



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**BRENO DE BRITO DAMASCENO**

**INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA SÍNTESE HIDROTERMAL DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{CO}_3\text{O}_4$  PARA APLICAÇÕES EM EVOLUÇÃO DE  
HIDROGÊNIO**

**FORTALEZA**

**2025**

BRENO DE BRITO DAMASCENO

INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS  
DE  $\text{CO}_3\text{O}_4$  PARA APLICAÇÕES EM EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao  
Curso de Graduação em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

Coorientador: Prof. Dr. Luís Paulo Mourão  
Santos

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

D162i Damasceno, Breno de Brito.

Influência de aditivos na síntese hidrotermal de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para aplicações em evolução de hidrogênio / Breno de Brito Damasceno. – 2025.

37 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.

Coorientação: Prof. Dr. Luís Paulo Mourão Santos.

1. Síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 2. Aditivos químicos. 3. Caracterização. I. Título.

CDD 669

---

BRENO DE BRITO DAMASCENO

INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS  
DE  $\text{CO}_3\text{O}_4$  PARA APLICAÇÕES EM EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao  
Curso de Graduação em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: 25/07/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Luís Paulo Mourão Santos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Doutorando Nayuca Alberto Bampoky  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha família, meus mestres, meus amigos e  
a todos que fizeram parte da minha jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo o que sou e por tudo o que tenho.

A minha família. Minha mãe Cátia, todo o seu cuidado e amor me deram a forças para seguir em frente. Meu pai Diocélio, seus conselhos me mostraram que nunca estive sozinho. Meu irmão Bruno, nossas conversas sempre foram um farol para que eu nunca perdesse o foco. Minha irmã Cíntia, que sempre acreditou que eu era capaz. Minha namorada Luciana, que sempre me fez pensar além do "agora". Minha madrinha Socorro, que me acolheu como um filho.

A Universidade Federal do Ceará, por me proporcionar todo o conhecimento para que eu chegasse nesse momento.

A todos os professores e amigos, com quem tive o privilégio de conviver e aprender, que contribuíram imensamente para minha formação.

Ao Professor Doutor Igor Frota de Vasconcelos, por todo o suporte e orientação.

Ao Professor Doutor Luís Paulo Mourão Santos, por todo conhecimento passado, desde os artigos e técnicas de laboratório até os conselhos sobre a vida acadêmica.

Ao Laboratório de Materiais Avançados, sem sua estrutura e equipe esse trabalho não seria possível.

A bolsa Pibic-CNPQ, fundamental para esse trabalho.

“Eu não tinha certeza, mas tinha fé, eu confiei, pois se você não tem confiança, o que você tem?” (Jonathan Sobol, 2013).

## RESUMO

A redução do tamanho das partículas é um fator crucial para melhorar o desempenho dos catalisadores bem como a presença de defeitos persistentes ou espécies estranhas, uma vez que as propriedades físicas desses materiais estão intimamente relacionadas justamente com a presença dessas espécies estranhas na sua estrutura cristalina, forma, morfologia e dimensão dos seus cristais. No entanto, é difícil introduzir defeitos em catalisadores ultrafinos devido à tensão superficial e ao efeito de autopurificação das nanopartículas. Nesse contexto, foram sintetizadas nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  junto com aditivos químicos como ureia, etileno glicol, peróxido de hidrogênio, dentre outros, utilizando a rota química hidrotermal, afim de avaliar o impacto que essas impurezas têm sobre o comportamento estrutural e morfológico dessas nanopartículas. Os nanomateriais sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios-X, espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) e por testes de eletrocatalise para avaliar as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio. Através dos testes, amostras como as que foram sintetizadas com borohidreto de Sódio e SDS, por exemplo, apresentaram uma redução no segundo band gap, o que indica um maior favorecimento para transições eletrônicas, sugerindo um aumento na atividade fotocatalítica e eletrocatalítica dessas amostras.

**Palavras-chave:** Síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Aditivos químicos. Caracterização.

## ABSTRACT

Reducing particle size is a crucial factor in improving catalyst performance, as well as the presence of persistent defects or foreign species, since the physical properties of these materials are closely related to the presence of these foreign species in their crystal structure, shape, morphology and size of their crystals. However, it is difficult to introduce defects in ultrafine catalysts due to the surface tension and self-purification effect of nanoparticles. In this context,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles were synthesized together with chemical additives such as urea, ethylene glycol, hydrogen peroxide, among others, using the hydrothermal chemical route, in order to evaluate the impact that these impurities have on the structural and morphological behavior of these nanoparticles. The synthesized nanomaterials were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, Fourier transform infrared vibrational spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) and electrocatalysis tests to evaluate the hydrogen and oxygen evolution reactions. Through the tests, samples such as those synthesized with sodium borohydride and SDS, for example, showed a reduction in the second band gap, which indicates a greater favorability for electronic transitions, suggesting an increase in the photocatalytic and electrocatalytic activity of these samples.

**Keywords:** Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Chemical additives. Characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Eletrólise da água .....	18
Figura 2	– Estrutura $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	19
Figura 3	– Análise termogravimétrica da amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	23
Figura 4	– Difrátograma de raios-x da amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	24
Figura 5	– Espectro de FTIR da amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	25
Figura 6	– Espectro de UV-vis da amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	28
Figura 7	– Gráficos de TGA .....	28
Figura 8	– Gráficos de FTIR .....	29
Figura 9	– Gráficos de UV-vis .....	31
Figura 10	– Gráficos de $\tau_{\text{auc}}$ .....	32
Figura 11	– Voltometria linear para HER.....	33
Figura 12	– Voltometria linear para OER.....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos band-gaps .....	32
Tabela 2 – Comparação das atividades catalíticas .....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OMT	Óxidos de Metais de Transição
$\text{Co}_3\text{O}_4$	Tetraóxido de Cobalto
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Ureia
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	SDS
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Etileno Glicol
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrogênio
$\text{NaBH}_4$	Borohidreto de Sódio
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido Cítrico
$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	CTAB
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Glicerol
HER	Reações de Evolução de Hidrogênio
OER	Reações de Evolução de Oxigênio

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivo geral .....	16
2.2	Objetivos específicos .....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
3.1	Hidrogênio .....	17
3.2	Eletrólise da água .....	18
3.3	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	19
3.4	Rota hidrotermal .....	20
3.5	Aditivos químicos .....	20
4	METODOLOGIA .....	22
4.1	Síntese das nanopartículas.....	22
4.2	Caracterização das nanopartículas.....	22
4.2.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	23
4.2.2	<i>Difração de raio-X (DRX)</i> .....	24
4.2.3	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	25
4.2.4	<i>Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis)</i> .....	26
5	RESULTADOS.....	27
5.1	TGA.....	27
5.2	FTIR.....	28
5.3	UV-vis e Tauc.....	30
5.4	Eletrocatálise de hidrogênio e oxigênio.....	33
6	CONCLUSÃO.....	35
	REFERÊNCIAS .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação diante da crise energética mundial, somada aos efeitos das mudanças climáticas, tem impulsionado de maneira acelerada o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fontes renováveis de energia, como células de combustível, baterias metal-ar e os sistemas de separação de água. Um ponto em comum para todas essas tecnologias é que, para uma conversão eficiente da energia química em energia elétrica, há uma forte dependência de eletrocatalisadores ativos, capazes de promover as reações envolvendo o hidrogênio de forma rápida e eficiente [1-3].

Atualmente, os eletrocatalisadores mais utilizados, por conta de sua eficácia, são compostos majoritariamente por metais nobres, como a platina, o ródio e o irídio, bem como seus complexos. Esses materiais apresentam excelente desempenho catalítico, garantindo uma alta eficiência nas reações desejadas. Contudo, sua aplicação em larga escala encontra sérias limitações, sobretudo devido ao alto custo e à escassa disponibilidade natural desses elementos [4-5]. Para contornar essas restrições econômicas e ambientais, a busca por alternativas mais viáveis tornou-se um dos focos centrais da pesquisa em materiais catalíticos.

Nesse contexto, os óxidos de metais de transição (OMTs) surgem como candidatos promissores, pois combinam características altamente desejáveis, como baixo custo de produção, abundância relativa na crosta terrestre e boa estabilidade química e estrutural [2, 6-8]. É importante ressaltar que, mesmo com todas essas vantagens, os OMTs ainda não conseguem igualar o desempenho catalítico dos metais nobres, apresentando atividade eletrocatalítica inferior em muitos casos.

Um exemplo de tecnologia que depende diretamente da atuação de eletrocatalisadores é a célula de combustível a hidrogênio, um dispositivo eletroquímico que gera eletricidade a partir de uma reação controlada entre o hidrogênio e o oxigênio. A célula é constituída basicamente por três componentes: o ânodo, o cátodo e o eletrólito. No ânodo, o hidrogênio é oxidado, liberando prótons  $H^+$  e elétrons  $e^-$ . Os prótons atravessam a membrana trocadora de prótons rumo ao cátodo, enquanto os elétrons percorrem um circuito externo, gerando corrente elétrica. No cátodo, os prótons e elétrons se recombinaem com o oxigênio, formando água como produto final.

Essa reação global gera energia elétrica limpa, na qual a única emissão é de água, o que confere às células de combustível uma enorme vantagem ambiental. No entanto, é fundamental a presença de catalisadores que permitam que as reações de oxidação do hidrogênio (no ânodo) e a de redução do oxigênio (no cátodo) ocorram da melhor forma

possível. O catalisador mais comum nas células de hidrogênio comerciais é a platina, aplicada nos eletrodos para acelerar as reações eletroquímicas. Apesar de sua eficiência incomparável, a platina é extremamente cara e rara, o que impacta negativamente o custo e a viabilidade comercial dessa tecnologia. Em função disso, uma das grandes linhas de pesquisa na área é o desenvolvimento de catalisadores alternativos, buscando reduzir ou eliminar a dependência da platina. Entre as estratégias exploradas, destacam-se o uso de ligas metálicas (como ligas de níquel e ferro) e materiais baseados em carbono, que incorporam elementos mais abundantes e baratos, sem abrir mão da atividade catalítica necessária para a operação eficiente das células [1,9,10].

No caso específico dos OMTs, a atividade catalítica depende principalmente de dois fatores fundamentais: o número de sítios ativos disponíveis e a atividade intrínseca desses sítios. De modo geral, partículas de OMT em escala nanométrica, especialmente as ultrafinas, apresentam maior número de sítios ativos por unidade de massa [11-13], o que aumenta a densidade de reações possíveis.

Além disso, a introdução de vacâncias (defeitos estruturais, como ausência de átomos de oxigênio) nos OMTs pode incrementar significativamente sua atividade intrínseca, modificando a estrutura eletrônica do material e favorecendo a adsorção e ativação de moléculas de reagentes [14-16]. Em teoria, nanopartículas de OMT muito pequenas e com alta densidade de vacâncias seriam ideais para maximizar a eficiência catalítica.

Entretanto, na prática, surgem alguns desafios importantes. À medida que o tamanho das partículas se reduz à escala nanométrica, a tensão superficial aumenta, o que fortalece as ligações entre metal e hidrogênio, dificultando a formação e a estabilização de vacâncias [17].

Somado a isso, ocorre o chamado efeito de autopurificação, que é mais acentuado em nanopartículas: defeitos e vacâncias tendem a se anular espontaneamente, tornando esses estados altamente instáveis [18]. Essa realidade cria uma contradição intrínseca no projeto de eletrocatalisadores baseados em OMTs, pois, ao mesmo tempo em que se deseja reduzir o tamanho das partículas para maximizar o número de sítios ativos, também é necessário criar e manter vacâncias para aumentar a atividade intrínseca, dois objetivos que se tornam mutuamente limitantes em escalas extremamente pequenas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- Investigar os efeitos causados pela presença dos íons de aditivos químicos nas propriedades físicas e fotocatalíticas do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 2.1 Objetivos específicos

- Realizar a síntese das nanopartículas utilizando o método hidrotermal;
- Avaliar o efeito da presença dos aditivos químicos na estrutura cristalina, espectro de absorção e na microestrutura das nanopartículas utilizando as técnicas de análise termogravimétrica, de difração de raio-x, espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente;
- Investigar o efeito dos aditivos químicos na atividade eletrocatalítica das nanopartículas.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais simples e abundante do universo, composto por um único próton e um elétron. Na natureza, ocorre predominantemente na forma molecular gasosa  $H_2$ , sendo amplamente distribuído em diversos compostos e ambientes. Sua estrutura atômica simples e sua alta disponibilidade despertam crescente interesse no contexto das fontes alternativas de energia.

Uma das principais características do hidrogênio é sua baixa densidade, o que o torna significativamente mais leve que os combustíveis fósseis convencionais. Essa propriedade o torna particularmente atrativo para aplicações em que a relação energia/massa é um fator crítico, como em sistemas aeroespaciais e veículos de alta performance.

Além disso, o hidrogênio é reconhecido como uma fonte de energia limpa, pois sua combustão resulta apenas na produção de água, sem emissão de gases poluentes como o monóxido e o dióxido de carbono — estes, frequentemente associados ao agravamento do efeito estufa.

Entre suas vantagens, destaca-se também o elevado poder calorífico: a combustão do hidrogênio libera cerca de  $141,9 \text{ KJ.g}^{-1}$ , superando todos os demais combustíveis atualmente utilizados. Essa combinação de leveza, alta densidade energética e baixa emissão de poluentes posiciona o hidrogênio como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, especialmente em setores que demandam alto desempenho energético aliado à sustentabilidade ambiental.

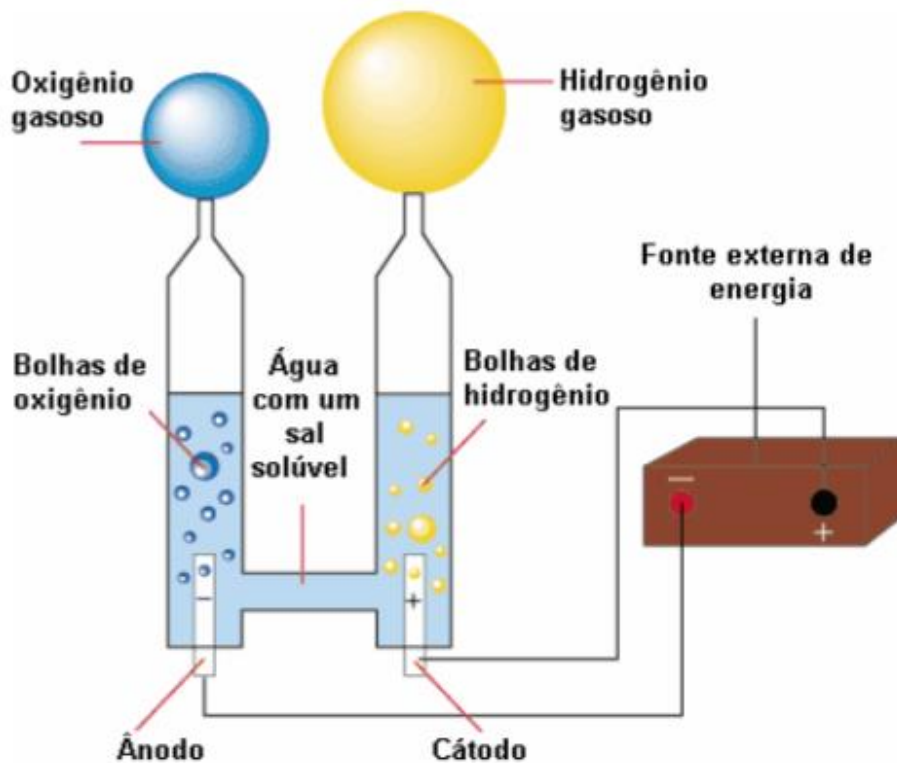
No contexto brasileiro, o cenário é ainda mais favorável à inserção do hidrogênio na matriz energética. O país dispõe de uma ampla diversidade de recursos naturais renováveis e de uma matriz energética relativamente limpa e diversificada, fatores que favorecem o desenvolvimento e a implementação de tecnologias baseadas no hidrogênio. Considerando seu potencial estratégico para a economia, a inovação tecnológica e a preservação ambiental, a adoção gradual dessa fonte energética alternativa alinha-se aos objetivos de desenvolvimento sustentável e transição energética em escala nacional e global.

### 3.2 Eletrólise da água

A eletrólise da água é um processo que consiste na quebra da molécula de água ( $H_2O$ ) em  $H_2$  e  $O_2$  utilizando a passagem de uma corrente elétrica, conforme a Figura 1:



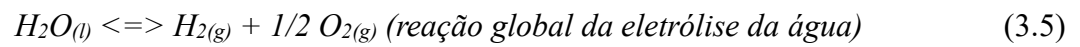
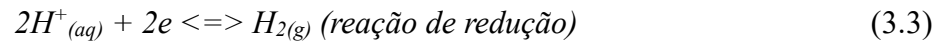
Figura 1 – Eletrólise da água.



Fonte: Silva, 2016.

A passagem da corrente elétrica contínua através da água promove a quebra das ligações covalentes entre os átomos de hidrogênio e oxigênio, o que resulta na dissociação das moléculas de  $H_2O$  em íons hidrogênio ( $H^+$ ) e íons hidroxila ( $OH^-$ ). Durante o processo, os íons  $H^+$  migram em direção ao cátodo (eletrodo negativo), onde sofrem uma reação de redução, formando gás hidrogênio ( $H_2$ ). Simultaneamente, os íons  $OH^-$  se dirigem ao ânodo (eletrodo positivo), onde são oxidados, liberando gás oxigênio ( $O_2$ ). Como resultado, o hidrogênio se acumula no cátodo, enquanto o oxigênio se forma no ânodo.



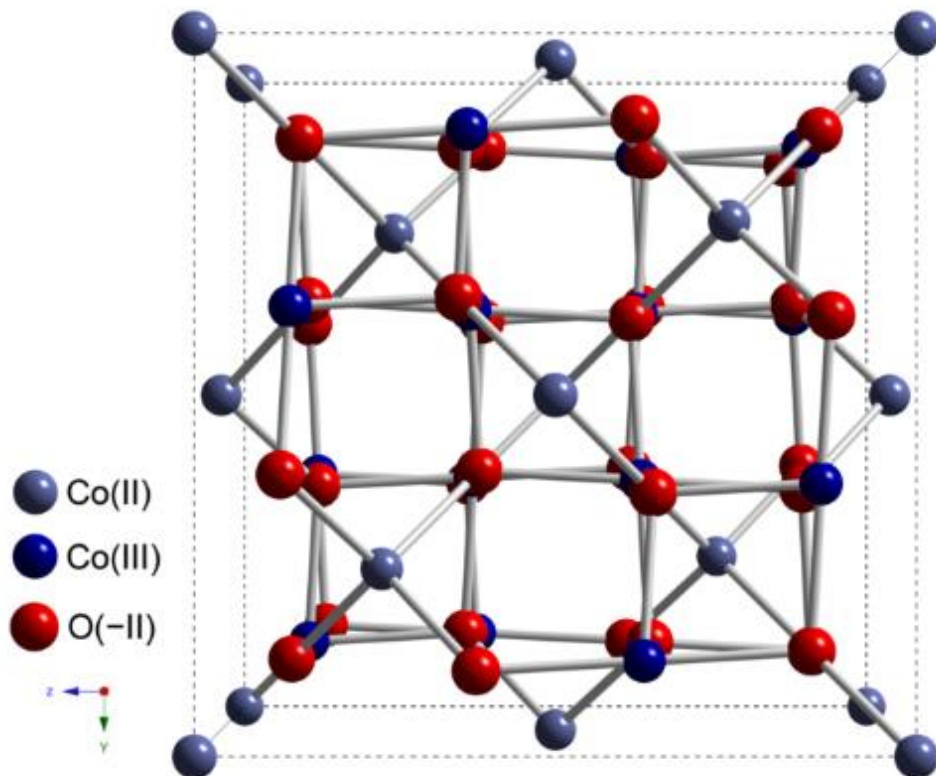


### 3.3 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é um semicondutor do tipo p, que, em bulk, apresenta duas transições eletrônicas características, com valores de band gap estimados em aproximadamente 1,25 e 2,0 eV.

Em relação a sua cristalografia, como pode ser observado na Figura 2, o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta estrutura espinélio, pertencente ao grupo espacial Fd $\bar{3}m$ , formado por uma matriz cúbica de ânions oxigênio, na qual os cátions Co<sup>2+</sup> ocupam sítios tetraédricos, coordenados por quatro oxigênios, enquanto os cátions Co<sup>3+</sup> estão localizados em sítios octaédricos, coordenados por seis oxigênios. Os íons Co<sup>2+</sup> são responsáveis pelo momento magnético do material, enquanto os íons Co<sup>3+</sup> contribuem para suas propriedades eletrônicas.

Figura 2 – Estrutura Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



O comportamento eletroquímico do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está diretamente ligado à sua morfologia e sua escala dimensional, influenciando significativamente a atividade catalítica e a eficiência em dispositivos de armazenamento de energia.

### 3.4 Rota hidrotermal

O método hidrotermal, originalmente descrito por Sir Roderick Murchinson no contexto geológico, refere-se à realização de reações químicas em meio aquoso sob altas temperaturas e pressões. Inspirado nos processos naturais de formação mineral na crosta terrestre, esse método tem se mostrado eficaz na síntese de materiais avançados, especialmente óxidos metálicos nanoestruturados. A técnica permite o controle preciso da morfologia e do tamanho das partículas, apresenta boa eficiência energética, baixo impacto ambiental e viabiliza a obtenção de fases puras com elevada cristalinidade.

Atualmente, é amplamente utilizada na síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoestruturado, sendo possível obter diversas morfologias (mesoporosa, tipo flor, cúbica, octaédrica etc.), que influenciam diretamente o desempenho eletrocatalítico do material. Estudos mostram que variações nos parâmetros de síntese, como temperatura, tempo de reação e razão entre precursores, permitem moldar a estrutura do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , melhorando propriedades como capacitância específica, estabilidade eletroquímica e atividade catalítica, com desempenho comparável ao de metais nobres, especialmente quando há exposição preferencial do plano cristalográfico.

### 3.5 Agentes químicos

A escolha dos aditivos químicos, utilizados para sintetizar as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , desempenha papel fundamental no controle das propriedades finais do material. Cada aditivo possui características específicas que influenciam diretamente na morfologia, estrutura cristalina, presença de defeitos e desempenho eletrocatalítico das nanopartículas.

Dentre os aditivos utilizados, destacam-se:

- **Ureia:** Atua como agente precipitante e fonte de nitrogênio, podendo favorecer a formação de vacâncias de oxigênio e influenciar o tamanho dos cristais.
- **SDS (Dodecil Sulfato de Sódio):** Surfactante aniônico que pode modular a morfologia e promover maior dispersão das nanopartículas, além de contribuir com

grupos funcionais sulfurados.

- **Etileno Glicol:** Agente redutor e estabilizante, que pode controlar o crescimento das partículas e favorecer a incorporação de grupos hidroxilas.
- **Peróxido de Hidrogênio:** Potente oxidante que pode gerar defeitos estruturais, aumentando o número de sítios ativos e vacâncias.
- **Borohidreto de Sódio (NaBH<sub>4</sub>):** Forte agente redutor, capaz de promover a formação de defeitos e vacâncias, além de influenciar na redução do band gap.
- **Ácido Cítrico:** Atua como quelante, favorecendo a formação de estruturas homogêneas e influenciando a incorporação de grupos carboxílicos.
- **CTAB (Brometo de Cetiltrimetilamônio):** Surfactante catiônico utilizado para controlar a morfologia e prevenir o crescimento desordenado das partículas.
- **Glicerol:** Agente viscoso e estabilizante, que pode contribuir para a formação de estruturas uniformes e aumentar a estabilidade coloidal das nanopartículas.

Cada aditivo, por sua composição química e comportamento na reação hidrotermal, interfere de maneira distinta no processo de nucleação e crescimento das nanopartículas, além de modificar a superfície do material, influenciando diretamente suas propriedades ópticas e eletrocatalíticas.

Assim, compreender o papel específico de cada aditivo é essencial para otimizar o desempenho dos nanomateriais em aplicações como a eletrocatalise para geração de hidrogênio e oxigênio.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese das nanopartículas

Foram produzidas, através do método hidrotermal, nove tipos de nanopartículas, uma apenas composta por  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , utilizada como referência, e as outras oito amostras foram sintetizadas utilizando aditivos químicos, sendo obtido uma proporção molar de 1:2 do aditivo químico, com cada um dos seguintes reagentes:

- $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (Ureia);
- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$  (SDS);
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (Etileno Glicol);
- $\text{H}_2\text{O}_2$  (Peróxido de Hidrogênio);
- $\text{NaBH}_4$  (Borohidreto de Sódio);
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (Ácido Cítrico);
- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (CTAB);
- $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (Glicerol).

Para a composição das nanopartículas, foram dissolvidos na proporção molar de 1:2 1,0g de hexahidrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e o aditivo químico em 20 mL de etanol, auxiliado por banho ultrassônico. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) sob agitação, sendo necessário manter a mistura sob agitação por 0,5 horas. Após isso, foram adicionados mais 30 mL de etanol. Por fim, essa mistura foi colocada no reator de teflon de 100 mL, selado com autoclave e colocado no forno mufla a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$  por 180 minutos. Após sair do forno, a mistura foi lavada. A lavagem consistiu em centrifugar a mistura e lavar a mesma com água deionizada até atingir pH 7. Após a síntese das nanopartículas, foi realizada a etapa de caracterização.

### 4.2 Caracterização das nanopartículas

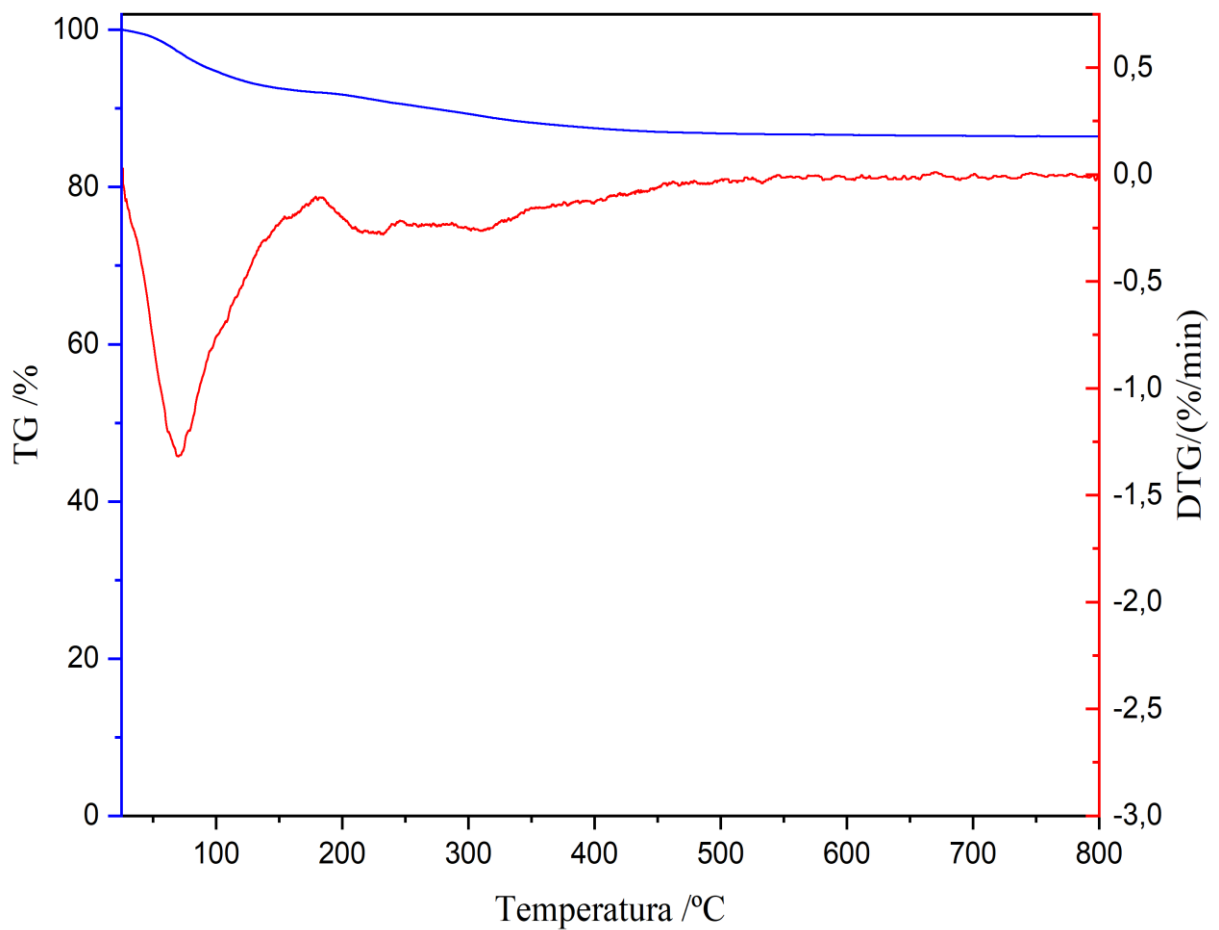
A etapa de caracterização consistiu em realizar uma série de análises, com o objetivo de entender as propriedades físicas, químicas e morfológicas das nanopartículas formadas, além de permitir verificar se as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram obtidas de fato e não um outro composto qualquer. As análises realizadas foram:

#### 4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos nanomateriais foi investigado com a análise termogravimétrica e calorimetria diferencial utilizando um equipamento da marca NETZSCH STA modelo 449 F3 Jupiter analyzer. As nanopartículas foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C·min<sup>-1</sup> sob fluxo de ar.

A análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, como pode ser observado na Figura 3, gerado a partir da análise da amostra de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sem aditivos, utilizada como referência.

Figura 3 – Análise termogravimétrica da amostra de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



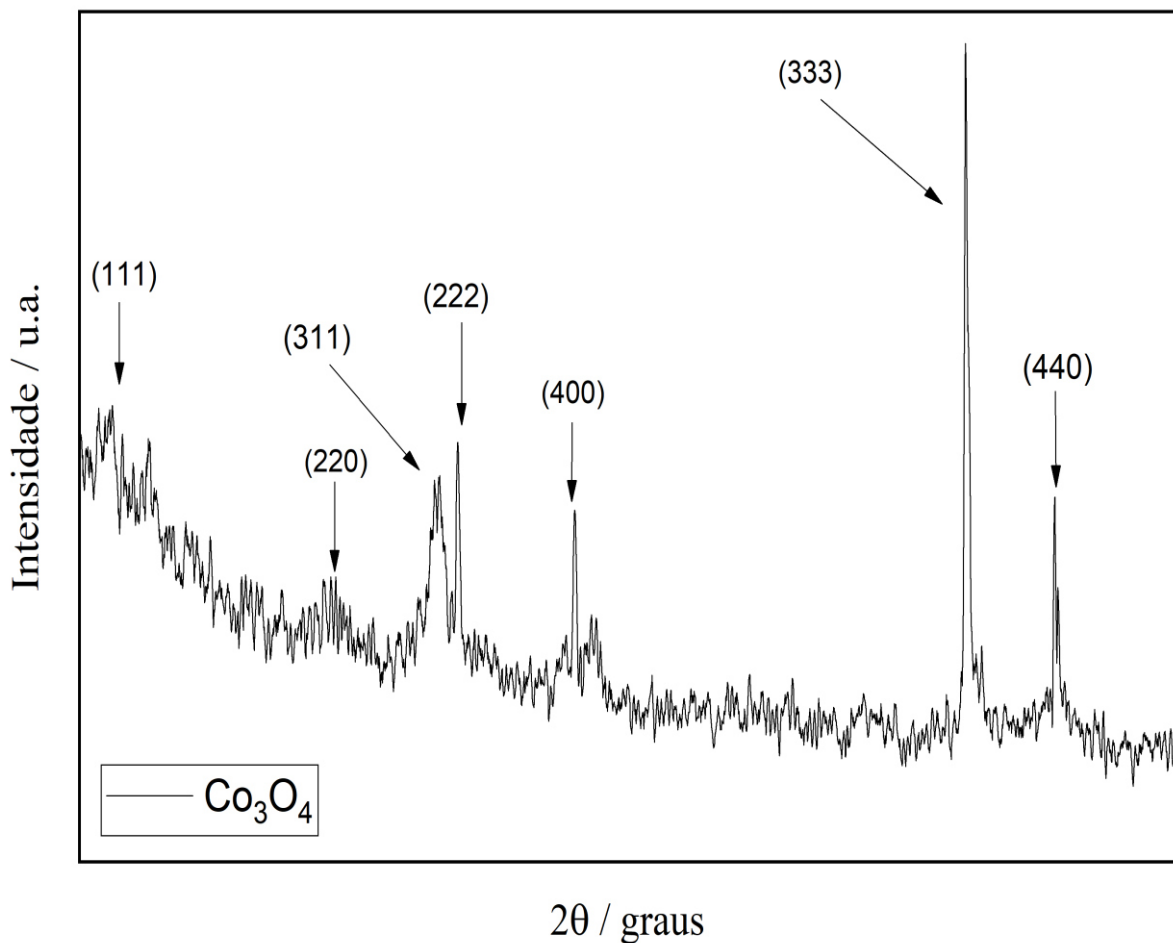
Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Difração de raio-X (DRX)

Foi utilizando um difratômetro da marca PANalytical modelo X-pert PRO com anodo de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.179\text{nm}$ ) operando no modo spinner a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram registrados na faixa  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com passo de  $0,013^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os resultados foram confrontados com as fichas catalográficas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

A difração de raios x é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada na qual um feixe foi incidido sobre o material é os fótons difratados foram captados pelo equipamento, formando o gráfico de DRX, como pode ser observado na Figura 4, formado com os dados da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sintetizada sem a presença de aditivos.

Figura 4 – Difratograma de raios-x da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



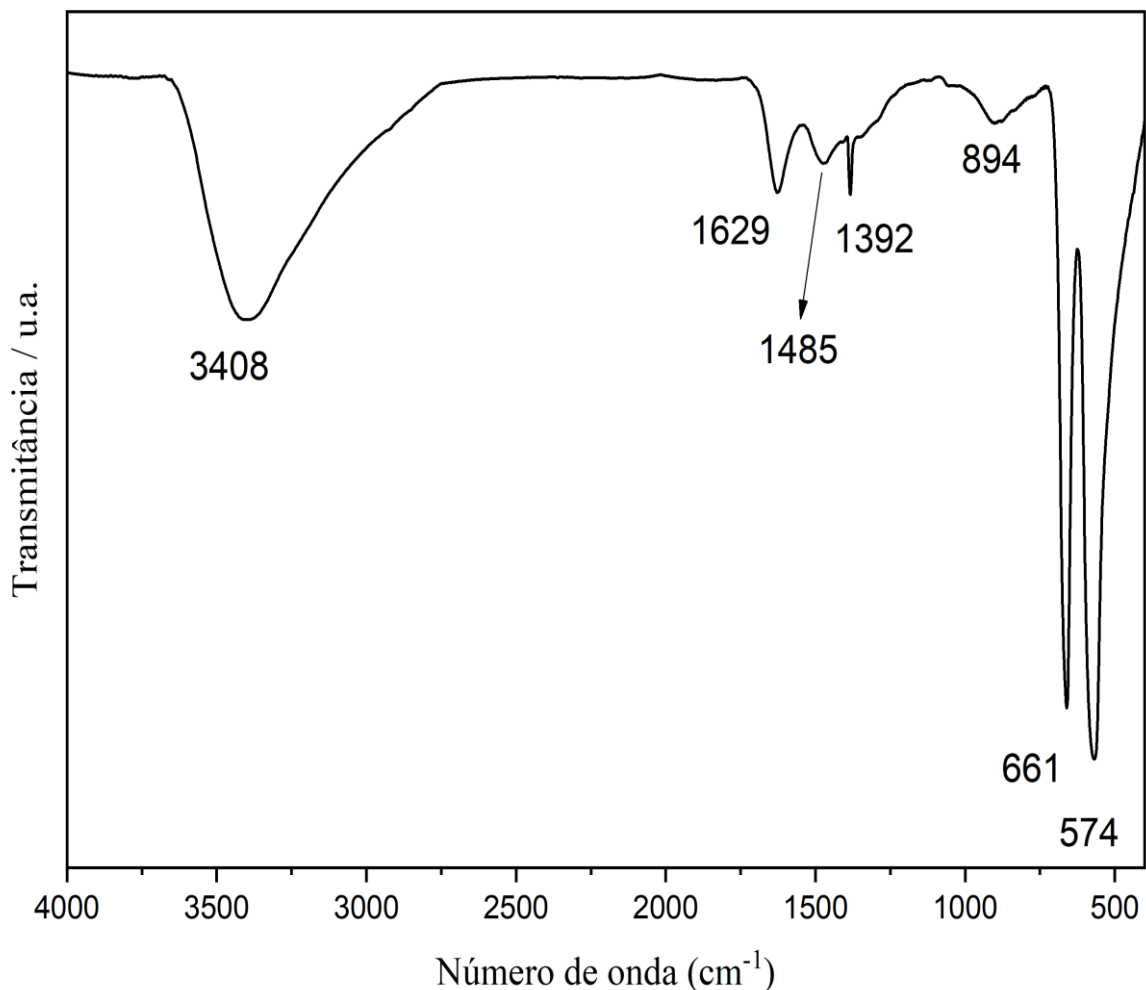
Fonte: Autor.

#### 4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em pastilha de KBr usando um espectrofotômetro Shimadzu modelo 8300, com resolução  $2\text{ cm}^{-1}$ .

É uma técnica não-destrutiva, baseada na absorção de radiação eletromagnética. Os fótons de energia nessa região do espectro, quando absorvidos, promovem vibrações moleculares. A transformada de Fourier, então, é responsável por gerar um espectro, associando cada sinal a um respectivo comprimento de onda, usualmente expresso como número de onda, como pode ser observado na Figura 5, construída com base nos dados da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sintetizada sem agentes químicos.

Figura 5 – Espectro de FTIR da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

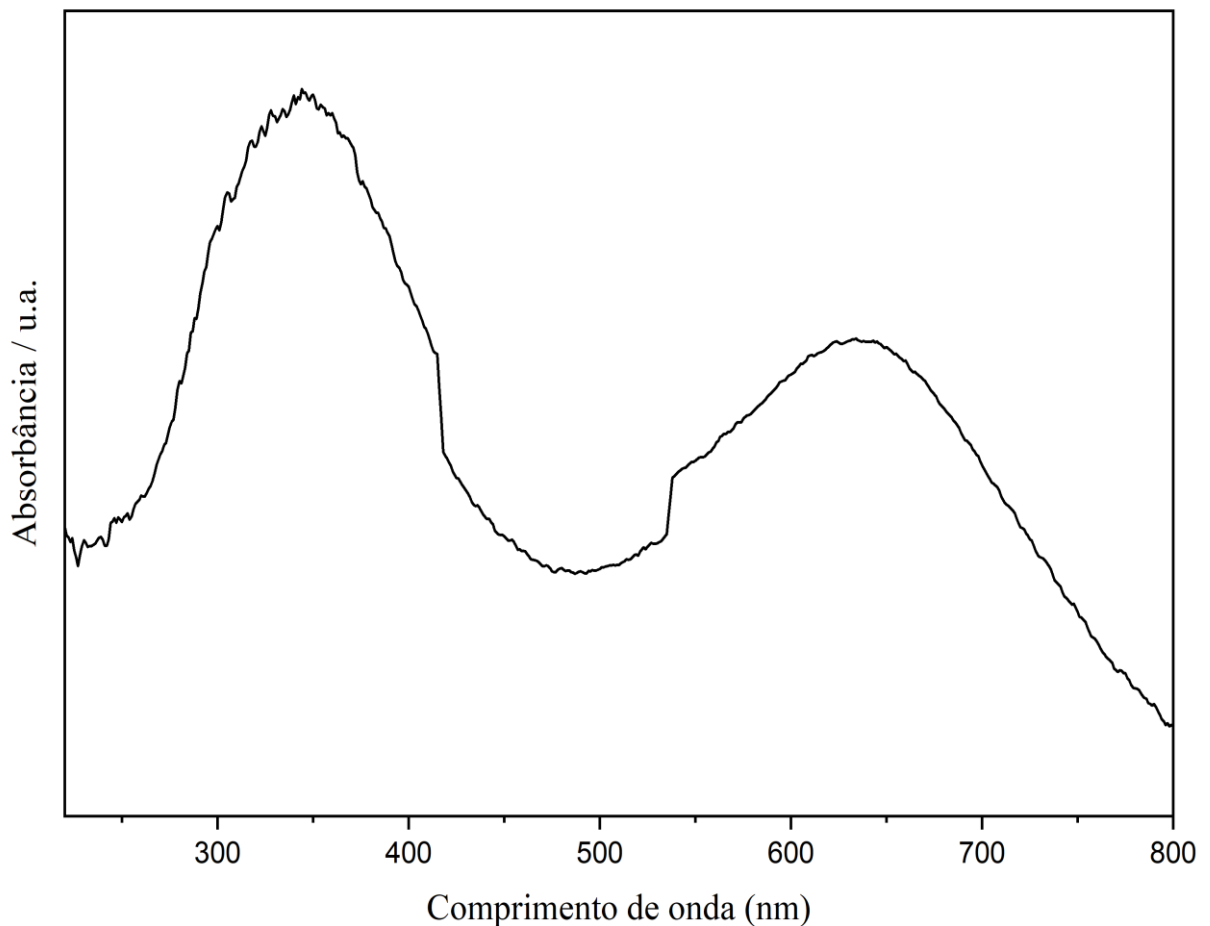


#### 4.2.4 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros das nanopartículas foram registrados na faixa de 200 a 900 nm, obtendo-se assim o band gap óptico desses materiais semicondutores. Foi utilizado um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV2600, operando a esfera integradora ISR 2600 Plus no modo de reflectância difusa.

Essa técnica é usada para medir a quantidade de luz que é absorvida ou transmitida por uma amostra em diferentes comprimentos de onda de luz ultravioleta (UV) e visível (Vis), gerando um espectro, como pode ser observado na Figura 6, formado pelos dados da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sintetizada sem agentes químicos.

Figura 6 – Espectro de UV-vis da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Autor.

## 5 RESULTADOS

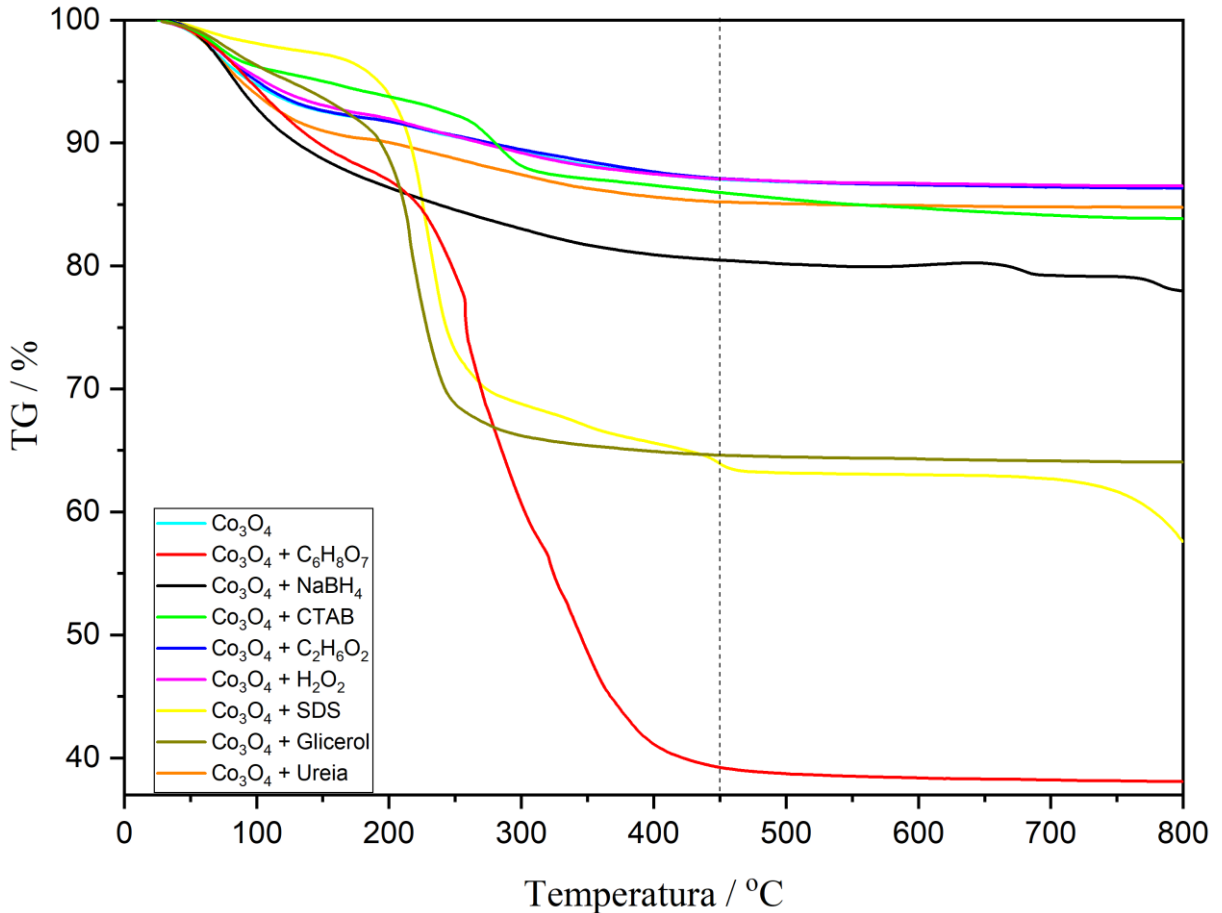
### 5.1 TGA

A análise de termogravimétrica (TGA) foi realizada para as amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na faixa de temperatura compreendida de 25 a 800°C, onde foi observado os seguintes eventos perda de massa:

- Branco – perda de massa por volta de 160°C, 260°C e 500°C;
- Ureia - perda de massa por volta de 180°C e 500°C;
- SDS - perda de massa por volta de 300°C, 520°C e 800°C;
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  “Etileno Glicou” - perda de massa por volta de 160°C e 520°C;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  “Peróxido de Hidrogênio” – perda de massa por volta de 160°C e 420°C;
- $\text{NaBH}_4$  “Borohidreto de Sódio” – perda de massa por volta de 280°C, 700°C e 800°C;
- Ácido Cítrico – perda de massa por volta de 200°C, 320°C e 500°C;
- CTAB – perda de massa por volta de 120°C e 380°C;
- Glicerol – perda de massa por volta de 140°C e 400°C.

Estes resultados foram o guia para a escolha da temperatura de 450°C para o tratamento térmico posterior das amostras.

Figura 7 – Gráficos de TGA.



Fonte: Autor.

Com base nos dados observados na Figura 7, constatou-se uma grande perda de massa inicial devido à mudança de fase de componentes como água e hidróxidos presentes nas amostras. Após esse estágio, a partir de 450°C, não foram registradas perdas significativas, indicando que o composto permanece estável a essa temperatura. Essa análise permitiu determinar a temperatura ideal para o tratamento térmico das amostras. Esse tratamento facilita a ocupação dos interstícios da estrutura molecular do material por átomos de oxigênio, o que evita o aprisionamento de elétrons e interfere em seu movimento dentro da estrutura do material.

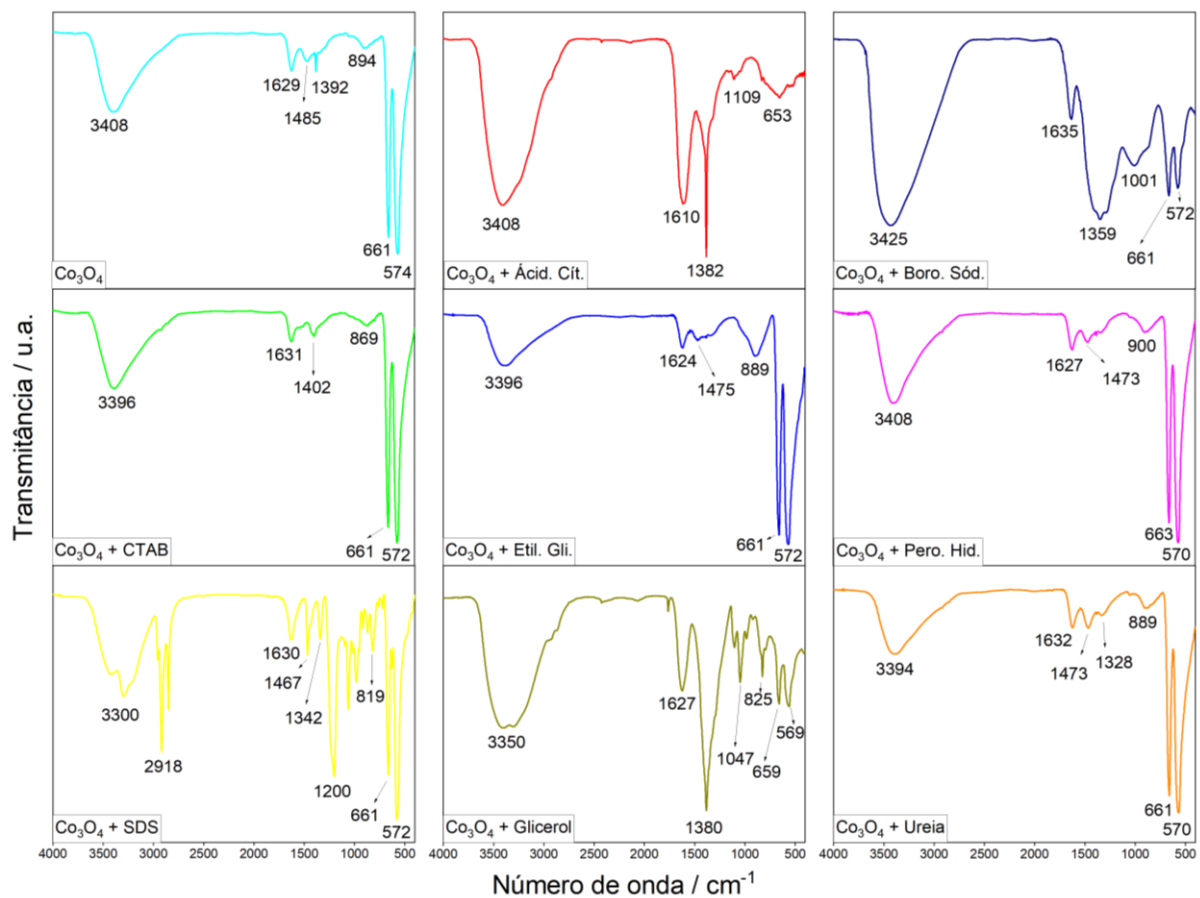
## 5.2 FTIR

O comportamento vibracional de todas as amostras, com exceção da amostra sintetizada com ácido cítrico, como pode ser observado na Figura 8, apresentou os picos de absorção em  $575\text{cm}^{-1}$  e  $666\text{cm}^{-1}$ , atribuídos às vibrações de  $\text{Co}^{3+}\text{-O}$  e  $\text{Co}^{2+}\text{-O}$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

respectivamente. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  encontra-se nos sítios tetraédricos e o  $\text{Co}^{2+}$  encontra-se nos sítios octaédricos, o que confirma a formação das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cúbicas de espinélio. Os picos em  $1635\text{cm}^{-1}$  e  $3426\text{cm}^{-1}$  são devidos à causa da amalgamação das moléculas de água a partir da umidade. Algumas amostras mostram ainda alguns picos específicos. Elas são:

- Amostra sintetizada com SDS: os picos observados em  $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  mostram a vibração de estiramento  $\text{S} = \text{O}$ .
- Amostra sintetizada com  $\text{NaBH}_4$ : o pico observado por volta de  $1350\text{ cm}^{-1}$  mostra uma atribuição de banda de alongamento  $\text{B-O}$ .
- Amostra sintetizada com ácido cítrico: o pico observado por volta de  $1750\text{ cm}^{-1}$  mostra a banda de estiramento axial de carbonila, para ácidos carboxílicos.
- Amostra sintetizada com glicerol: o pico observado em  $1415,76\text{ cm}^{-1}$  pode indicar o grupo carboxila de curvatura  $\text{C-OH}$ .

Figura 8 – Gráficos de FTIR.



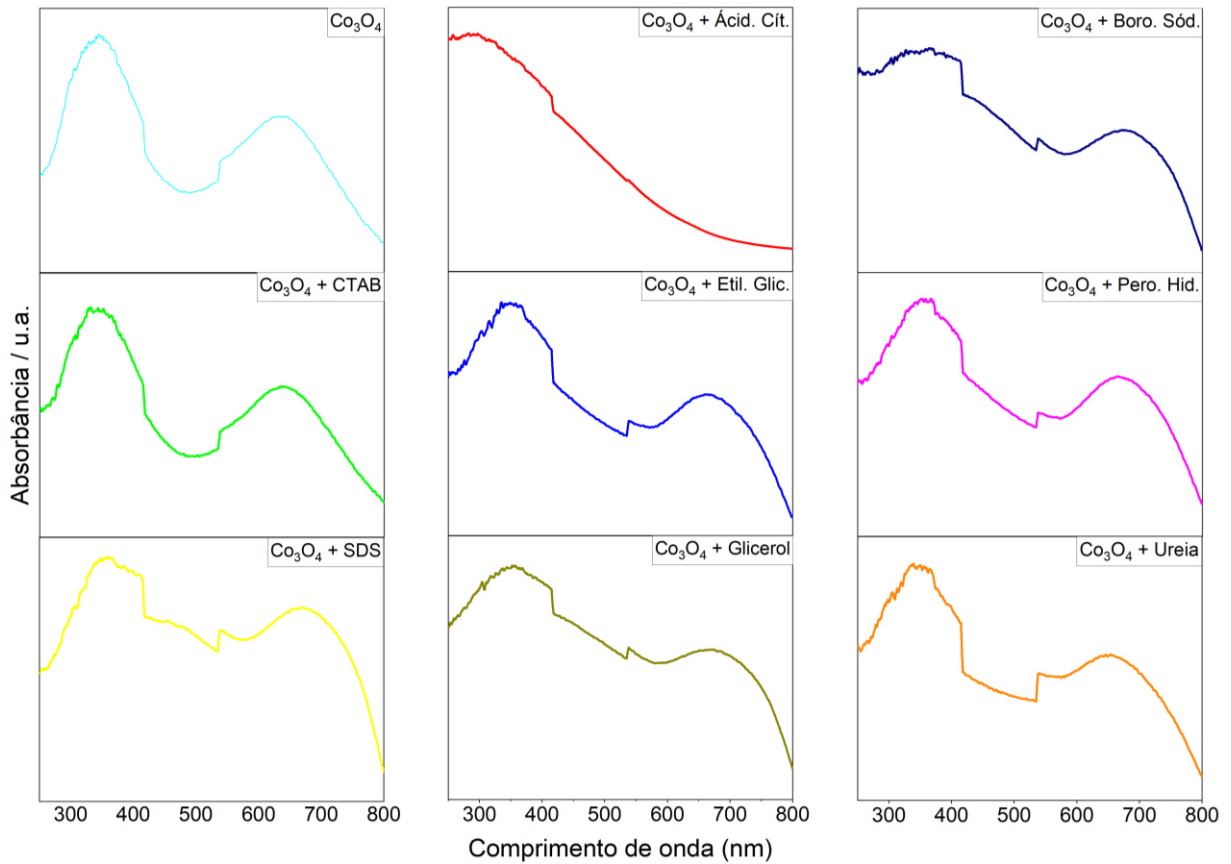
Fonte: Autor.

Esse resultado é coerente com os resultados visto na literatura [22], o que evidencia que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi sintetizado com sucesso. Os picos em  $1635\text{ cm}^{-1}$  e  $3426\text{ cm}^{-1}$  são devidos à causa da amalgamação das moléculas de água a partir da umidade. Por fim, foi observada uma redução percentual da transmitância, evidenciando a incorporação dos aditivos químicos na superfície do material, indicando que a síntese foi bem-sucedida. Além disso, alguns materiais apresentaram picos característicos, foi o caso das amostras sintetizadas com SDS, borohidreto de sódio, ácido cítrico e glicerol.

### 5.3 UV-vis e Tauc

O espectro de absorção característico para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pode ser visto em todas as amostras, que apresenta duas bandas amplas de absorção, a primeira na região de 420-450 nm e a segunda, na região de 730-760 nm. A banda de absorção em 435 nm é devido à transição de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  e a banda de absorção em 748 nm se dá por conta da transição de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ , conforme mostra na literatura [26]. Um detalhe notado foi o fato de que, nos gráficos das amostras sintetizadas, foi possível perceber, como pode ser observado na Figura 9, um aumento na absorbância do material.

Figura 9 – Gráficos de UV-vis.



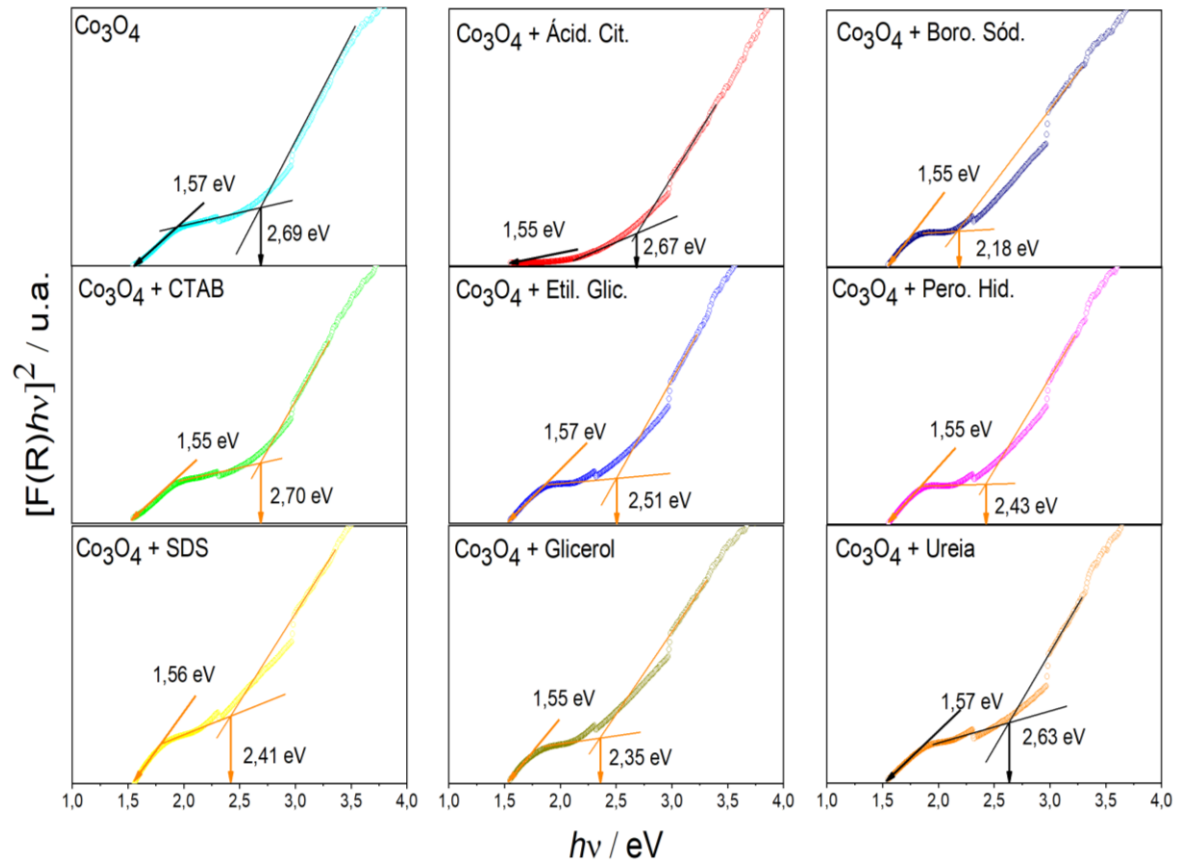
Fonte: Autor.

O band gap óptico das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi calculado usando a relação Tauc:

$$(F(r)hv = A(hv - E_g)^n) \quad (5.1)$$

No qual  $E_g$  representa o band gap,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $F(r)$  é a função Kubelka-Munk e o expoente  $n$  depende do tipo de transição envolvida. Para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foi assumido  $n=1/2$  (transições diretas e permitidas). Os valores dos dois gaps das amostras, como pode ser observado na Figura 10, ficaram em torno de 1,55 eV e 2,51 eV, estando de acordo com a bibliografia [22]. Além disso, como pode ser observado na Tabela 1, os bands gaps foram apresentados ao lado de alguns valores apresentados na literatura [19], com o intuito de poder comparar os valores e verificar se os valores obtidos possuem potencial para uma futura aplicação.

Figura 10 – Gráficos de Tauc.



Fonte: Autor.

Tabela 1 – Valores dos band gaps.

<i>Amostra</i>	<i>1<sup>o</sup> band-gap (eV)</i>	<i>2<sup>o</sup> band-gap (eV)</i>	<i>Referências</i>
$\text{Co}_3\text{O}_4$	1,57	2,69	Autor
Ácido cítrico	1,55	2,67	Autor
Borohidreto de sódio	1,55	2,18	Autor
CTAB	1,55	2,70	Autor
Etileno glicol	1,55	2,51	Autor
Peróxido de hidrogênio	1,55	2,43	Autor
SDS	1,56	2,41	Autor
Glicerol	1,55	2,35	Autor
Ureia	1,57	2,63	Autor
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - II	1,38	2,09	[19]
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - III	1,37	2,01	[19]
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - IV	1,34	1,95	[19]

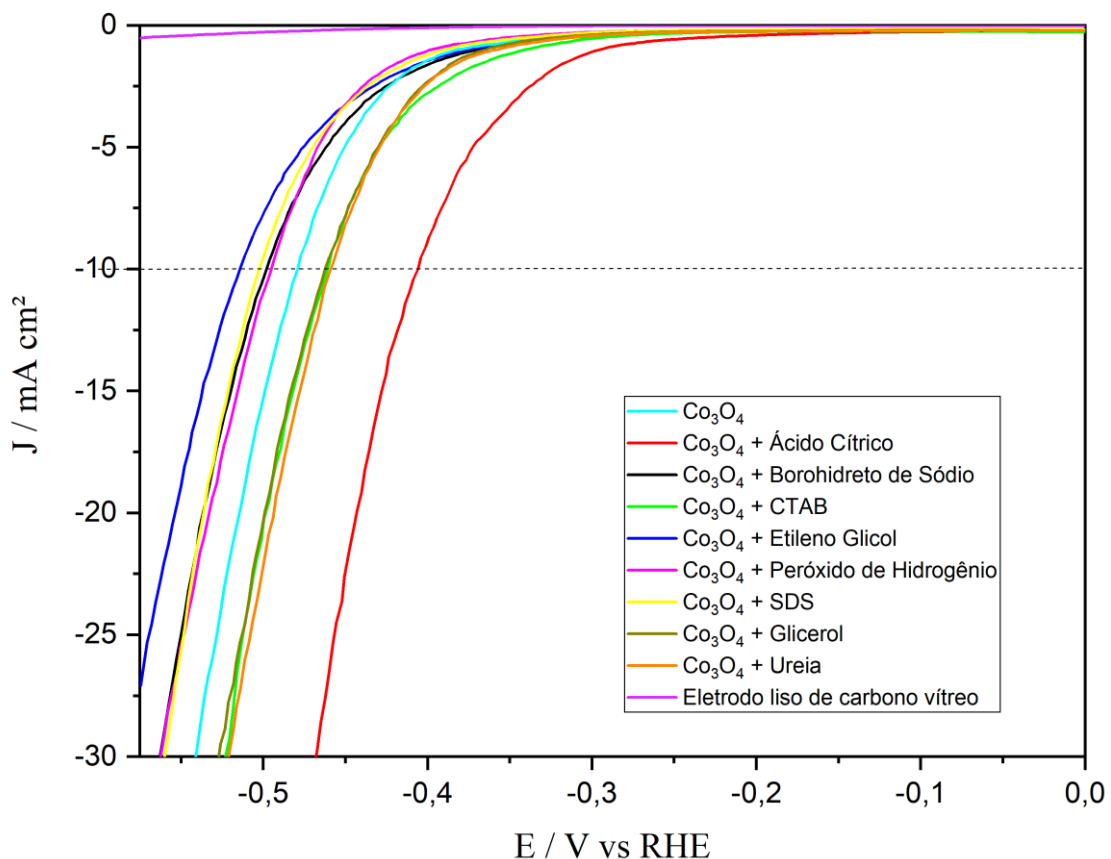
Fonte: Autor.

## 5.4 Eletrocatalise de hidrogênio e oxigênio

Os experimentos de voltametria linear foram realizados entre o intervalo de potenciais de 0,0 a -0,7 V vs ERH a uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  numa solução de NaOH  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , conforme a literatura [19]. Foi constatado que o eletrodo com algumas amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sintetizadas com os aditivos se mostrou melhor para as reações de evolução de hidrogênio (HER), como observado na Figura 11, evidenciando que alguns agentes se mostraram altamente eletrocatalíticas para esta reação. A Tabela 2 apresenta uma comparação da atividade catalítica das amostras sintetizadas com alguns materiais reportados da literatura, permitindo avaliar o desempenho relativo das amostras obtidas e identificar quais apresentam maiores vantagens competitivas.

Os mesmos resultados animadores foram observados para as reações de evolução de oxigênio (OER), como observado na Figura 12, indicativos animadores pelo fato das amostras sintetizadas com os aditivos se mostraram melhor para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e reações de evolução de oxigênio (OER).

Figura 11 – Voltometria linear para HER.



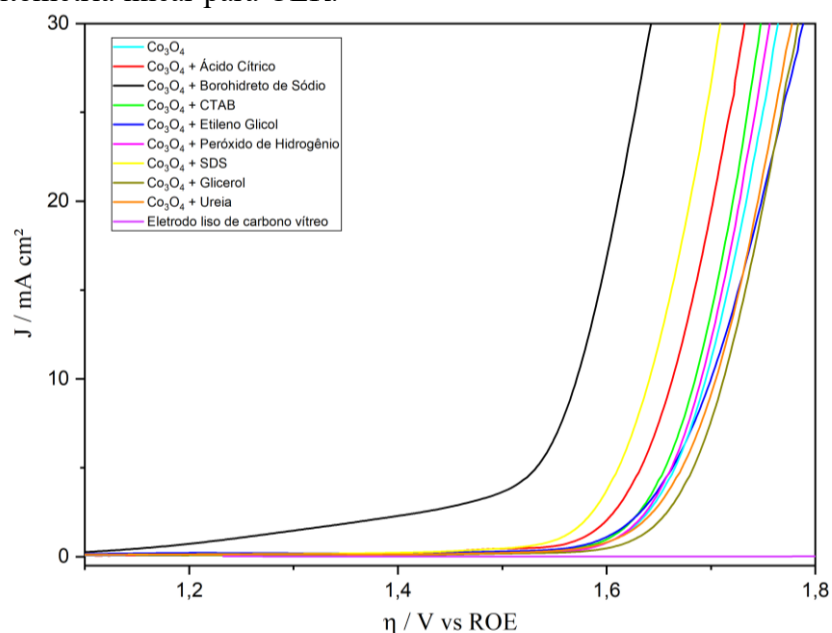
Fonte: Autor.

Tabela 2 – Comparação das atividades catalíticas.

<i>Eletrocatalizador</i>	<i>E / mV</i>	<i>-J / mA cm<sup>-1</sup></i>	<i>Referência</i>
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	479,07	10	Autor
<b>Ácido cítrico</b>	405,83	10	Autor
<b>Borohidreto de sódio</b>	498,91	10	Autor
<b>CTAB</b>	459,85	10	Autor
<b>Etileno glicol</b>	513,86	10	Autor
<b>Peróxido de hidrogênio</b>	494,03	10	Autor
<b>SDS</b>	501,66	10	Autor
<b>Glicerol</b>	462,59	10	Autor
<b>Ureia</b>	460,15	10	Autor
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - II</b>	355	10	[19]
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - III</b>	441	10	[19]
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - IV</b>	320	10	[19]
<b>Nanocristais de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	380	10	[19]
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs</b>	300	10	[19]

Fonte: Autor.

Figura 12 – Voltmetria linear para OER.



Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram comprovar, com base nas análises estruturais, morfológicas, ópticas e eletroquímicas, que as sínteses, via rota hidrotermal, das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com os aditivos químicos, foi efetivamente alcançada e exerceu influência significativa sobre as propriedades físico-químicas do material, mostrando claramente que os aditivos utilizados no processo de síntese exerceram um impacto significativo sobre as propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Observou-se que a introdução dos agentes químicos não alterou substancialmente o primeiro band gap (mantendo-se em torno de 1,55 eV em todas as amostras), mas impactou diretamente o segundo band gap, com variações notáveis entre as diferentes amostras.

As amostras sintetizadas com Borohidreto de Sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e Glicerol apresentaram uma redução mais expressiva no segundo band gap, atingindo valores de 2,18 e 2,35 eV, respectivamente, em relação a amostra de referência (2,69 eV). Essa diminuição indica um maior favorecimento para transições eletrônicas, podendo estar associado à introdução de defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio, o que sugere um potencial aumento na atividade fotocatalítica e eletrocatalítica dessas amostras, uma vez que band gaps menores podem facilitar a separação de cargas e o transporte de elétrons. Além disso, quando comparados aos dados da referência [19], observa-se que essas amostras estão em patamares muito próximos, sugerindo que os aditivos empregados foram eficazes em induzir modificações eletrônicas relevantes.

Já em relação a atividade eletrocatalítica, os testes de HER e OER reforçam a influência positiva dos agentes químicos. Para o teste de HER, as amostras sintetizadas com ácido cítrico, ureia e CTAB se destacaram por apresentarem os melhores desempenhos em densidade de corrente. Como pôde ser observado na Tabela 2, a amostra com ácido cítrico ( $E = 405,83$  mV) apresentou um desempenho eletrocatalítico competitivo em relação aos valores apresentados literatura [19]. Outro fator que pode ser levantado é que, embora a amostra com borohidreto de sódio tenha apresentado um sobrepotencial mais alto (498,91 mV), seu band gap reduzido pode sugerir que, por meio de modificações adicionais como ajuste na morfologia ou, poderia otimizar ainda mais sua resposta eletrocatalítica.

Já para o teste de OER, as amostras sintetizadas com  $\text{NaBH}_4$ , SDS e ácido cítrico se destacaram. Esse comportamento pode ser atribuído não apenas à redução do band gap secundário, mas também à modificação da superfície e ao possível aumento de defeitos

estruturais e vacâncias de oxigênio, aspectos frequentemente relacionados à maior atividade catalítica dos TMOs. Vale ressaltar que as amostras sintetizadas com ácido cítrico e SDS mostraram um efeito positivo em ambas as reações, demonstrando capacidades de atuarem como agentes complexantes e controladores de crescimento, influenciando tanto a estrutura quanto a morfologia final.

Dessa forma, o presente trabalho valida a estratégia de sintetizar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na presença de aditivos químicos como uma abordagem eficaz para aprimorar as propriedades estruturais e funcionais do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , especialmente no contexto de aplicações em eletrocatalise. Os dados obtidos constituem base sólida para futuras investigações voltadas ao desenvolvimento de eletrocatalisadores alternativos aos metais nobres, contribuindo com conhecimento para o avanço de tecnologias sustentáveis de conversão e armazenamento de energia.

Uma sugestão para um estudo futuro seria explorar a influência de concentrações variáveis desses aditivos, realizando análises morfológicas mais detalhadas e avaliando a estabilidade dos catalisadores em condições operacionais prolongadas.

## REFERÊNCIAS

- [1] SEH, Zhi Wei et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. **Science**, v. 355, n. 6321. 2017. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad4998>. Acesso em: 2 mar.2025.
- [2] LING, Tao et al. Engineering surface atomic structure of single-crystal cobalt (II) oxide nanorods for superior electrocatalysis. **Nature communications**, v. 7, n. 1, p. 12876, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms12876>. Acesso em: 2 mar.2025.
- [3] YUAN, Lan et al. Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 1-36, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0144235X.2015.1127027>. Acesso em: 2 mar.2025.
- [4] OKAMURA, Masaya et al. A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation. **Nature**, v. 530, n. 7591, p. 465-468, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature16529>. Acesso em: 2 mar.2025.
- [5] ZHAO, Shenlong et al. Ultrathin metal–organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution. **Nature energy**, v. 1, n. 12, p. 1-10, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nenergy2016184>. Acesso em: 3 mar.2025.
- [6] WANG, Xiao et al. Metal–organic framework hybrid-assisted formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co-Fe oxide double-shelled nanoboxes for enhanced oxygen evolution. **Advanced materials**, v. 30, n. 29, p. 1801211, 2018. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201801211>. Acesso em: 07 mar. 2025.
- [7] SUEN, Nian-Tzu et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 337-365, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cs/c6cs00328a/unauth>. Acesso em: 3 mar.2025. Acesso em: 04 mar. 2025.
- [8] MEI, Jun et al. Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. **Progress in Materials Science**, v. 103, p. 596-677, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642519300246>. Acesso em: 04 mar. 2025.
- [9] GUAN, Bu Yuan; ZHANG, Song Lin; LOU, Xiong Wen. Realization of walnut-shaped particles with macro-/mesoporous open channels through pore architecture manipulation and their use in electrocatalytic oxygen reduction. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 21, p. 6284-6288, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201801876>. Acesso em: 3 mar.2025.
- [10] YU, Le et al. Hierarchical hollow nanoprisms based on ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen

evolution. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 1, p. 178-182, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201710877>. Acesso em: 04 mar. 2025.

[11] ESSWEIN, Arthur J. et al. Size-dependent activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle anodes for alkaline water electrolysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 33, p. 15068-15072, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp904022e>. Acesso em: 3 mar. 2025.

[12] HAN, Yunhu et al. Hollow N-doped carbon spheres with isolated cobalt single atomic sites: superior electrocatalysts for oxygen reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 48, p. 17269-17272, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.7b10194>. Acesso em: 04 mar. 2025.

[13] LIANG, Yongye et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature materials**, v. 10, n. 10, p. 780-786, 2011. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat3087>. Acesso em: 07 mar. 2025.

[14] XU, Lei et al. Plasma-engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction. **Angewandte Chemie**, v. 128, n. 17, p. 5363-5367, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201600687>. Acesso em: 04 mar. 2025.

[15] WANG, Yongcheng et al. Reduced mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires as efficient water oxidation electrocatalysts and supercapacitor electrodes. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 16, p. 1400696, 2014. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201400696>. Acesso em: 04 mar. 2025.

[16] XU, Wenjing et al. Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction. **Nano Energy**, v. 43, p. 110-116, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285517307012>. Acesso em: 07 mar. 2025.

[17] LUO, Mingchuan; YANG, Yong; GUO, Shaojun. Precious metal nanocrystals for renewable energy electrocatalysis: structural design and controlled synthesis. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 2, p. 267-273, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/dt/c9dt04351a/unauth>. Acesso em: 04 mar. 2025.

[18] DALPIAN, Gustavo M.; CHELIKOWSKY, James R. Self-purification in semiconductor nanocrystals. **Physical review letters**, v. 96, n. 22, p. 226802, 2006. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.96.226802>. Acesso em: 04 mar. 2025.

[19] BAMPOKY, Nayuca Alberto. Síntese de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> submicroestruturado pelo método hidrotermal: caracterização e aplicação como eletrocatalisador da reação de evolução de hidrogênio. 2021. Disponível em: [https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/58584/3/2021\\_dis\\_nabampoky.pdf](https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/58584/3/2021_dis_nabampoky.pdf). Acesso em: 04 mar. 2025.

- [20] SILVA, Inara Amoroso. Hidrogênio: Combustível do Futuro. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**. 20(2), p. 122-126, 2016. ISSN: 1415-6938. Disponível em: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=26046651010>. Acesso em: 04 mar. 2025.
- [21] LARA, Daniela Mueller; RICHTER, Marc François. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. **Novos Cadernos NAEA**. v. 26, n. 1, 2023. ISSN 1516-6481/2179-7536. Disponível em: <https://periodicos.ufpa.br/index.php/ncn/article/viewFile/12746/10175>. Acesso em: 07 mar. 2025.
- [22] KARTHIKEYAN, A. et al. High electrochemical performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVDF-NMP-based supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 8, p. 728, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-023-10147-w>. Acesso em: 07 mar. 2025.
- [23] BHARGAVA, Richa et al. Investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Em: **Anais da conferência AIP**. Publicação AIP, 2018. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/1953/1/030034/857939/Investigation-of-structural-optical-and-electrical>. Acesso em: 23 mar. 2025.
- [24] European Chemicals Agency - ECHA. **Tricobalt tetraoxide**. Disponível em: <https://bit.ly/3fgynzt>. Acesso em: 07 mar. 2025.