor. **Nanotechnology**, v. 18, n. 29, p. 295703, 2007.

ATOURKI, L.; IHALANE, E. H.; KIROU, H.; BOUABID, K.; ELFANAOU, A.; LAANAB, L.; PORTIER, X.; IHLAL, A. Characterization of ZnO thin films grown by linear sweep voltammetry. **Solar energy materials & solar cells**, v. 148, p. 20–24, 2016.

AZARANG, M.; SHUHAIMI, A.; YOUSEFI, R.; GOLSHEIKH, A. M.; SOOKHAKIAN, M. Synthesis and characterization of ZnO NPs/reduced graphene oxide nanocomposite prepared in gelatin medium as highly efficient photo-degradation of MB. **Ceramics international**, v. 40, p. 10217-10221, 2014.

BABU, K. S.; REDDY, A. R.; SUJATHA, Ch.; REDDY, K. V. G.; MALLIKA, A. N. Annealing effects on photoluminescence of ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 110, p. 10–12, 2013.

BARAJAS-LEDESMA, E.; GARCÍA-BENJUME, M. L.; ESPITIA-CABRERA, I.; ORTIZ-GUTIÉRREZ, M.; ESPINOZA-BELTRÁN, F.J.; MOSTAGHIMI, J.; CONTRERAS-GARCÍA, M. E. Determination of the band gap of TiO₂-Al₂O₃ films as a function of processing parameters. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1-3, p. 71–73, 2010.

BEAUVAIS, L. G.; LONG, J. R. Co₃[Co(CN)₅]₂: A microporous magnet with an ordering temperature of 38 K. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 12096-12097, 2002.

BEHERA, D.; ACHARYA, B. S. Nano-star Formation in Al-doped ZnO Thin Film Deposited by Dip-dry Method and Its Characterization Using Atomic Force Microscopy, Electron Probe Microscopy, Photoluminescence and Laser Raman Spectroscopy, **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1577-1586, 2008.

BEHERA, J. N.; D’ALESSANDRO, D. M.; SOHEILNIA, N.; LONG, J. R. Synthesis and characterization of ruthenium and iron-ruthenium Prussian blue analogues. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 9, p. 1922-1926, 2009.

- BHATT, P.; BANERJEE, S.; ANWAR, S.; MUKADAM, M. D.; MEENA, S. S.; YUSUF, S. M. Core-shell Prussian blue analogue molecular magnet $Mn_{1.5}[Cr(CN)_6] \cdot mH_2O @ Ni_{1.5}[Cr(CN)_6] \cdot nH_2O$ for hydrogen storage. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 20, p. 17579-17588, 2014.
- BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SANTOS, T. N.; SILVA, F. C.; BRUM, P. R. C. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 245–248, 2005.
- BUCHOLD, D. H. M.; FELDMANN, C. Synthesis of Nanoscale $Co_3[Co(CN)_6]_2$ in Reverse Microemulsions. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 20, p. 3376–3380, 2007.
- BUSSERON, E. RUFF, Y.; MOULIN, E.; GIUSEPPONE, N. Supramolecular Self assemblies as Functional Nanomaterials. **Nanoscale**, v. 5, n. 16, p. 7098–140, 2013.
- CAO, M.; WU, X.; HE, X.; HU, C. Shape-controlled synthesis of Prussian blue analogue $Co_3[Co(CN)_6]_2$ nanocrystals. **Chemical Communications**, n. 17, p. 2241-2243, 2005.
- CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2005.
- CARVALHO, C. L. C.; SILVA, A. T. B.; MACEDO, L. J. A.; LUZ, R. A. S.; NETO, J. M. M.; FILHO, U. P. R.; CANTANHÊDE, W. New hybrid nanomaterial based on self-assembly of cyclodextrins and cobalt Prussian blue analogue nanocubes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 7, 14594–14607, 2015.
- CHAKRABORTY, S.; KUMBHAKAR, P. Effect of Polyethylene Glycol on the Particle Size and Photoluminescence Emissions Characteristics of Chemically Synthesized ZnO Nanoparticles. **Optics Communications**, v. 318, p. 61–66, 2014.
- CHIENG, B. W.; LOO, Y. Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method, **Materials Letters**, v. 73, p. 78-82, 2012.
- CHUMMING, J.; XIANGQIN, L. Electrochemical synthesis of Fe_3O_4 -PB nanoparticles with core-shell structure and its electrocatalytic reduction toward H_2O_2 . **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 8, p. 1273-1278, 2009.
- DECREMPS, F.; PELLICER-PORRES, J.; SAITTA, A. M.; CHERVIN, J. C.; POLIAN, A. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. **Physical Review B**, vol. 65, p. 092101-1 – 092101-4, 2002.
- DUARTE, E. H.; GORLA, F. A.; SARTORI, E. R.; TARLEY, C. R. T. Determinação voltamétrica de amitriptilina em formulações farmacêuticas com eletrodo de diamante dopado com boro explorando medidas em meio ácido. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1496-1502, 2014.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDI, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicação de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em geociência**, v. 30, p. 3-15, 2003.

ECKERMANN, A. L.; FELD, D. J.; SHAW, J. A.; MEADE, T. J. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 15, p. 1769-1802, 2010.

EVANS, D. H. One- Electron transfers in electrochemistry and homogeneous solution reactions. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, 2008.

FAN, L.; YU, S. ZnO@Co hybrid nanotube arrays growth from electrochemical deposition: structural, optical, photocatalytic and magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.11, p. 3710-3717, 2009.

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, vol. 20, p. 319, 1997.

FATIN, S. O.; LIM, H. N.; TAN, W. T.; HUANG, N. M. Comparison of Photocatalytic Activity and Cyclic Voltammetry of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles toward Degradation of Methylene Blue. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 9074–9084, 2012.

FERREIRA, M. M. C.; MONTANARI, C. A.; GAUDIO, A. C. Seleção de variáveis em QSAR. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 439-448, 2002.

FU, L.; FU Z. Plecthanthus amboinicus leaf extract- assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity. **Ceramics Internatinal**, v. 41, p. 2492-2496, 2015.

GALLETI, S. Introdução a microscopia eletrônica. **Biológico**, v.65, n.1/2, p.33-35, 2003.

GARCIA, M. A.; MERINO, J. M.; PINEL, E. F.; QUESADA, A.; VENTA, J.; GONZÁLEZ, R.; CASTRO, G. R.; CRESPO, P.; LLOPIS, J.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M.; HERNANDO, A. Magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Nano Letters**, v. 7, n. 6, p. 1489-1494, 2007.

GERLAND, M.; BOYER, S. A. E.; CASTAGNET, S. Early stages of cavitation in a stretched and decompressend poly(vinylidene fluoride) exposed to diffusive hydrogen, observed by transmission electronic microscopy at the nanoscale. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 1766-1774, 2016.

GHARAGOZLOU, M.; BARADARAN, Z.; BAYATI, R. A green chemical method for synthesis of ZnO nanoparticles from solid-state decomposition of Schiff-bases derived from amino acid alanine complexes. **Ceramics International**, v. 41, p. 8382-8387, 2015.

GIMENEZ-LOPEZ, M. C.; RÄISÄNEN, M. T.; CHAMBERLAIN, T. W.; WEBER, U.; LEBEDEVA, M.; RANCE, G. A.; BRIGGS, A. D.; PETTIFOR, D.; BURLAKOV, V.; BUCK, M.; KHLOBYSTOV, A. N. Functionalized fullerenes in self-assembled monolayers. **Langmuir**, v. 27, n. 17, p. 10977-10985, 2011.

HU, L.; ZANG, P.; CHEN, Q.; HU, Z. X.; ZHENG, X.; WANG, Y.; YAN, N. Morphology-controllable synthesis of metal organic framework $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanostructures for hydrogen storage applications. **Cristal Growth design**, v. 12, p. 2257-2264, 2012.

HU, L.; ZANG, P.; CHEN, Q.; MEI, J.; YAN, N. Room- temperature synthesis of Prussian blue analogue $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ porous nanostructures and their CO_2 storage properties. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 1, p. 1574- 1578, 2011.

JANICE, L. **Produção e caracterização de filmes finos de ZnO**. 2010, 58 f., Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

JUTZ, G.; BÖKER, A. Bionanoparticles as functional macromolecular building blocks – A new class of nanomaterials. **Polymer**, v. 52, n. 2, p. 211-232, 2011.

KARADAS, F. EL-FAKI, H. DENIZ, E. YAVUZ, C.T. APARICIO, S. ATILHAN, M. CO_2 Adsorption studies on Prussian Blue analogues. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol 162, p. 91-97, 2012.

KHAN, A. Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures, **Journal of the Pakistan Materials Society**, vol. 4, p. 5-9, 2010.

KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. In: Kickelbick, G. (Ed.). **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p.1-48.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1999, 217, p. 360-370

LEJEUNE, J.; BRUBACH, J.; ROY, P.; BLEUZEN, A. Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, p. 534-540, 2014.

LI, J.; HE, H.; HUANG, M.; ZHANG, X.; WANG, S. Application of nanomaterials in the bioanalytical detection of disease-related genes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 74, p. 113-133, 2015.

LI, R.; LI, R.; WANG, C.; GAO, L.; CHEN, Q. Pd- $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ hybrid nanoparticles: preparation, characterization, and challenge for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides under mild conditions. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 539-544, 2016.

LI, W.; SHENG, P.; FENG, H.; YIN, X.; ZHU, X. Y.; CAI, Q. Stable core/shell CdTe/Mn-CdS quantum dots sensitized three-dimensional, macroporous ZnO nanosheet photoelectrode and their photoelectrochemical properties. **ACS applied materials interfaces**, v. 6, p. 12353-12362, 2014.

LIN, H. Y.; CHOU, Y. Y.; CHENG, C. L.; CHEN, Y. F. Giant Enhancement of Band Edge Emission Based on ZnO/TiO₂ Nanocomposites. **Optics Express**, v. 15, p. 13832-13837, 2007.

LIU, H. F.; CHUA S. J.; HUG X.; GONG H.; XIANG N. Radio-frequency Magnetron Sputtering and Wet Thermal Oxidation of ZnO Thin Film. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 043530, 2007.

LIU, H. K. An overview - Functional nanomaterials for lithium rechargeable batteries, supercapacitors, hydrogen storage, and fuel cells. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 12, p. 4968-4973, 2013.

LIU, Z. M.; LIU, Y.; ZHENG, S.; YU, Z.; PAN, M.; SU, C. Assembly of trigonal and tetragonal prismatic cages from octahedral metal ions and a flexible molecular clip. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 5814-5816, 2007.

LIU, Z.; TABAKMAN, S.; WELSHER, K.; DAI, H. Carbon nanotubes in biology and medicine: *In vitro* and *in vivo* detection, imaging and drug delivery. **Nano Research**, v. 2, n. 2, p. 85-120, 2009.

MAGRO, M.; BARATELLA, D.; SALVIULO, G.; POLAKOVA, K.; ZOPPELLARO, G.; TUCEK, J.; KASLIK, JOSEF.; ZBORIL, R.; VIANELLO, F. Core-shell hybrid nanomaterial based on Prussian blue and surface active maghemite nanoparticles as stable electrocatalyst. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, p. 159-165, 2014.

MAO, Y. Z.; MA, S. Y.; LI, W. Q.; XU, X. L.; GENGZANG, D. J.; LUO, J.; CHENG, L. Synthesis of porous spherical ZnO nanoparticles and measurement of their gas-sensing property. **Materials Letters**, v. 134, p. 80-83, 2014.

MEKHAIL, F. M.; BENYAMIN, K.; MISAK, Z. N. Features of the exchange of cesium on Co₃[Co(CN)₆]₂·12H₂O. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 173, n. 1, p. 171-178, 1993.

MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbon em matrizes de cimento Portland**. 2009, 150 f., Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

MURADOR FILHO, A. **Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em ciências e tecnologia de materiais). Universidade Estadual Paulista, 2012.

NATESAKHAWAT, S.; CULP, J. T.; MATRANGA, C.; BOCKRATH, B. Adsorption properties of hydrogen and carbon dioxide in Prussian blue analogues $M_3[Co(CN)_6]_3$, M= Co, Zn. **Journal Physical Chemistry C.**, v. 111, n. 2, p. 1055- 1060, 2007.

NELSON, K. J.; DANIELS, M. C.; REIFF, W. M.; TROFF, S.A.; MILLER, J. S. $[Cr^{III}(NCMe)_6]^{3+}$ a labile Cr^{III} source enabling formation of $Cr[M(CN)_6]$ (M= v, Cr, Mn, Fe) Prussian blue- type magnetic materials. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 10093-10107, 2007.

NIE, P.; SHEN, L.; LUO, H.; DING, B.; XU, G.; WANG, J.; ZHANG, X. Prussian blue analogues: a new class of anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 16, p. 5852-5857, 2014.

NOCHAIYA, T.; SEKINE, Y.; CHOOPUN, S.; CHAIPANICH, A. Microstructure, characterizations, functionality, and compressive strength of cement- based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 630, p. 1-10, 2015.

NOSSOL, E. **Novos eletrodos constituídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. 2009, 153 f., Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2009.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico**. 2009. Dissertação de mestrado, João Pessoa, 2009.

ÖZGÜR, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, 2005.

PAMUK, D.; TAŞDEMİR, I. H.; ECE, A.; CANEL, E.; KILIÇ, E. Redox Pathways of Aliskiren Based on Experimental and Computational Approach and Its Voltammetric Determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1276-1286, 2013.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os Nanomateriais e a Química Ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PUDUKUDY, M.; HETIEQA, A.; YAAKOB, Z. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Annealing Dependent Quasi Spherical and Capsule Like ZnO Nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 221–229, 2014.

RAOUFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932-937, 2013

REISDOERFER, E. C. **Síntese e caracterização do Sistema ZnO-FeO submetido à moagem de alta energia**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Maringá, 2008

ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química nova**, v. 25, n. 4, p. 624-638, 2002.

ROHILLA, S.; AGHAMKAR, P.; SUNDER, S.; KUMAR, A.; LAL, B. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ nano-composites by coprecipitation method. **Advanced Materials Letters**, v. 4, n. 1, p. 53-57, 2013.

SANTOS, A. F. M.; MACEDO, L. J. A.; CHAVES, M. H.; ESPINOZA-CASTAÑEDA, M.; MERKOÇI, A.; LIMA, F. C. A.; CANTANHÊDE, W. Hybrid self-assembled materials constituted by ferromagnetic nanoparticles and tannic acid: a theoretical and experimental investigation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1-8, 2015.

SÁRGAZ, F. A. L. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas**. 2013. Tese (Doutorado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SCHATKOSKI, V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras com estrutura tipo “núcleo/casca” $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$ obtidas por rota coloidal aquosa**. 2011, 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SELVAN, R. K.; PERELSHTAIN, I.; PERKAS, N.; GEDANKEN, A. Synthesis of Hexagonal-Shaped SnO_2 Nanocrystals and $\text{SnO}_2@\text{C}$ Nanocomposites for Electrochemical Redox Supercapacitors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 6, p. 1825-1830, 2008.

SHARMA, R. K.; GHOSE, R. Synthesis of zinc oxide nanoparticles by homogeneous precipitation method and its application in antifungal activity against *Candida albicans*. **Ceramics International**, v. 41, p. 967-975, 2015.

SHINDE, K. P.; PAWAR, R. C.; SINHA, B. B.; KIM, H. S.; OH, S. S. CHUNG, K. C. Study of Effect of Planetary Ball Milling on ZnO Nanopowder Synthesized by Co-precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 404-407, 2014.

SHRIVER, D. F.; BROWN, D. B. Environment of interstitial ions in a Prussian blue analog, $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 42-46, 1969.

SILVA, A. T. B. **Nanocubos do análogo de azul da prússia de cobalto modificados por nanopartículas ferromagnéticas**. 2015, 76 f., Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, 2015.

SILVA, A. T. B.; COELHO, A. G.; LOPES, L. C. S.; MARTINS, M. V. A.; CRESPILO, F. N.; MERKOÇI, A.; SILVA, W. C. Nano-assembled supramolecular films from chitosan-stabilized gold nanoparticles and cobalt (II) phthalocyanine. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1237-1245, 2013.

SILVA, M. F. C. G. Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica. **Técnicas Experimentais**, p. 20–26, 1998.

SILVA, W. C.; GUIX, M.; ANGELES, G. A.; MERKOÇI, A. Compact microcubic structures platform based on self-assembly Prussian blue nanoparticles with highly tuneable conductivity. **Physical chemistry chemical physics**, v. 12, n. 47, p. 15505–15511, 2010.

SINGH, K.; KAUR, A.; UMAR, A.; CHAUDHARY, G. R.; SINGH, S.; MEHTA, S. K. A comparison on the performance of zinc oxide and hematite nanoparticles for highly selective and sensitive detection of para-nitrophenol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, p. 253-261, 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8ª edição norte- americana, Ed. Thomson, São Paulo- SP, 2006.

SUN, D.; ZOU, Q.; WANG, Y.; WANG, Y.; JIANG, W.; LI, F. Controllable synthesis of porous Fe₃O₄@ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption. **Nanoscale**, v. 6, n. 12, p. 6557–6562, 2014.

TAM, K. H.; CHEUNG, C. K.; LEUNG, Y. H.; DJURISIC, A. B.; LING, C. C.; BELING, C. D.; FUNG, S.; KWOK, W. M.; CHAN, W. K.; PHILLIPS, D. L.; DING, L.; GE, W. K. Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 20865–20871, 2006.

TANG, Q.; LI, Y.; ZHOU, Z.; CHEN, Y.; CHEN, Z. Tuning electronic and magnetic properties of wurtzite ZnO nanosheets by surface hydrogenation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 8, p. 2441–2447, 2010.

VAFEE, M. GHAMSARI, M. S. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol–gel route. **Materials Letters**, v. 61, p. 3265–3268, 2007.

VALADARES, E. C. Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 12, n. 2, p. 66-, 1992.

VERMA, D.; KOLE, A. K.; KUMBHAKAR, P. Red shift of the band-edge photoluminescence emission and effects of annealing and capping agent on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 625, p. 122-130, 2015.

WANG, W.; LI, C.; YAO, J.; ZHANG, Y. LIU, J. Rapid adsorption of neutral red from aqueous solutions by Zn₃[Co(CN)₆]₂.nH₂O nanospheres. **Journal of Molecular Liquids**, v. 184, p. 10-16, 2013.

WANG, Z. L. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology. **Acs Nano**, v. 2, n. 10, p. 1987-1992, 2008.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. R829–R858, 2004.

WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 49, p. 441–451, 1999.

YANG, J. H.; ZHENG, J. H.; ZHAI, H. J.; YANG, L. L.. Low temperature hydrothermal growth and optical properties of ZnO nanorods, **Cryst. Res. Technol.** v. 44, p. 87-91, 2009.

YANHONG, L.; DEJUN, W.; QIDONG, Z.; MIN, Y.; QINGLIN, Z. A study of quantum confinement properties of photogenerated charges in ZnO nanoparticles by surface photovoltage spectroscopy. **Journal Physical Chemistry B**, v. 108, p. 3202-3206, 2004.

ZANG, Z.; TANG, X. Enhanced fluorescence imaging performance of hydrophobic colloidal ZnO nanoparticles by a facile method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 98-101, 2015.