

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE – CAMPUS ARAQUARI

**Elisama De Oliveira, Kamila Naiara Cypriano, Larissa Gabriela Duarte
Teixeira, Vander Luiz Hipólito Machado**

**RECUPERAÇÃO DE COBALTO A PARTIR DE RESÍDUOS
GERADOS NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA DO INSTITUTO
FEDERAL CATARINENSE – CAMPUS ARAQUARI**

ARAQUARI/SC

2016

**Elisama De Oliveira, Kamila Naiara Cypriano, Larissa Gabriela Duarte
Teixeira, Vander Luiz Hipólito Machado**

**RECUPERAÇÃO DE COBALTO A PARTIR DE RESÍDUOS
GERADOS NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA DO INSTITUTO
FEDERAL CATARINENSE – CAMPUS ARAQUARI**

Trabalho Final do Projeto de Iniciação Científica Integrada (PIC-QUIMI) apresentado ao Instituto Federal Catarinense – Campus Araquari como parte complementar à matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

ARAQUARI/SC

2016

RESUMO

Em 2015, nas aulas práticas de Química Inorgânica II realizadas pelo 2º ano do curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, foi produzida uma grande quantidade de resíduos sólidos e aquosos proveniente de sínteses de complexos de cobalto. Essa substância em alta quantidade no ambiente pode ocasionar graves doenças para os seres humanos, desde dificuldades na respiração à anemia. Sendo assim, ao despejar esses resíduos no meio ambiente sem prévio tratamento, há graves consequências. Esses compostos, por sua vez, possuem aplicabilidade em diversos ramos da indústria como, por exemplo, na indústria cerâmica como pigmentos, podendo também atuar como catalisadores em tratamento de resíduos contendo cianeto. Neste trabalho teve-se como objetivo recuperar o cobalto através de sua redução para cobalto (II) seguido de sua precipitação através da adição de hidróxido de sódio e em seguida a calcinação do hidróxido de cobalto (II) para a formação de óxidos de metal que potencialmente podem ser utilizados como pigmentos para cerâmica.

Palavras-chave: Cobalto, Tratamento de Resíduos, Recuperação, Meio Ambiente

ABSTRACT

In 2015, in the practical lessons of Inorganic Chemistry II carried out by the 2nd year in Technical Course in Chemistry integrated to high school, it was produced a lot of solid and aqueous waste from cobalt complexes syntheses. This substance in high quantities in the environment can lead to serious diseases to humans, from breathing difficulties to anemia. Thus, to dump their waste into the environment without prior treatment, it could lead to serious consequences. These compounds, in turn, have applicability in various branches of industry, for example, as pigments in ceramic industry and catalysts for treating cyanide waste. This work aims to recover cobalt through its reduction to cobalt (II) followed by a precipitation by the addition of sodium hydroxide and then calcining the hydroxide cobalt (II) to obtain metal oxides which will be used as ceramic pigments.

Keywords: Cobalt, Waste Treatment, Recovery, Environment

SUMÁRIO

1 TEMA E DELIMITAÇÃO DO TEMA	4
2 OBJETIVO GERAL	4
2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO	4
3 JUSTIFICATIVA	5
4 FUDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
4.1 COBALTO	6
4.1.1 Estados de oxidação do cobalto	6
4.1.2 Recuperação de cobalto (III)	7
4.1.3 Importância de compostos de cobalto e aplicações	8
5 METODOLOGIA	9
5.1 DETERMINAÇÃO DE COBALTO NOS RESÍDUOS.....	10
5.2 REDUÇÃO DE COBALTO (III) A COBALTO (II)	11
5.3 OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE COBALTO	11
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE COBALTO	11
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	11
6.1 DETERMINAÇÃO DE COBALTO.....	11
6.2 REDUÇÃO DE COBALTO (III) A COBALTO (II) DO RESÍDUO SÓLIDO DE [Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ E OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS DE COBALTO.....	12
7 CONCLUSÃO	15
8 REFERÊNCIAS	16

1 TEMA E DELIMITAÇÃO DO TEMA

1.1 TEMA

Tratamento de resíduos de cobalto

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Remoção de resíduos de cobalto por tratamento químico utilizando três processos de redução do cobalto (III) seguido de sua precipitação.

2 OBJETIVO GERAL

Recuperar o cobalto através de sua redução para cobalto (II) seguido de sua precipitação através da adição de hidróxido de sódio e em seguida a calcinação do hidróxido de cobalto (II) para a formação de óxidos de metal que potencialmente podem ser utilizados como pigmentos para cerâmica.

2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Determinar a quantidade de cobalto em solução nos resíduos utilizando método volumétrico de oxirredução;
- Neutralizar os resíduos utilizando hidróxido de sódio;
- Reduzir os compostos de cobalto (III) a cobalto (II) utilizando zinco, ácido tartárico e iodeto;
- Precipitar o hidróxido de cobalto através da adição de hidróxido de sódio;
- Calcinar o hidróxido de cobalto obtido em diferentes temperaturas para obtenção dos óxidos;
- Caracterizar dos óxidos através de infravermelho.

3 JUSTIFICATIVA

A contaminação ambiental por um determinado metal reflete tanto fontes naturais como a atividade industrial que dele se utiliza (KLAASSEN, 1996). Todas as substâncias que interagem com o ambiente, quando em excesso, podem se tornar tóxicas. O cobalto, assim como todos os micronutrientes essenciais, apresenta duas zonas de exposição incompatíveis com a vida: a deficiência, que pode causar doenças em organismos vivos, visto que o cobalto é o elemento central da vitamina B₁₂ (ORTOLANI, 2002), e o excesso, que pode levar à morte dos mesmos ou causar sérios problemas ambientais por contaminação (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989; MERTZ, ABERNATHY, OLINS, 1994).

Em uma aula de Química Inorgânica II, do segundo ano do Curso Técnico em Química Integrado – Campus Araquari, foram feitas sínteses de complexos de cobalto (II) e (III) gerando resíduos dos mesmos. Esses resíduos compõem uma única mistura que não pode ser descartada no ambiente por sua toxicidade. Visa-se, neste trabalho, o tratamento para a recuperação do cobalto, que nessa mistura residual está na forma de complexos coordenados, em formas não tóxicas e facilmente aplicáveis industrialmente como, por exemplo, os óxidos de cobalto, que podem ser usados na pigmentação de vidros e cerâmicas (MIMANI, GHOSH, 2000). A recuperação foi feita através de procedimentos simples de química analítica clássica, utilizando experimentos de baixo custo e fácil aplicação.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 COBALTO

O cobalto é um elemento relativamente raro, ocorre na crosta terrestre em teores de 1 a 2 ppm e é encontrado na forma de minérios, tais como a cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs₂) e eritrina (Co₃[AsO₄]₂8H₂O) e pode ser obtido como subproduto dos processos de extração dos outros metais (ROSA, 1990).

É encontrado em pequenas quantidades no solo, rochas, ar, água, plantas e animais. Sua disseminação no meio ambiente se deve a ação do vento, as erupções vulcânicas, incêndios florestais e processos erosivos em solos ricos em minério de cobalto. Também podem atingir a atmosfera pela queima de combustíveis fósseis e a partir de indústrias relacionadas à mineração, processamento de petróleo, produtos químicos contendo cobalto e produção de ligas metálicas (ATSDR, 2000).

4.1.1 Estados de oxidação do cobalto

O cobalto apresenta-se como Co²⁺ e Co³⁺, sendo a forma reduzida a mais estável. Compostos contendo os estados de oxidação -1, +1, +4 e +5 são raros (COTTON et al., 1999). O íon Co²⁺ e o íon hidratado [Co(H₂O)₆]²⁺ podem ser encontrados em muitos compostos simples, sendo o íon hidratado estável em água. Em contraste, os compostos mais simples contendo Co³⁺ são oxidantes e relativamente instáveis. Contudo, os complexos de Co⁺³ são estáveis e muito numerosos (MOURA et al., 2006).

Uma grande variedade de compostos com Co⁺² é conhecida. Todos os sais hidratados são róseos ou vermelhos, e contêm o íon hexahidratado [Co(H₂O)₆]²⁺. A maioria dos compostos de Co⁺² são solúveis em água, exceto o carbonato (LEE et al., 1999).

CoO é verde-oliva e é formado quando Co(OH)₂ ou muitos sais de Co⁺², como CoCO₃, são aquecidos na ausência de ar. Caso CoO seja fundido junto com SiO₂ e K₂CO₃, forma-se um vidro azul de silicato de potássio e cobalto (K₂CoSi₄O₁₀). Após ser triturado e transformado em pó, esse vidro é denominado esmalte e é usado como pigmento azul para vidros, esmaltes e vitrificações de cerâmicas. (LEITE, 2008; BARCELOS, 2012 e CALZA, 2008).

4.1.2 Recuperação de cobalto (III)

Na literatura encontra-se diversas pesquisas envolvendo tratamento e recuperação de cobalto (II) em resíduos (WANG, 2001) (LIMA, 2012) (LIMA et al., 2010).

Se NaOH for adicionado a solução contendo Co^{2+} , obtém-se inicialmente $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-15}$ a 25°C) como precipitado azul. Este vai se tornando rosa pálido com o passar do tempo. (LEE et al., 1999). Como o cobalto (II) é bastante lábil, a partir do hidróxido de cobalto (II), uma gama de produtos podem ser formados, dependendo da aplicação de interesse.

O maior desafio no tratamento de resíduos de cobalto(III) está na redução do mesmo a cobalto (II), pois o cobalto (III) é bastante inerte quando comparado ao estado de oxidação 2+ (SHRIVER, 2008). Os compostos de cobalto presentes nos resíduos do qual se pretende recuperar o cobalto estão na forma de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$, sendo $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2^-$ ou ONO^- e $n = 2$ ou 3 . Na literatura, encontra-se o potencial de redução para a espécie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, que se assemelha mais ao comportamento dos complexos citados acima, e possui o valor de $E^\circ = 0,108 \text{ V}$ (CHENG, 2010).

O ácido tartárico é uma opção para redução de complexos de cobalto (III) para cobalto (II) quando na forma de tartarato, coordenado ao centro metálico. O cobalto atua como catalisador em reações entre o tartarato e peróxido de hidrogênio, indicando essa capacidade de oxidá-lo (FLINN SCIENTIFIC, 2009). Outra opção para redução do cobalto(III) no complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é a utilização de ácido ascórbico como agente redutor (SENAPATI, 2015). Titulação de oxirredução utilizando iodeto e tiosulfato é um método relatado para determinação de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ a partir da redução do centro metálico a cobalto (II) pelo iodeto. Utilizando dessa reação, pode se obter o cobalto na sua forma reduzida (NAPA VALLEY COLLEGE, 2012).

4.1.3 Importância de compostos de cobalto e aplicações

Historicamente, o óxido de cobalto tem sido usado como pigmento azul na indústria de cerâmica, além de ser usado na fabricação de vidro azul (LEITE, 2008; BARCELOS, 2012 e CALZA, 2008). Atualmente, é muito usado para mascarar a cor amarela do Fe e obter a cor branca, assim, sofrendo atração por outros ímãs.

O cobalto metálico é ferromagnético como o Fe e o Ni. Um quinto da produção de Co se destina à obtenção de ligas magnéticas, como o “Alnico” (que contém Al, Ni e Co), que pode ser utilizado para obter poderosos ímãs permanentes, 20 a 30 vezes mais fortes que os ímãs de Fe. Pequenas quantidades de sais de Co dos ácidos graxos do óleo de linhaça e do ácido naftênico são usados como “secantes”, para acelerar a secagem de tintas a óleo (LEE et al., 1999). Além disso, o cobalto é um constituinte essencial do solo fértil e está presente em algumas enzimas e na vitamina B_{12} , a qual se apresenta estocada no fígado (ORTOLANI, 2002).

O óxido de cobalto (II, III), Co_3O_4 , bem como outras nanopartículas que possuam cobalto em sua composição, têm despertado interesse devido à sua interessante dependência entre forma e tamanho no que remete às suas propriedades (et al BHATT, 2011). Além disso, essa classe de materiais possui diversas aplicações em novas tecnologias, como em sensores eletroquímicos, sensores de estado sólido e filmes finos, mas o que tem atraído mais atenção é a possibilidade de aplicações de nanopartículas de cobalto, ou que possuam cobalto em sua composição na medicina, atuando em um sistema “delivery” de drogas, contrastes de imagens ou em tratamento de câncer, através da hipertermia (PAPIS, 2009).

Compostos de cobalto também são utilizados no tratamento de intoxicação por cianeto já que o metal possui grande afinidade por esse composto. Pode ser feita combinação direta, utilizando um sal de cobalto que pode se combinar com 6 ânions de cianeto, resultando em uma espécie pouco tóxica. O Kelocyanor (EDTA dicobalto) é outro antídoto baseado em cobalto, o uso dele pode ser perigoso em caso de uso incorreto pode ter efeitos colaterais que prejudicam a níveis cardiovasculares. A hidroxocobalamina (vitamina B_{12}) é menos tóxica e por isso tem sido usada como fonte de cobalto. Um composto não tóxico que é facilmente excretado na urina é o cianocobalamina que é consequência da ligação da hidroxocobalamina ao cianeto (Figura 1) (CIANETO TOXICOLOGIA, 2013).



Figura 1: formação da cianocobalamina

A vitamina B_{12} é um importante complexo de cobalto. Ela foi isolada do fígado, depois de descobrir que a ingestão de grandes quantidades de fígado cru constitui um tratamento eficiente para a anemia (ATSDR, 2004). Em nosso organismo contém aproximadamente de 0,7 à 0,1 mg de Co, sendo que 4,4% disso está na forma de vitamina B_{12} (ROSA, ALVES, 2003). Essa vitamina é uma coenzima, e serve como um grupo prostético que está firmemente ligado a diversas enzimas, no corpo. O seu papel no organismo ainda não compreendido plenamente (LEE et al., 1999).

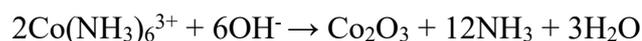
5 METODOLOGIA

5.1 DETERMINAÇÃO DE COBALTO NOS RESÍDUOS

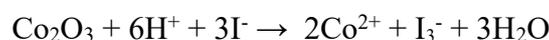
A determinação da quantidade de cobalto (III) nos resíduos laboratoriais foi feita através

do procedimento descrito no experimento didático utilizado nas aulas de ensino do Napa Valley College (2012) que utiliza iodeto como redutor e tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) para determinar a quantidade de iodo formado, segundo as reações apresentadas abaixo.

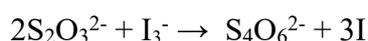
O complexo de cobalto foi inicialmente convertido em óxido hidratado, na presença de uma quantidade de peróxido de hidrogênio para garantir que o cobalto permanecesse no estado de oxidação 3^+ .



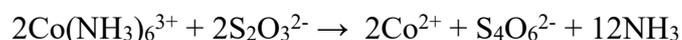
Esse óxido foi dissolvido em ácido diluído na presença de iodeto, produzindo cobalto(II) e triiodeto (I_3^-).



O triiodeto foi titulado com uma solução padronizada de tiosulfato.



Sendo a reação global descrita abaixo:



Filtrou-se a vácuo 100 ml de resíduo e adicionou-se, sob agitação, 20g de NaOH para alcançar pH 14 e 15 mL de peróxido de hidrogênio e deixou-se em repouso por 42 dias até se obter o precipitado de óxido de cobalto (III). O sistema foi filtrado a vácuo. Após isso, dissolveu-se o sólido filtrado em HCl 0,5% e em seguida adicionou-se 5g de iodeto de potássio. Adicionou-se a solução obtida, o amido, utilizado como indicador. Em seguida, titulou-se a solução com uma solução de tiosulfato $0,096 \text{ mol L}^{-1}$, da qual se utilizou 3,0 mL para se alcançar o ponto de viragem, indicando reação completa entre o tiosulfato e o iodo que foi obtido na reação entre o cobalto (III) e o iodeto.

5.2 REDUÇÃO DE COBALTO (III) A COBALTO (II) DO RESÍDUO SÓLIDO DE $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Inicialmente, preparou-se uma solução de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se 50 mL da solução em 3 erlenmeyer de 125 mL, e em cada um deles, adicionou-se NaOH suficiente

para alcançar pH 13,5 para então adicionar-se cada um dos redutores. Utilizou-se como redutor: (1) zinco em pó, (2) iodeto de potássio e (3) ácido tartárico. Todos foram adicionados em uma proporção 10:1 Redutor/Co, condições as quais foram otimizadas por Lima et. Al (2015). Após adição dos redutores, os sistemas foram mantidos sob agitação por 1 h a 60 °C e então, deixou-se em repouso por 3 dias. O precipitado formado em cada umas das soluções foi filtrado e deixado secar.

5.3 OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS DE COBALTO

As amostras dos sólidos obtidos no item anterior, excetuando o sólido obtido com ácido ascórbico pelo fato de ter pouca quantidade, foram calcinadas em duas diferentes temperaturas, 500 e 900 °C por 2 horas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE COBALTO

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrofotometer Spectrum 100, na região de 4000 a 450 cm^{-1} na análise utilizando pastilha de KBr e de 4000 a 550 cm^{-1} utilizando o módulo ATR (reflectância total atenuada). As amostras obtidas em maior quantidade foram analisadas por ATR foram maceradas e uma quantidade suficiente para preencher o orifício do amostrador foi utilizada. As demais amostras foram preparadas pela dispersão da amostra em KBr de grau espectroscópico e prensadas, formando pastilhas com cerca de 1 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Estas pastilhas foram introduzidas diretamente no caminho óptico do equipamento e desta forma, lidas as porcentagens de transmitância (%T).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 DETERMINAÇÃO DE COBALTO

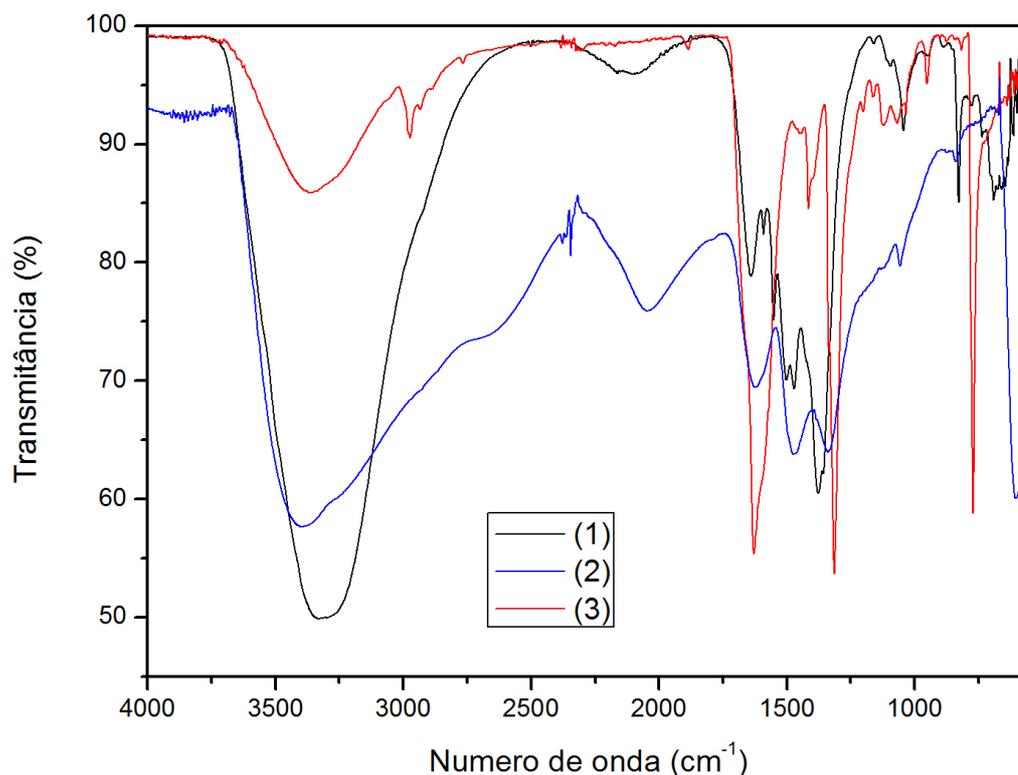
Após efetuar a titulação com o tiosulfato, alcançou-se o ponto de viragem onde obteve-se a reação completa do cobalto (III) com o iodeto, deixando a solução sem a coloração inicial, característica do complexo formado entre o iodo produzido pela reação do iodeto com o cobalto(III) e o amido utilizado como indicador resultando em uma concentração de $2,88 \times 10^{-3}$ mol/L de cobalto presente na solução.

6.2 REDUÇÃO DE COBALTO (III) A COBALTO (II) DO RESÍDUO SÓLIDO DE $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ E OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS DE COBALTO

As análises de infravermelho foram realizadas para os sólidos obtidos nos tratamentos do resíduo com zinco (1), iodeto (2) e ácido tartárico (3), para os produtos obtidos da calcinação de cada um dos sólidos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (b) Para os sólidos obtidos na precipitação com o tratamento com os redutores das amostras com zinco (1), iodeto (2) e ácido tartárico (3) todos os três obtiveram bandas 3315 e 1620 cm^{-1} , referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação O—H da água e deformação angular de suas ligações, indicando umidade nas amostras. O sólido 3, apresentou bandas em 1310 e 772 cm^{-1} , referentes a deformações angulares da amônia em complexos de cobalto (III) coordenados a amônia (NAKAMOTO, 2009).

Para os sólidos com (1) e (2), obteve-se alterações significativas nos espectros de infravermelho, indicando descoordenação da amônia do centro de cobalto, o que levaria a redução do mesmo, uma vez que em solução, Co(III) não se estabiliza quando coordenado apenas a átomos de oxigênio (LEE, 1999).

Figura 2: Espectros de infravermelhos dos sólidos obtidos a partir do tratamento do resíduo de cobalto com os diferentes redutores.



Para os tratamentos à 500°C (Figura 3), as amostras apresentaram formação de produtos semelhantes. Na amostra com ácido tartárico (3a), no intervalo dos picos 3215 e 1650 cm^{-1} temos a banda referente a água. A banda presente em 550 cm^{-1} temos referente a vibrações do grupo Co-OH em óxidos que ainda possuem hidroxila coordenada ao centro metálico e essa banda também é característica da amostra com iodeto (2a) (LI, 2016). Na amostra com zinco (1a), a banda presente em 665 cm^{-1} está presente nos espectros dos óxidos CoO e Co_2O_3 , mas pela coloração acredita-se ser Co_2O_3 (Figura 4). A banda presente em 1450 cm^{-1} com um ombro em 1380 cm^{-1} aparece nos espectros de CoO e Co_2O_3 e está presente na amostra (1a), sendo mais uma evidência da obtenção do óxido (TANG, 2004).

Figura 3: Espectro de infravermelho dos produtos obtidos na calcinação a 500 °C dos sólidos obtidos nos tratamentos com os diferentes redutores.

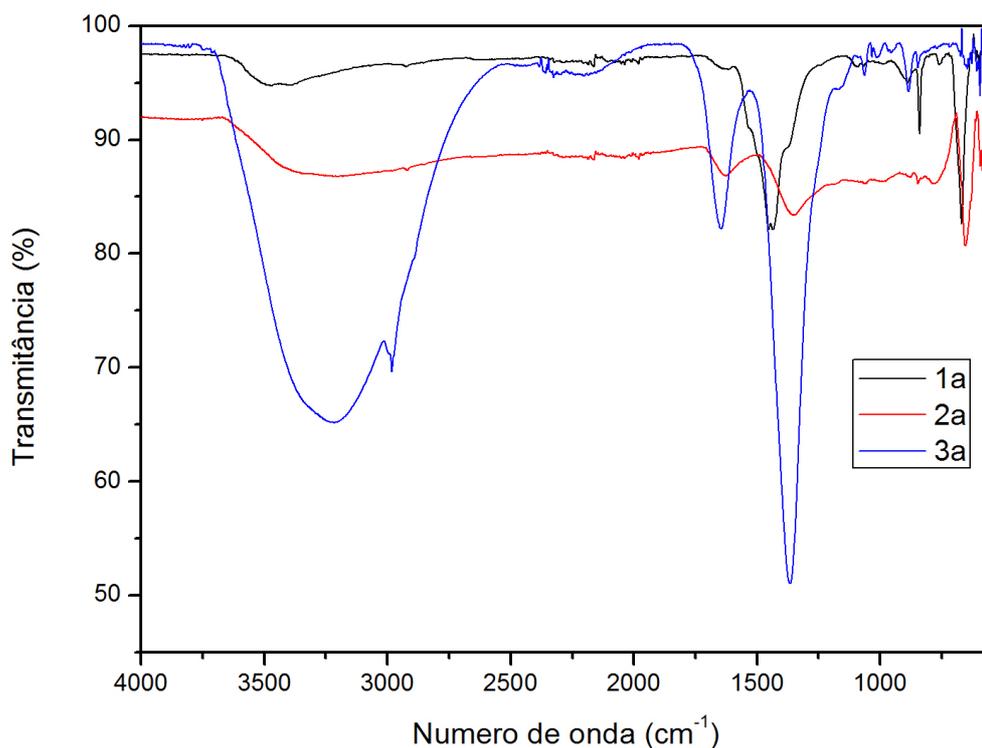


Figura 4: Sólidos (1a), (2a) e (3a), da esquerda para a direita.



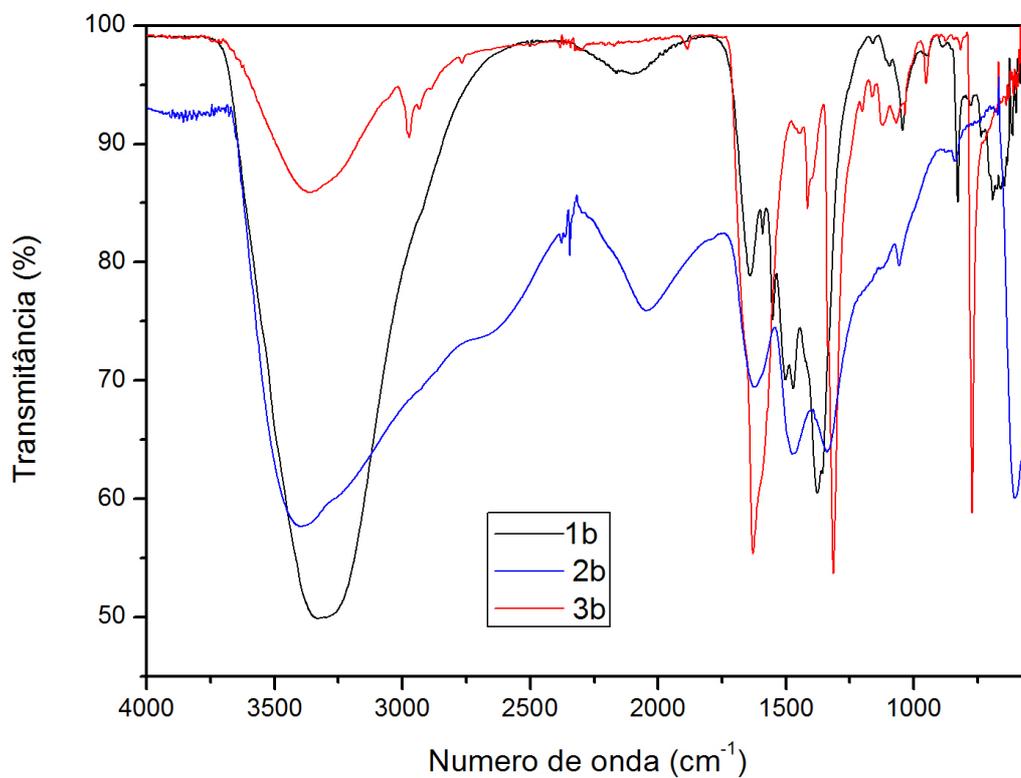
Fonte: Os Autores, 2016

Para os tratamentos à 900°C (Figura 5) a amostra com ácido tartárico (3b) apresenta as bandas em 672 e 590 cm^{-1} relativa a vibrações das ligações Co-O (LI, 2016). A banda de 672 cm^{-1} envolve o Co em coordenação octaédrica e a banda em 590 cm^{-1} envolve átomos de cobalto com diferentes coordenações, em posição octaédrica e tetraédrica. Na amostra com iodeto (2b), em 3237 e 1640 cm^{-1} tem-se a banda referente a água. As bandas 1430 e 1400 cm^{-1} estão presentes nos espectros do CoO e Co₂O₃ mas pela coloração obtida, acredita-se ser CoO, isso sendo reforçado pela presença da banda em 570 cm^{-1} do CoO (LI, 2016). Na amostra com zinco (1b), os resultados foram inconclusivos, sendo obtido um sólido de coloração verde (Figura 6).

Figura 5: Sólidos (1b), (2b) e (3b), da esquerda para a direita.



Figura 6: Espectro de infravermelho dos produtos obtidos na calcinação a 900 °C dos sólidos obtidos nos tratamentos com os diferentes redutores.



CONCLUSÃO

Ao quantificar a concentração de cobalto nos resíduos, percebeu-se que, realmente, se fosse descartado no meio ambiente, traria sérios danos. Após atingir o pH neutro nas soluções para a redução do cobalto, o zinco e o iodeto de potássio foram os mais eficientes, porém apenas o zinco foi útil no tratamento do resíduo obtendo uma solução límpida e incolor, indicando a retirada do cobalto. Ao calcinar os precipitados de hidróxido e analisar seus espectros, verificou-se que a maioria dos sólidos continha óxidos CoO e Co_2O_3 e em diferentes temperaturas, adquirem colorações diferentes. Conseguindo assim, atingir o objetivo central do trabalho, que era a

descontaminação de cobalto do efluente.

REFERÊNCIAS

ALVES, A.N.L; ROSA, H.V.D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 131, abr./jun. 2003.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile For Cobalt**. U.S. Department Of Health And Human Services, Atlanta, GA. p. 9. abr./2004.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Chromium*. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, 2000. p. 421

BARCELOS, J. **Pintura além do pincel**, 2011.

BHATT, A.S; BHAT, D.K; TAI, C; SANTOSH, M.S. Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**. 2011, 125, 347-350.

CALZA, C. “Análise Científica da Pintura”. In: Primeira Missa no Brasil – O Renascimento de uma Pintura. 1ª ed., Rio de Janeiro, MNBA, pp. 62-69, 2008.

CHENG, C. Standard Redox Potential Table. **Electrochemical Redox Potential**. 2010. Disponível em https://issuu.com/domy_sj/docs/crc_srpotentials. Acesso em: 10/05/2016

CIANETO TOXICOLOGIA. **Cianeto Toxicologia Mecanística**. Disponível em: <<http://cianetotoxicologia.wix.com/cianeto#!sintomas-diagnostico-e-tratamento/crhj>>

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A. & BOCHMANN, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1999. pp.736-835.

FLINN SCIENTIFIC INC. Recurso de educação científica para alunos e professores. **Cobalt Catalyst and the Activated Complex: Reaction Pathways**. Batavia, Estados Unidos, 2009. Disponível em: <https://www.flinnsci.com/media/622180/95020.pdf>. Acesso em: 16/05/2016

KLAASSEN, C. D., ed. **Casarett and Doulls Toxicology**. 5.ed. New York: McGraw-Hill, 1996. p.443-60, 691-693, 714-715.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão Concisa, 5ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 1999.

LEITE, A.S.P. **Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base em lama de amodização de alumínio**. Dissertação de mestrado em engenharia de matérias. Universidade de Aveiro, 2008.

LENA, E., Sochodolak, P. V., Cótica, L.F., Freitas, V. F., Miyahara, R. Y. Structural and Microstructural Properties of BiFeO₃ Thin Films In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - **SBPMat**, 2008, Guarujá, SP.

LI, Y.; QUIU, W.; QIN, F.; FANG, H.; HADJIEV, G.V; LITVINOV, D.; BAO, J.; Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**. ACS Publicantion, 03 fev. 2016, 4511-4516.

LIMA, F.F., LAMONATO, A., TAVARES, L.A. Tratamento e recuperação dos resíduos de laboratórios de química para reutilização da matéria prima em experimentos didáticos. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52. Recife. **Anais do 52º Congresso Brasileiro de Química**. Recife: CBQ, 2012.

LIMA, M.B.S.; HILÁRIO, L.S.; MORAIS, F. E.; FARIAS, R. F.; PEREIRA, F. C. Remoção de Cádmi e Cobalto de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN. Natal, p. 11-13, 2010

MERTZ, W.; ABERNATHY, C. O.; OLINS, S. S.; eds. **Risk assessment of essential elements**. Washington: ILSI Press, 1994. p.13-15, 48-49.

MIMANI, T.; GHOSH, S. Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, **Current Science**, 78: 7, 2000.

MOURA, O. A.; MARTINS, C, P; CUNHA, B, F, R, L; BOLZON, B, L; PERTUSATTI, J; PRADO, G, S, A. **ESTUDOS CINÉTICOS DA AQUAÇÃO DO trans-[Co(en)2Cl2]Cl**. Química Nova, 29(2), 385-387, 2006.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry. **WILEY, A JOHN WILEY & SONS, INC**. Canadá, p. 1-29. 2009.

NAPA VALLEY COLLEGE. **Analysis for Co in Co(NH₃)₆Cl₃**. Califórnia, Estados Unidos, 2012. Disponível em: <http://www.napavalley.edu/people/fquinlan/Documents/Chem%20120/Experiment%209%20-%20Standardization%20of%20Thiosulfate%20and%20Cobalt%20Determination.pdf>. Acesso em: 16/05/2016

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH), 1981. Criteria for controlling occupational exposure to cobalt–**National Hazard Assessment, DHHS - Publication**. Washington D.C. Superintendent of Documents. US Government Print Office, 1981. no.82-107. p. 95. Apud: COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals: cobalt s. n. t., 1987. p.51-61.

ORTOLANI, E.L. Macro e microelementos. In: SPINOSA, H.S.; GÓRNIK, S.L.; BERNARDI, M.M. **Farmacologia aplicada à Medicina Veterinária**, 2002. p.641-651

PAPIS, E; ROSSI, F; RASPANTI, M; DALLE-DONNE, I; COLOMBO, G; MILZANI, A; **Engineered cobalt oxide nanoparticles readily enter cells**. Toxicology Letters, 189(3), 253-259, 2009.

PECHINI, M.P. U.S. Patent 3 330 697, 1967.

ROSA, U. ed. **Enciclopédia Didática de Informação e Pesquisa Educacional – EDIPE**. 7ª Ed. São Paulo, Iracema, 1990. P. 940.

SENAPATI, S.; PATNAIK, A.K.; DAS, S.P.; MOHANTY, P. Kinetics and Mechanistic Study of Redox Reaction of Cobalt (III) Complex with L-Ascorbic Acid in Aqueous Acid Medium. **American Chemical Science Journal**. Estados Unidos, p. 2-9. 2015

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4 ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

TANG, W.C.; LEU, T.Y.; YU, W.Y.; WANG, C.B.; CHIEN, S.H.; Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Journal of Applied Chemistry*. vol. 48, p. 267-274. 2004.

WANG, Y.; ZHOU, C. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Journal of Applied Chemistry*, Amsterdam, p. 225-234, jul./2001