

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese e caracterização de compósitos à base de Ce-MOF
e CeO₂ com matrizes carbonosas e avaliação da potencial
aplicação em processos eletroquímicos**

**Synthesis and characterization of composites based on Ce-MOF and CeO₂ with
carbonaceous matrices and evaluation of the potential application in
electrochemical processes**

Patrícia Figueiredo Santos Pimenta

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2020**

Patrícia Figueiredo Santos Pimenta

**Síntese e caracterização de compósitos à base de Ce-MOF e
CeO₂ com matrizes carbonosas e avaliação da potencial
aplicação em processos eletroquímicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e
Caracterização de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Priscilla Paiva Luz

**Vitória
2020**

Síntese e caracterização de compósitos à base de Ce-MOF e CeO₂ com matrizes carbonosas e avaliação da potencial aplicação em processos eletroquímicos

Patrícia Figueiredo Santos Pimenta

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovada em 18/12/2020 por:

Prof.^a Dr.^a Priscilla Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Juliana Fonseca de Lima¹
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Pedro Mitsuo Takahashi
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

¹ Em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa PRPPG/ UFES nº 02/2016, a assinatura do membro externo (Prof.^a Dr.^a Juliana Fonseca de Lima) é representada neste documento pela respectiva assinatura da Presidente da Comissão Julgadora, a Prof.^a Dr.^a Priscilla Paiva Luz.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
PRISCILLA PAIVA LUZ - SIAPE 1982885
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 22/12/2020 às 11:37

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/116234?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
JOSIMAR RIBEIRO - SIAPE 2614004
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 22/12/2020 às 16:02

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/116535?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARCOS BENEDITO JOSE GERALDO DE FREITAS - SIAPE 1304876
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 22/12/2020 às 21:29

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/116839?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
PEDRO MITSUO TAKAHASHI - SIAPE 1801865
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 23/12/2020 às 11:29

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/117112?tipoArquivo=O>

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P644s Pimenta, Patrícia Figueiredo Santos, 1987-
Síntese e caracterização de compósitos à base de Ce-MOF e
CeO₂ com matrizes carbonosas e avaliação da potencial aplicação
em processos eletroquímicos / Patrícia Figueiredo Santos
Pimenta. - 2020.
141 f. : il.

Orientadora: Priscilla Paiva Luz.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. MOF-76. 2. Cério. 3. Óxido de grafeno. 4.
Eletrocatalisador. I. Luz, Priscilla Paiva. II. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho à minha família, em especial à Aloísio e Henri.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por me dar forças para chegar a este momento tão importante para minha carreira acadêmica e para minha realização pessoal. Obrigada por nunca deixar que a chama da fé se apagasse em mim, me dando a certeza de que as dificuldades e obstáculos foram necessários para que tudo se tornasse tão valioso.

Aos meus pais e irmãos por sempre me incentivarem e acreditarem que tudo o que sempre sonhei é importante para mim. Tudo foi possível porque sempre os tive ao meu lado, tornando toda a caminhada mais leve.

Ao Aloísio, por todo incentivo, companheirismo, compreensão e por ser o meu alicerce durante toda essa caminhada. Obrigada por sonhar comigo os meus sonhos.

Ao meu pequeno Henri, que me acompanhou nos últimos 6 meses dessa fase, me dando força para chegar até o final e dando sentido ao que chamamos de amor incondicional.

À minha orientadora Dr^a. Prof. Priscilla Paiva Luz por todos os ensinamentos, por doar parte de seu tempo, pela confiança, apoio e incentivo durante toda essa caminhada.

Aos membros grupo do laboratório de inorgânica, pela amizade, pelo companheirismo e pelo compartilhamento de conhecimentos. E ao grupo do laboratório de eletroquímica, por me acolherem como membro do grupo e me ajudarem tanto.

Agradeço à agência brasileira FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Espírito Santo) pela bolsa de doutorado concedida, o NCQP (Núcleo de Competências em Química do Petróleo), LPT (Laboratório de Plasma Térmico) e LMC (Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos) e ao NICENano (Núcleo de Imageamento e Caracterização Estrutural em Nanoescala) pelas análises e caracterizações. Ao LPDE (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Eletroquímica) pelas medidas de eletroquímicas. Ao Caliman CC e Mesquita AF pelo óxido de grafeno concedido ao grupo de pesquisa.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”
(Isaac Newton)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da (a) molécula de Ho-BTC, formada pelo íon Ho^{3+} e ligante orgânico BTC e a (b) célula unitária do MOF-76 formada pela união dos Ho-BTC, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, cif 1426949. ⁷	26
Figura 2. Tipos de SBUs: preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: metal; amarelo: outros. (A) haste-roda (padle-wheel) binuclear; (B) ampulheta trinuclear; (C) prisma trinuclear; (D) cubóide tetranuclear; (E) octaedro tetranuclear. Imagem elaborada por Zhao et al. (2011). ³¹	27
Figura 3. Modos de coordenação possíveis do íon carboxilato.	28
Figura 4. Estrutura de ligantes orgânicos com diferentes tamanhos de cadeia, composição e pontos de coordenação. Imagem baseada em Ramos et al. (2014) e Deng et al. (2012). ^{32,39}	29
Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina do MOF-76 e do MOF-71. Imagem elaborada por Rosi et al. (2005) e adaptada. ³⁰	30
Figura 6. Estrutura de ressonância do DMF baseada em Louvis et al. (2016). ⁴²	32
Figura 7. Trabalhos relacionados à MOF publicados de 1997 a 2021. Figura elaborada a partir de dados disponíveis em < https://www.sciencedirect.com/ >, acesso em novembro de 2020. ⁴⁶	34
Figura 8. Estrutura representativa do ambiente de coordenação do íon Ce^{3+} pelo ligante BTC que dá origem ao Ce-BTC, componente da família dos MOF-76. Imagem elaborada por Almási et al. (2015). ³	38
Figura 9. Abundância de elementos químicos na crosta terrestre. Imagem adaptada e baseada em Haxel et al. (2002). ⁶¹	39
Figura 10. Áreas monazíticas de Guarapari-ES.	40
Figura 11. Raio iônico dos Ln^{3+} em função da contração lantanídica. Imagem baseada em Housecroft (2005). ⁴⁹	41
Figura 12. Trabalhos relacionados a (a) lantanídeos e a (b) lantanídeos e MOF publicados de 1997 a 2021. Figura elaborada a partir de dados disponíveis em < https://www.sciencedirect.com/ >, acesso em novembro de 2020. ⁴⁶	43
Figura 13. Estrutura do CeO_2 tipo fluorita, amarelo: cério, vermelho: oxigênio. Imagem obtida pelo software Vesta, Cif 9009008. ⁶⁶	45

Figura 14. Esquema de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução em diferentes compostos. Imagem baseada em Martins (2007). ²⁵	46
Figura 15. Processo de formação de vacâncias de O ₂ na redução do CeO ₂ para Ce ₂ O ₃ . Imagem baseada em Younis (2016). ⁶⁹	47
Figura 16. Representação esquemática de uma folha 2D de grafeno com a representação da nuvem de elétrons deslocalizada. Imagem baseada em Smith et al. (2019). ²¹	50
Figura 17. Representação esquemática de estruturas de uma camada simples de grafeno e óxido de grafeno com grupos hidrofílicos. Imagem baseada em Smith et al. (2019). ²¹	51
Figura 18. Trabalhos relacionados a MOF e grafeno publicados de 2010 a 2021. Figura elaborada a partir de dados disponíveis em < https://www.sciencedirect.com/ >, acesso em novembro de 2020. ⁴⁶	52
Figura 19. Representação esquemática da estrutura de um compósito genérico formado por metais, ligantes orgânicos e matriz carbonosa. Figura baseada em Jiao et al. (2019). ⁹⁵	53
Figura 20. (a) Diagrama de Pourbaix para o íon cério em diferentes pH; (b) complexos formados pelos íons cério em solução de ácido sulfúrico. ⁶⁵	58
Figura 21. Perfil gráfico de resultados obtidos pela técnica de Voltametria Cíclica...	59
Figura 22. Perfil gráfico obtido pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e o circuito representativo do processo. ¹¹⁰	61
Figura 23. Difrátogramas das amostras de Ce-BTC e os simulados 1 Almási (2016) e 2 Luo (2008). ^{7,137}	74
Figura 24. Espectros no IV das amostras de Ce-BTC e do ligante H ₃ BTC.	76
Figura 25. Identificação das bandas de absorção no espectro no IV do Ce-BTC-36h-130°C.	77
Figura 26. Curvas de TG/DTG do Ce-BTC-36h-130°C em atmosfera de argônio.....	78
Figura 27. PDRX do resíduo da análise de TGA do Ce-BTC-36h -130°C e o padrão de difração simulado do CeO ₂ (cif:9009008).....	79
Figura 28. Rendimento reacional experimental (pontos de 1 a 9) e previsto (reta gerada pela equação matemática) para a síntese do Ce-BTC.....	82
Figura 29. Gráfico de superfície do planejamento fatorial da síntese do Ce-BTC.....	83
Figura 30. Imagens de MEV das amostras: (a-c) Ce-BTC-36h-100°C, (d-f) Ce-BTC-36h-115°C e (g-i) Ce-BTC-36h-130°C em diferentes aproximações.	84

Figura 31. Imagem de MEV do Ce-BTC-12h-130°C.....	85
Figura 32. Isotermas de adsorção de N ₂ dos (a) Ce-BTC-36h-100°C, (b) Ce-BTC-36h-115°C e (c) Ce-BTC-36h-130°C.	86
Figura 33. Difrátogramas das amostras CeO ₂ -115/250°C, CeO ₂ -115/300°C, CeO ₂ -115/350°C, e o padrão de difração simulado do CeO ₂ (cif:9009008). ⁶⁶	87
Figura 34. Espectros no IV das amostras CeO ₂ -115/T calcinadas a 250, 300 e 350 °C.	89
Figura 35. Imagens de MEV dos (a) CeO ₂ -115/250°C, (b) CeO ₂ -115/300°C, (c) CeO ₂ -115/350°C.	91
Figura 36. Isoterma de adsorção de N ₂ do CeO ₂ -115/300°C.	92
Figura 37. Difrátogramas dos Ce-BTC-OG _x % na presença de 5, 10 e 30%.	93
Figura 38. Difrátogramas dos CeO ₂ -rOG _x % obtidos a partir da calcinação a 300 °C dos Ce-BTC-OG _x %.	94
Figura 39. TG dos Ce-BTC-24h-115°C e Ce-BTC-GO ₃₀ %.	95
Figura 40. Espectros no Infravermelho das amostras do OG puro e dos Ce-BTC-OG _x % sintetizados na presença de 5, 10 e 30% de OG.	97
Figura 41. Espectros no IV do OG puro e dos CeO ₂ -rOG _x % oriundo da calcinação a 300 °C dos Ce-BTC-OG _x % sintetizado na presença de 5, 10 e 30% de OG.	98
Figura 42. Imagens obtidas por MEV das amostras: (a) Ce-BTC-OG ₅ %, (b) Ce-BTC-OG ₁₀ %, (c) Ce-BTC-OG ₃₀ %, (d) CeO ₂ -rOG ₅ %, (e) CeO ₂ -rOG ₁₀ % e (d) CeO ₂ -rOG ₃₀ %.	99
Figura 43. Imagens de MET: (a) e (b) Ce-BTC-OG ₃₀ %; (c) e (d) CeO ₂ -rOG ₃₀ %.	100
Figura 44. Isoterma de adsorção de N ₂ do Ce-BTC-OG ₃₀ %.	101
Figura 45. Voltamogramas do Ce-BTC-24h-115°C e dos CeO ₂ -115/T. Análise feita em meio ácido (H ₂ SO ₄ , 2 mol L ⁻¹), 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl _(sat. KCl) , velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹	104
Figura 46. (a) Voltamogramas dos compósitos Ce-BTC-OG _x % e do OG; (b) voltamogramas dos compósitos de CeO ₂ -rOG _x %. Análises feitas em meio ácido (H ₂ SO ₄ , 2 mol L ⁻¹), 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl _(sat. KCl) , velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹	106
Figura 47. Diagramas de Nyquist dos OG, Ce-BTC-24h-115°C e Ce-BTC-OG ₃₀ % em potencial 0,4 V vs. AgAgCl _(KCl Sat.) , em H ₂ SO ₄ 2,0 mol L ⁻¹ e ajustados pelo Software EIS Spectrum Analyzer.	108
Figura 48. Diagramas de Nyquist do Ce-BTC-OG ₃₀ % em potenciais 0,4, 0,8 e 1,2 V, em H ₂ SO ₄ 2,0 mol L ⁻¹ e ajustado pelo Software EIS Spectrum Analyzer.	109

Figura 49. Curvas de RDH (a) ida e (b) volta ajustadas (-1,2 a -0,4 V vs. EPH). Curvas de RDO (c) ida e (d) volta ajustadas (1,8 a 2,6 V vs. EPH). Velocidade de leitura 60 $\mu\text{V s}^{-1}$ 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos, raios atômicos e iônicos. ⁴⁹	40
Tabela 2. Planejamento fatorial: variáveis (tempo e temperatura) e seus respectivos níveis (+1, 0, -1).	70
Tabela 3. Resultado de rendimento reacional do Ce-BTC.	80
Tabela 4. Tabela de efeitos do planejamento fatorial da síntese do Ce-BTC.	81
Tabela 5. Valores do tamanho médio dos cristalitos do CeO ₂ -115/T.	88
Tabela 6. Valores do tamanho médio dos cristalitos de Ce-BTC-OG _x % e CeO ₂ -rOG _x %.	96
Tabela 7. Valores dos componentes dos circuitos dos OG, Ce-BTC-24h-115°C e Ce-BTC-OG ₃₀ % a 0,4 V vs. AgAgCl _(KCl sat.) , obtidos pelo ajuste dos Diagramas de Nyquist pelo Software EIS Spectrum Analyzer.	108
Tabela 8. Valores dos parâmetros dos Diagramas de Nyquist do Ce-BTC-OG ₃₀ % em potenciais 0,4, 0,8 e 1,2 V obtidos pelo ajuste dos Diagramas de Nyquist pelo Software EIS Spectrum Analyzer.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTC – Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico desprotonado

BET – Brunauer, Emmett e Teller

Ce-MOF – MOFs de cério

DMF – N,N-dimetilformamida

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EDL – Espalhamento Dinâmico de Luz

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

IV – Infravermelho

Ln – Lantanídeos

Ln³⁺ – Íons lantanídeos

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MOF – Metal-Organic Framework

MOF-76 – Metal-Organic Framework-76

NC – Número de coordenação

OG – Óxido de grafeno

rOG – Óxido de grafeno reduzido

PDRX – Padrão de difração de raios X

SBU – Secondary Building Unit

TCC – Teoria do Campo Cristalino

TG – Termogravimetria

TLV – Teoria de Ligação de Valência

TOM – Teoria do Orbital Molecular

VC – Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

Ce-BTC – {[Ce(BTC)(H₂O)]·DMF}_n

S_{BET} – Área superficial BET

γ – Deformações fora do plano

δ – Deformações no plano

υ_s – Estiramento simétrico

υ_{as} – Estiramento assimétrico

Hz – Hertz

sp² – Hibridização do carbono

μ – Momento de dipolo

π – Pi

RESUMO

$\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (ou Ce-BTC), componente da família MOF-76, foi sintetizado a partir da reação solvotermal entre o nitrato de cério hexahidratado e o ácido trimésico, em dimetilformamida. Foi realizado um estudo para a otimização dos parâmetros reacionais, tempo e temperatura, a partir de um planejamento fatorial seguido de análise estatística dos valores de rendimento reacional. A morfologia e o rendimento reacional sofreram maior influência do fator temperatura que do fator tempo. A síntese a 115 °C por 24 h apresentou rendimento reacional superior 90%, sendo os parâmetros selecionados para as próximas sínteses. CeO_2 foram produzidos pela calcinação do Ce-BTC a 250, 300 e 350 °C, definindo que a completa redução ocorre a 300 °C por 2 h. Posteriormente, compósitos a base de cério e óxido de grafeno (OG) também foram produzidos com sucesso. O Ce-BTC foi preparado com OG *in situ*, em diferentes porcentagens (Ce-BTC-OG_{X%}, X = 5, 10 e 30), e calcinado a CeO_2 -OG_{X%}. Todos os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas físico-químicas. A presença de OG nos compósitos leva a materiais menos cristalinos, melhora a estabilidade térmica, altera a morfologia e diminui o tamanho das partículas em comparação aos compostos sem OG. Todos os materiais sintetizados foram submetidos ao teste de voltametria cíclica e alguns compósitos selecionados foram avaliados por espectroscopia de impedância e Tafel. A transferência de elétrons entre o par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ é observada em torno de 1,3 V para oxidação e 1,2 V para redução. A densidade de corrente foi aumentada com a introdução de OG nas amostras, otimizando a transferência de elétrons e aumentando a área ativa do eletrodo. O comportamento capacitivo é aprimorado com a presença de OG, enquanto as resistências à transferência de carga diminuem. As inclinações da equação de Tafel (84,3 mV dec⁻¹ para RDH, 60,5 e 127,9 mV dec⁻¹ para RDO) provam que Ce-BTC-OG_{30%} é um eletrocatalisador alternativo promissor para reações de desprendimento de H_2 e O_2 . Trabalhos semelhantes foram realizados e apresentados como Anexo 1: síntese e caracterização do Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} para analisar a influência do OG na estrutura, composição e comportamento eletroquímico do MOF. O Cu-BTC-OG_{30%} apresentou menor cristalinidade, menor tamanho e homogeneidade de partícula que o Cu-BTC. Em contrapartida, melhor comportamento eletroquímico que o Cu-BTC, assim como foi analisado nos estudos do MOF-76.

Palavras-chave: MOF-76. Cério. Óxido de grafeno. Eletrocatalisador.

ABSTRACT

$\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (or Ce-BTC), a component of the MOF-76 family, was synthesized by the solvothermal reaction of hexahydrate cerium nitrate and trimethic acid, in dimethylformamide. A study was carried out to optimize the reaction parameters, time and temperature, based on a factorial design followed by statistical analysis of the reaction yield values. The morphology and reaction yield were more influenced by the temperature factor than by the time factor. The synthesis at 115 °C for 24 h showed a reaction yield greater than 90%, being these parameters selected for the next syntheses. CeO_2 was produced by calcining Ce-BTC at 250, 300 and 350 °C, and the complete reduction occurs at 300 °C for 2 h. Then, composites based on cerium and graphene oxide (GO) were also successfully produced. Ce-BTC was prepared with *in situ* GO, in different percentages (Ce-BTC-OG_{x%}, X = 5, 10 and 30), and calcined to CeO_2 -OG_{x%}. All the obtained materials were characterized by physical-chemical techniques. The presence of GO in the composites leads to less crystalline materials, improves thermal stability, changes morphology, and reduces the particle size compared to compounds without GO. All the synthesized materials were analyzed by cyclic voltammetry and some selected composites were evaluated by impedance spectroscopy and Tafel tests. The electron transfer of redox pair $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ is observed at around 1.3 V for oxidation and 1.2 V for reduction. The current density was improved with the introduction of GO in the samples, improving the electron transfer and increasing the active area of electrode. The capacitive behavior is improved with the presence of GO, while resistances to the load transfer decrease. The slopes of the Tafel equation (84.3 mV dec⁻¹ for HER, 60.5 and 127.9 mV dec⁻¹ for OER) prove that Ce-BTC-OG_{30%} is a promising alternative electrocatalyst for evolution reactions of H₂ and O₂. Similar works were carried out and presented as Annex 1: synthesis and characterization of Cu-BTC and Cu-BTC-OG_{30%} to analyze the influence of GO on the structure, composition, and electrochemical behavior of the MOF. Cu-BTC-OG_{30%} showed less crystallinity, smaller particle size and homogeneity than Cu-BTC. On the other hand, better electrochemical behavior than Cu-BTC, as was analyzed in studies of MOF-76.

Keyword: MOF-76. Cerium. Graphene Oxide. Electrocatalyst.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. Motivação	23
1.2. Impacto científico e social	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. MOF: composição e estrutura	26
2.2. Síntese de MOFs	31
2.3. Aplicação dos MOFs	33
2.4. Química de coordenação para formação de MOF	35
2.5. Conceitos sobre Terras raras	38
2.6. Propriedades químicas do Cério	44
2.6.1. <i>Band-gap</i>	45
2.6.2. Eletroquímica do Cério.....	48
2.7. Características dos compostos carbonosos.....	49
2.8. Compósitos	52
2.9. Conceitos sobre eletrocatalise	56
2.10. Técnicas de análise eletroquímica	58
2.11. Técnicas de caracterização físico-química.....	62
2.11.1. Difração de raios X.....	62
2.11.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	63
2.11.3. Termogravimetria	64
2.11.4. Análise de área superficial BET	65
2.11.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	66
2.12. Planejamento fatorial.....	66
3. OBJETIVOS	68
3.1. Objetivo Geral	68
3.2. Objetivos específicos	68
4. EXPERIMENTAL.....	69
4.1. Reagentes químicos.....	69
4.2. Síntese do MOF-76 de cério	69

4.3.	Planejamento fatorial.....	69
4.4.	Síntese do CeO ₂	71
4.5.	Síntese dos compósitos Ce-BTC-OG _x % e CeO ₂ -rOG _x %	71
4.6.	Caracterização dos materiais.....	71
4.7.	Testes eletroquímicos.....	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1.	Caracterização estrutural e composicional dos Ce-BTC	74
5.1.1.	Difração de Raios X dos Ce-BTC	74
5.1.2.	Espectroscopia no Infravermelho dos Ce-BTC	75
5.1.3.	Análise térmica dos Ce-BTC	78
5.2.	Análise estatística do rendimento reacional dos Ce-BTC	79
5.3.	Caracterização morfológica dos Ce-BTC	83
5.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Ce-BTC.....	83
5.3.2.	Adsorção de nitrogênio dos Ce-BTC.....	85
5.4.	Caracterização estrutural e composicional dos CeO ₂	87
5.4.1.	Difração de Raios X dos CeO ₂	87
5.4.2.	Espectroscopia no Infravermelho dos CeO ₂	89
5.4.3.	Morfologia dos CeO ₂	90
5.4.4.	Adsorção de N ₂ dos CeO ₂	91
5.5.	Caracterização estrutural e composicional dos compósitos.....	92
5.5.1.	Difração de raios X dos Ce-BTC-OG _x % e CeO ₂ -rOG _x %	92
5.5.2.	Espectroscopia no infravermelho dos Ce-BTC-OG _x % e CeO ₂ -OG _x %.....	96
5.5.3.	Morfologia dos Ce-BTC-OG _x % e CeO ₂ -OG _x %	98
5.5.4.	BET dos Ce-BTC-OG _x %.....	100
5.6.	Resultados eletroquímicos	101
5.6.1.	Voltametria cíclica	101
5.6.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	107
5.6.3.	Análise Tafel: testes de RDH e RDO.....	109
6.	CONCLUSÃO	113

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXO 1: Síntese e caracterização de Cu-BTC e Cu-BTC-GO _{30%}	129
ANEXO 2: Trabalhos publicados	141

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

O crescente desenvolvimento científico tem despertado o interesse de pesquisadores em elaborar novos materiais que sejam uma alternativa eficiente aos materiais convencionalmente comercializados. Compósitos baseados em MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) e óxido de grafeno (OG) apresentam características interessantes que impulsionam os estudos de suas aplicabilidades em sistemas tecnológicos, as quais serão apresentadas no decorrer do texto.^{1,2}

Os MOFs são materiais constituídos por uma estrutura híbrida formada pela combinação entre um íon metálico e um ligante orgânico. A escolha dos seus componentes permite a formação de estruturas de MOFs com diferentes tamanhos e formatos, dando origem à materiais porosos, cristalinos, de baixa densidade e grande área superficial.²⁻⁶

A grande vantagem dos MOFs é a flexibilidade composicional e estrutural que reflete em diversas possibilidades de morfologia, tamanho de partícula, tamanho de poro, área superficial e presença de sítios ativos.^{1,2,6} Dessa forma, apresentam ampla aplicabilidade como: adsorção e armazenamento de gás,⁷ sensores luminescentes,⁸ distribuição de medicamento,^{9,10} troca iônica,¹¹ separação de componentes¹² e reações catalíticas.³

A família MOF-76 representa os compostos formados por íons lantanídeos (Ln) coordenados pelo ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, também conhecido como ácido trimésico (H₃BTC, ou simplesmente BTC, quando tratar-se da forma desprotonada do ligante).⁷ Especificamente, o MOF-76 baseado no íon cério e sintetizado pelo método solvotermal em N,N-dimetilformamida (DMF), é apresentado como {[Ce(BTC)(H₂O)]·DMF}_n, resumidamente chamado de Ce-BTC.^{3,12-15}

Os íons Ln são requeridos para a construção de MOFs devido à sua grande esfera de coordenação que possibilita a ligação tanto do ligante quanto de solventes, o que implica na variação da estrutura e composição do MOF. Também é possível favorecer a formação de sítios ativos, que são essenciais para a aplicação em catálise, ao eliminar solventes coordenados ao íon central.⁷

A síntese de um MOF é influenciada por parâmetros reacionais como tempo e temperatura, proporção de reagentes, método de síntese, entre outros, uma vez que estes podem impactar significativamente na estrutura, composição química, morfologia e rendimento reacional dos compostos alvo. O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística eficaz para a definição desses parâmetros experimentais, pois reduz custo e tempo de síntese, orienta a rota sintética com o objetivo de melhorar as propriedades do material para a aplicação desejada.¹⁶

Entre as várias aplicações dos MOFs encontram-se os processos eletroquímicos, onde podem ser utilizados como eletrocatalisadores.^{1,2,17,18} Embora a platina ainda seja o metal mais empregado para este fim, o seu alto custo e a facilidade de envenenamento por monóxido de carbono, promove a busca por um eficiente catalisador com uma melhor relação custo-benefício.¹

Os MOFs, com seu flexível arranjo estrutural, permitem a introdução de sítios ativos através de ligantes e/ou íons metálicos, além de comportar substâncias hóspedes sem seus poros que podem aumentar a sua atividade eletrocatalítica.¹⁷ Nesse sentido, a incorporação de uma matriz carbonosa em um MOF dá origem a um compósito com eficiente função catalítica e melhor desempenho eletroquímico, por favorecer o transporte de carga local, uma vez que um MOF com grandes poros pode apresentar apresenta baixa condutividade elétrica.¹

Os materiais carbonosos têm sido investigados como matriz suporte para catalisadores, entre os quais o OG apresenta interessantes características relacionadas à sua estrutura bidimensional formada por átomos de carbono sp^2 , com orbitais π que contribuem para a nuvem de elétrons deslocalizada e facilitam a transferência de carga.^{1,19-21} A presença de OG no compósito evita a agregação de partículas catalisadoras tornando-as mais acessíveis para o processamento eletroquímico, permitindo aumento da capacitância específica do material devido aos bons efeitos sinérgicos entre os componentes.^{1,19}

Além de compósitos baseados em MOFs, uma alternativa é a aplicação do óxido originado do MOF, como é o caso do dióxido de cério (CeO_2) derivado do tratamento térmico do Ce-BTC. Este óxido geralmente apresenta boa capacidade catalítica em consequência das suas propriedades estruturais com espécies oxigenadas ativas e da morfologia predita pela estrutura do MOF.^{14,15,22,23} A presença desse composto em eletrodos evita o seu envenenamento por monóxido de carbono, pois o CeO_2 apresenta sítios ativos que oxidam o CO a CO_2 .^{15,22,24,25}

Portanto, a variabilidade estrutural e composicional de compósitos baseados em MOFs e OG permite que estes materiais sejam sintetizados de acordo com as aplicações que os destinam. De forma planejada, a elaboração desses compósitos viabiliza a substituição de materiais convencionais aplicados em processos eletroquímicos. E a partir de estudos, caracterizações e testes laboratoriais é possível determinar a eficiência eletroquímica desses compósitos, como foi feito neste trabalho.

1.2. Impacto científico e social

O desenvolvimento de um projeto científico inovador traz muitos benefícios tanto para as universidades quanto para a população em geral. Aumenta a interação entre universidade e sociedade, governo e indústria, além de formar recursos humanos qualificados para atender a demanda de profissionais para o desenvolvimento do país e melhoria da qualidade de vida da sociedade através do desenvolvimento de novas tecnologias.

A pesquisa dentro das universidades gera conhecimento e incrementa a produção científica, implementando novas linhas de pesquisa e consequentemente melhora a qualidade do ensino. Também induz a criação de novos grupos de pesquisa, incluindo alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado, promovendo o trabalho em grupo e assim, reflete em um melhor nível de educação.

A pesquisa científica permite o desenvolvimento de novos produtos e serviços para atender as necessidades de diversos setores da sociedade. Através da criação e caracterização de novos materiais, surgem inovações com potencial aplicação tecnológica e com alto valor agregado.

No presente trabalho foram gerados conhecimentos científicos durante práticas laboratoriais, discussões em grupo, aulas teóricas, leitura de artigos e livros. Foram criados materiais com aplicação tecnológica, visando a aplicação em processos eletroquímicos com menor prejuízo ao meio ambiente, também reafirmar a ideia de que somos capazes de desenvolver nossa própria tecnologia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MOF: composição e estrutura

Os MOFs, também conhecidos como PCPs (Porous Coordination Polymers), representam materiais cristalinos projetados pela estrutura formada a partir da coordenação entre unidades inorgânicas e orgânicas em uma rede cristalina. São compostos com *design* permanentemente, estrutura rígida e porosa, a qual possui um crescimento direcionado. Apresentam estabilidade química, térmica, mecânica e arquitetônica, pois mantém sua integridade frente a alterações exteriores.²⁶⁻³⁰

Em um MOF a unidade inorgânica é constituída por um centro metálico, o qual pode ser representado por um íon metálico ou por um *cluster* (grupo de átomos ligados), enquanto a unidade orgânica é representada por ligantes orgânicos, como exemplificado na Figura 1a, a qual apresenta a molécula Ho-BTC que dá origem ao MOF-76. Essas duas unidades de construção vinculadas em uma estrutura 3D estendida resulta em uma célula unitária, como apresentado na Figura 1b, que mantidas em conjunto por ligações formam o MOF.²⁶⁻³⁰

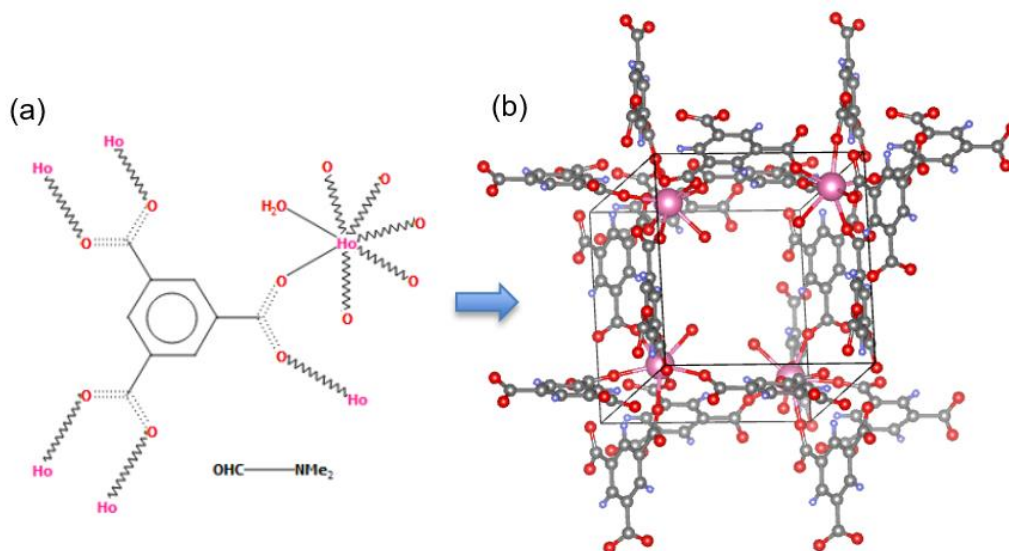


Figura 1. Representação esquemática da (a) molécula de Ho-BTC, formada pelo íon Ho^{3+} e ligante orgânico BTC e a (b) célula unitária do MOF-76 formada pela união dos Ho-BTC, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, cif 1426949.⁷

MOFs similares são agrupados em famílias que recebem nomes de MOF-X (X = número relacionado à família do MOF). Por exemplo, o MOF-76, apresentado na Figura 1, possui uma estrutura cristalina bem organizada composta por um centro

metálico de lantanídeos, heptacoordenado por 3 ligantes BTC e por uma água e presença de DMF na estrutura porosa, assim como os outros MOFs pertencentes à essa família.³⁰

A estruturação dos MOFs é estudada a partir dos seus blocos de construção moleculares rígidos ou também chamados de unidades secundárias de construção (Secondary Building Units - SBUs), que se repetem e se mantêm unidos através da ligação metal-ligante. As SBUs constituem-se em uma estrutura inicialmente formada pela coordenação dos íons metálicos por átomos oriundos dos ligantes orgânicos ou de outras moléculas presentes no meio reacional (água, solvente etc.). Por exemplo, na Figura 2 o metal (em azul) está coordenado pelos oxigênios (em vermelho) que podem ser oriundos tanto do íon carboxilato do ligante orgânico quanto da água ou de solventes utilizados na reação.^{27,31}

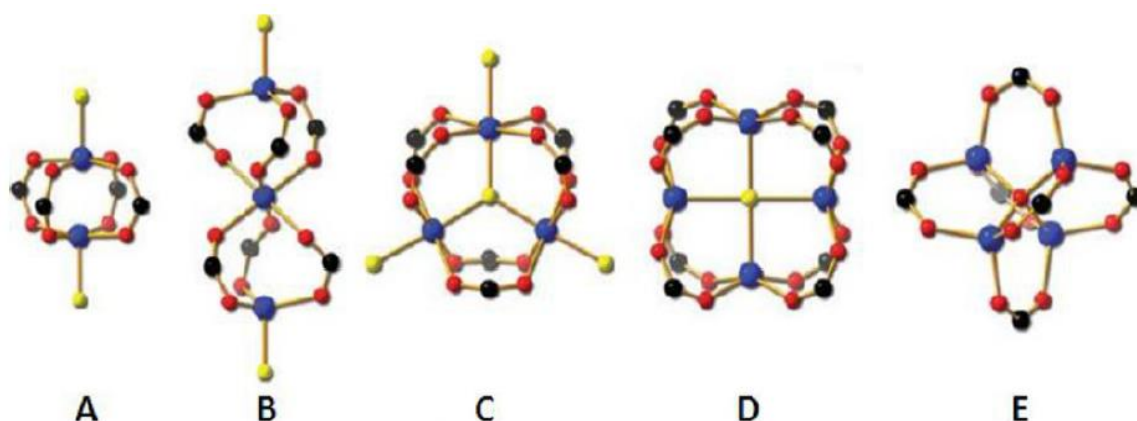


Figura 2. Tipos de SBUs: preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: metal; amarelo: outros. (A) haste-roda (padle-wheel) binuclear; (B) ampulheta trinuclear; (C) prisma trinuclear; (D) cubóide tetranuclear; (E) octaedro tetranuclear. Imagem elaborada por Zhao et al. (2011).³¹

As SBUs são definidas pelos pontos de extensão criados pelos carbonos dos carboxilatos dos ligantes. Nesses pontos ocorre a conexão entre as unidades das SBUs e define a geometria final de cada MOF. Ajustes na estrutura inicial das SBUs interferem no tamanho, forma e funcionalidade do MOF.^{2,26,27,32}

Em um trabalho realizado por Rosi e colaboradores (2005)³⁰, são apresentadas 14 diferentes sínteses de MOFs onde foi demonstrado que as escolhas dos ligantes, metais e solventes determinaram a estrutura das SBUs. Este passo é crucial para direcionar a construção de unidades com características específicas que influenciarão nas características finais do MOF e em sua possível aplicação.³⁰

A funcionalidade do MOF está associada às suas características como área superficial, seletividade, estabilidade química, presença de poros e sítios ativos. Essas características são estabelecidas pela escolha da sua rota sintética, o que inclui a escolha de seus componentes (metal, ligante e solvente) e o método reacional aplicado.^{2,26,27,38} A seguir, cada um desses pontos serão analisados com exemplos encontrados na literatura.

O centro metálico que compõe a estrutura inicial do MOF se repete definindo a dimensão, a orientação estrutural do MOF e consequentemente, suas propriedades finais. Portanto, as características do metal como o raio atômico, labilidade, estado de oxidação e número de coordenação (NC), são fundamentais na definição de seu ambiente de coordenação.^{2,26,27,38}

Rosi e colaboradores (2005)³⁰ realizaram a síntese de MOFs utilizando o mesmo ligante H₂BDC (ácido tereftálico), porém com íon de metais distintos, Pb²⁺ e Co²⁺, obtendo o MOF-70 e o MOF-71, respectivamente. Apesar dos íons apresentarem mesma carga, eles possuem tamanhos de raios iônicos distintos. O íon Pb²⁺ se encontra no 6º período da tabela periódica, possui orbitais 4f em sua estrutura eletrônica e, portanto, possui raio atômico maior que o Co²⁺, que se encontra no 3º período. Consequentemente, o NC do íon Pb²⁺ (NC = 8) é maior que do íon Co²⁺ (NC = 6).³⁰ Os autores também observaram que o raio iônico e NC podem interferir no modo de coordenação do ligante ao íon metálico. O MOF-70 apresentou o modo de coordenação B, em que ambos os oxigênios do íon carboxilato se coordenam ao mesmo metal. Enquanto para o MOF-71 ocorreu o modo coordenação A, onde cada oxigênio se coordena a diferentes metais (Figura 3). Dessa forma, é possível obter estruturas distintas com volume de poros distintos pela mudança do centro metálico.³⁰

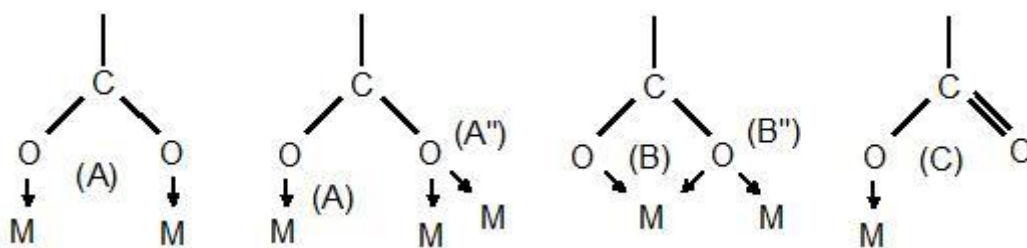


Figura 3. Modos de coordenação possíveis do íon carboxilato.

O íon metálico do MOF além de realizar a ligação coordenada com os ligantes orgânicos, também pode se coordenar à outras moléculas que estejam presentes no

meio reacional, como água, haletos e até mesmo ao solvente utilizado na síntese, dependendo da sua labilidade.³²

A ativação do MOF (aquecimento acima da temperatura de ebulição do solvente utilizado na síntese) é uma estratégia utilizada para aumentar a atividade catalítica do MOF, pois causa a insaturação do centro metálico ao remover espécies adsorvidas à superfície do MOF ou coordenadas fracamente ao metal.² Dessa forma, ocorre a criação de sítios metálicos abertos que aumentam a capacidade catalítica do MOF. Como é retratado no trabalho de Horike e colaboradores (2011)⁴, um MOF com íons Mn^{2+} expostos à superfície devido à prévia ativação do MOF, os quais agem como ácidos de Lewis em reações catalíticas de compostos orgânicos.⁴

Assim como as características dos metais, a estrutura e composição dos ligantes orgânicos também são essenciais na construção de diferentes MOFs. Características dos ligantes como comprimento da cadeia, ângulos de ligação, composição, volume, modo de coordenação e as geometrias obtidas ao se coordenarem aos íons metálicos influenciam expressivamente na estrutura dos MOFs (Figura 4).²⁷

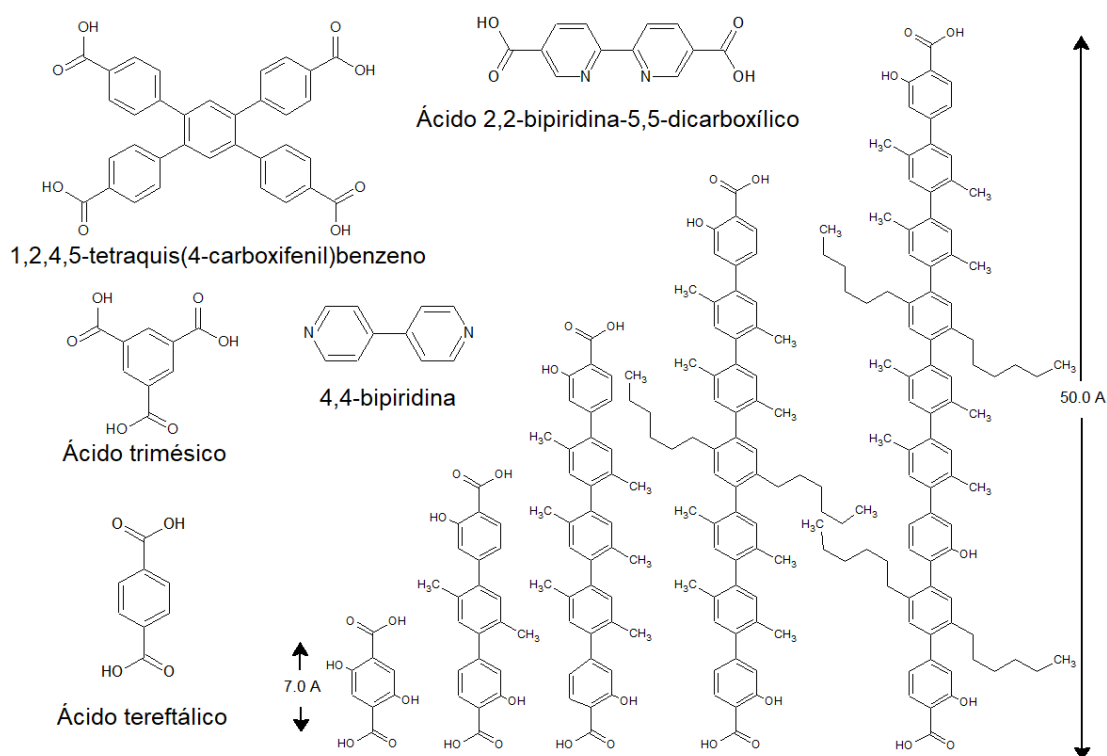


Figura 4. Estrutura de ligantes orgânicos com diferentes tamanhos de cadeia, composição e pontos de coordenação. Imagem baseada em Ramos et al. (2014) e Deng et al. (2012).^{32,39}

A influência do comprimento da cadeia orgânica do ligante foi analisada por Deng e colaboradores (2012)³⁹ ao sintetizar o MOF-74. Variou-se o tamanho da cadeia carbônica de 7 a 50 Å (Figura 4), resultando em MOFs com tamanho de poros entre 14 a 98 Å. Os valores de tamanho de poros são analisados em diversos trabalhos, pois são cruciais para determinadas aplicações. De acordo com a classificação da IUPAC, os materiais podem ser classificados como macroporosos (>500 Å), mesoporosos (20-500 Å) ou microporosos (<20 Å).^{2,32,39}

Os ligantes, geralmente, são compostos por moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas, etc. e podem apresentar pontos de coordenação bi, tri, ou polidentados, que influenciam o crescimento da rede cristalina do MOF (Figura 4).^{26,32} Por exemplo, quando o ligante BTC (ligante com três pontos de coordenação, originado da desprotonação do ácido trimésico – H₃BTC) e o ligante BDC (com dois pontos de coordenação, originado da desprotonação do ácido tereftálico – H₂BDC) são utilizados para a produção dos MOF-76 e MOF-71, respectivamente, obtêm-se compostos com distintas estruturas. Cada ligante conduz de forma única o crescimento da rede cristalina e define a estrutura do MOF, gerando poros com formatos e tamanhos distintos, como é visto na Figura 5.³⁰

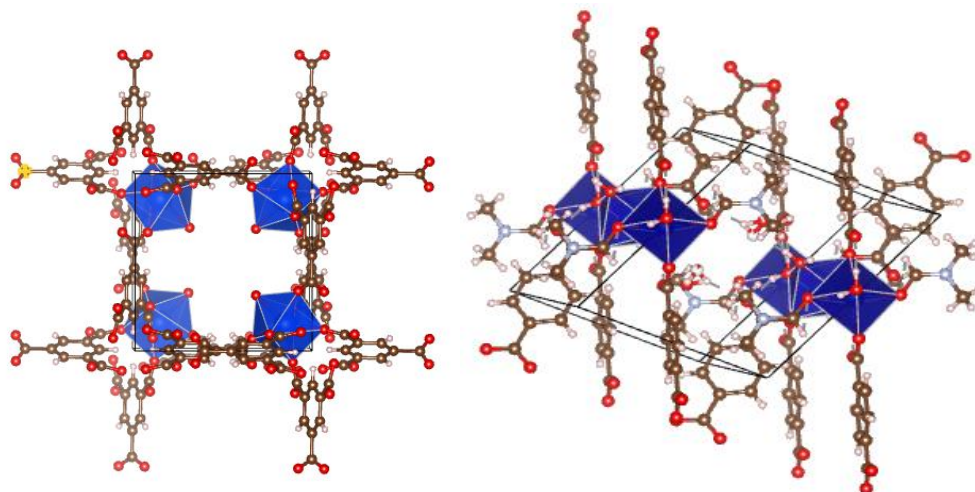


Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina do MOF-76 e do MOF-71. Imagem elaborada por Rosi et al. (2005) e adaptada.³⁰

Outro trabalho comprova que a utilização do BDC e BTC geram MOFs com tamanho de poros diferentes. Horcajada e colaboradores (2006)⁹ realizaram um estudo sobre a aplicação de dois MOFs na adsorção e transporte de um medicamento. O MOF composto pelo BTC apresentou menor volume de poro em relação ao MOF

composto pelo BDC, com capacidade de absorção de 0,35 e 1,4 g, respectivamente, de medicamento por grama de MOF.⁹

A presença de moléculas do tipo metil, amina, halogênios, etc. na composição dos ligantes causa grande impacto na funcionalidade química do MOF, podendo ser utilizadas simultaneamente em uma mesma estrutura como opção de unir diversas funcionalidades e refinar as propriedades físico-químicas dos MOFs resultantes.^{2,38} Por exemplo, Kazemi e colaboradores (2018)³⁸ discutiram em seu trabalho a influência da presença de grupos funcionais com diferentes polaridades na capacidade do MOF em adsorver o CO₂, mostrando que aqueles que são funcionalizados por compostos nitrogenados são mais eficientes para este fim.³⁸

O controle da morfologia e do tamanho das partículas dos MOFs são pontos cruciais para o direcionamento da sua aplicação. Mesmo que os compostos sejam sintetizados a partir dos mesmos reagentes, outros fatores reacionais podem influenciar a obtenção do produto, levando à diversidade de morfologia e consequentemente das propriedades dos compostos. A morfologia das partículas não segue, necessariamente, a extensão da geometria da unidade do MOF. Portanto a escolha do tipo e concentração dos reagentes, dos parâmetros experimentais (temperatura, pH, tempo de reação etc.) e a escolha da rota sintética influenciam o tamanho de partículas e morfologia final desses compostos.^{29,32,40}

2.2. Síntese de MOFs

No geral, o processo de síntese dos MOFs ocorre em três etapas: indução, quando são formadas as primeiras partículas com um tamanho crítico; nucleação, quando partículas primárias evoluem para núcleos; e crescimento do cristal, quando moléculas são dispostas na superfície dos núcleos existentes, seguindo o crescimento subsequente em cristais maiores e determinando a morfologia do cristal. A forma do cristal está diretamente relacionada à estrutura supramolecular ordenada de maneira repetitiva e simétrica, que se correlaciona com os elementos de simetria da célula unitária, do sistema cristalino, do grupo de espaço e do tipo de empacotamento.⁴¹

A nucleação e crescimento das partículas podem ser controlados pelo uso de moduladores, ácidos monocarboxílicos ou até mesmo o uso do ligante em excesso, o que aumentará a reprodutibilidade da síntese e a cristalinidade das partículas. A utilização de surfactantes também atua como modulador do tamanho e morfologia dos

MOFs, onde são criadas microemulsões que atuam como nanoreatores químicos, que induzem a síntese do MOF em escala nanométrica.³²

Alguns métodos de síntese são empregados na produção de MOFs, entre os quais incluem microondas, ultrassom, eletroquímico, mecânico, difusão controlada, precipitação e aquecimento convencional, também conhecido como hidrotermal ou solvotermal. Hidrotermal quando água é utilizada como meio reacional e solvotermal quando a água é substituída por um solvente diferente ou por uma mistura de solventes, que pode incluir água.^{27,40,41}

Pelo método hidro/solvotermal a reação heterogênea ocorre sob condições de alta temperatura e pressão na presença de solventes. O crescimento do cristal e rendimento reacional pode ser aumentado quando a síntese é realizada em autoclaves de aço inseridas em mufla.²⁷

O método solvotermal, apresenta vantagens em relação aos demais métodos em consequência da sua facilidade de preparo e possibilidade de controle do crescimento do cristal através do monitoramento da temperatura e pressão do meio reacional. Por este método, a síntese de MOFs é favorecida por motivos como: minimização do problema de solubilidade de moléculas orgânicas pesadas, favorecimento da mobilização dos precursores pela redução da viscosidade do solvente e agilidade do processo de nucleação para a formação do complexo.^{27,40,41}

Na síntese de MOFs, o DMF é muito utilizado por ser um solvente de baixa taxa de evaporação (ponto de ebulição 153 °C). É caracterizado como solvente orgânico polar aprótico, eficaz na solvatação de cátions e denominado universal, devido à grande miscibilidade com a água e a maioria dos solventes orgânicos. Em uma mesma reação, o DMF pode atuar tanto como doador ou receptor de elétrons (Figura 6). Devido à forte interação intermolecular e ao seu pequeno tamanho, é utilizado como solvente de sais e compostos com alto peso molecular, apresentando habilidade de formar complexos.⁴²

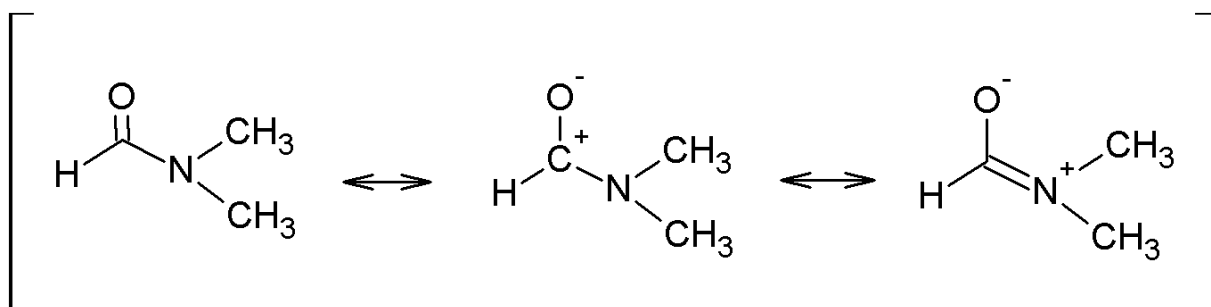


Figura 6. Estrutura de ressonância do DMF baseada em Louvis et al. (2016).⁴²

Dependendo do modo de produção dos MOFs, eles podem ser aplicados em diversos ramos, incluindo sensores luminescentes, adsorventes, catalisadores etc. A seguir serão apresentados alguns exemplos de aplicação dos MOFs que foram relatados em trabalhos científicos.

2.3. Aplicação dos MOFs

Os Ln-MOFs são aplicados como sensores devido à sua capacidade fotoluminescente. O trabalho de Fonseca e colaboradores (2019)⁸ utilizou o MOF-76 de térbio para detectar adulteração de combustível (etanol) por metanol e comprovou que ocorre aumento da luminescência do MOF à medida que aumenta a concentração do adulterante. Assim como Du e colaboradores (2016)³⁶ que sintetizaram um MOF com íon samário, $[\text{Sm}_2(\text{abtc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMA})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMA}$, o qual apresentou boa capacidade como sensor para detecção seletiva de álcool benzílico e benzaldeído, a partir de testes de luminescência.

Liu e Xu (2017)⁴³ realizaram um trabalho focado na produção de um filme fino, composto por nanofibras de poliestireno e MOF-199, para ser aplicado em microextração de aldeídos presentes na urina de humanos. O conjunto formado por ambos os compostos apresentou estrutura fibrosa porosa, grande área superficial, boa estabilidade, forte hidrofobicidade e excelente eficiência de extração.

Qasem e colaboradores (2018)³⁵ testaram a capacidade de adsorção de CO_2 para MOFs com distintas estruturas cristalinas e tamanho de poros. O MOF-5 apresentou bons resultados para o armazenamento de CO_2 sob pressão inferior a 5 bar, enquanto o MOF-177 apresentou comportamento ideal para armazenamentos sob pressão acima de 10 bar.

Jahan e colaboradores (2013)¹ sintetizaram o MOF Cu-BTC dopado com óxido de grafeno. O compósito apresentou capacidade catalítica para aplicação em três importantes reações eletroquímicas: reação de desprendimento de hidrogênio, reação de desprendimento de oxigênio e reação de redução de oxigênio. O compósito apresentou baixo sobrepotencial e alta densidade de corrente para as três reações e maior estabilidade em meio ácido em comparação ao MOF puro.

Ren e colaboradores (2013)² relataram em seu trabalho de revisão sobre diversas aplicações dos MOFs em células a combustível dando ênfase para a geração

de combustível, aplicação como catalisadores, membranas eletrolíticas e armazenamento de H_2 . Os MOFs são apresentados como um material promissor por apresentarem flexibilidade estrutural, grande área superficial e por permitirem a funcionalidade com ligantes e centros metálicos que melhoram o comportamento das células a combustível.

Kadhom e colaboradores (2018)⁴⁴ relataram sobre trabalhos em que MOFs foram utilizados como uma membrana de filtração para dessalinização em tratamento de água. Os MOFs UiO-66 e ZIF-8 são os MOFs mais comuns para aplicações em tratamentos de água por causa de sua alta estabilidade e hidrofilicidade.

Jiang e colaboradores (2019)⁴⁵ também realizaram um trabalho de revisão que relata aplicações de diferentes MOFs em adsorção de corantes para a purificação de água. Apresentam grande eficiência para o tratamento de águas residuais devido às características dos MOFs como estabilidade química, presença de poros e área superficial.

Há mais de 20 anos existem estudos sobre MOFs sendo publicados, mas a partir de 2010 houve um aumento significativo na produção de trabalhos relacionados a esses novos materiais, como visto no histograma criado através da busca pela palavra MOF na plataforma do Science Direct (Figura 7).

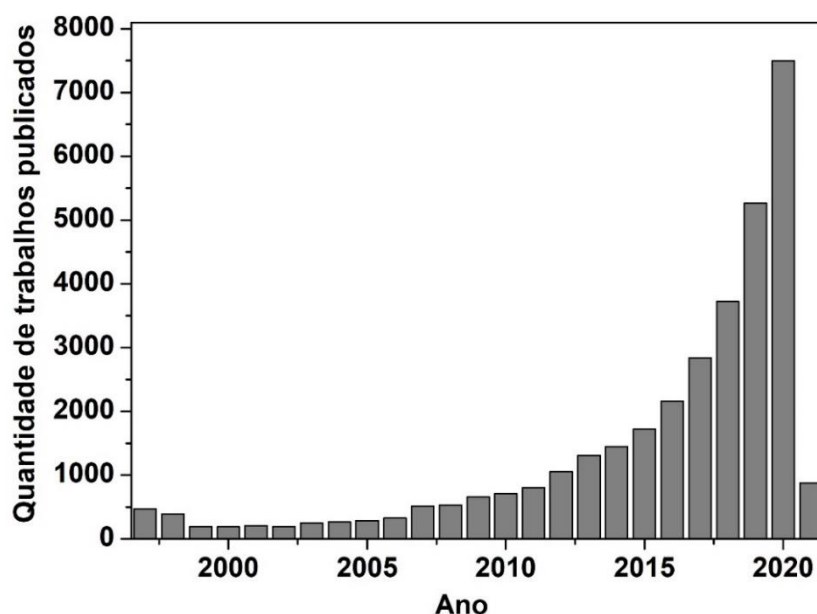


Figura 7. Trabalhos relacionados à MOF publicados de 1997 a 2021. Figura elaborada a partir de dados disponíveis em <<https://www.sciencedirect.com/>>, acesso em novembro de 2020.⁴⁶

Atualmente, muitas pesquisas sobre síntese e aplicação se encontram em desenvolvimento. Ainda há muito o que expandir em relação à infinita possibilidade de produção de compostos da família dos materiais cristalinos e porosos. E para isso, estudos relacionados à química de coordenação para a formação dos MOFs é o suporte necessário para a expansão da produção desses novos materiais e para aumentar a eficiência em suas aplicações.⁴⁶

2.4. Química de coordenação para formação de MOF

Para compreender melhor a formação dos MOFs é importante entender sobre a química reticular, que estuda a ligação de entidades químicas discretas (moléculas e clusters) por ligações fortes entre os ligantes orgânicos para formar estruturas estendidas, como os MOFs, além da compreensão sobre a química de coordenação, que explica a formação de compostos pela coordenação de um íon metálico central por moléculas neutras ou íons ⁴⁷⁻⁵⁰

Os estudos da química de coordenação se iniciaram com Werner, quando conceituou o arranjo espacial de átomos em complexos de coordenação. Hofmann seguiu com os estudos estendendo a prática da química de coordenação para dimensões maiores, especialmente estruturas 2D e 3D. E daí seguiram os estudos de como ligar íons metálicos através de moléculas orgânicas para formar uma rede de coordenação.⁵⁰

E como apresentado ao longo do texto, a química reticular envolve os estudos da construção de unidades secundárias de formação, as quais dependem de características dos seus componentes orgânicos e inorgânicos, que influenciam o *design* e funcionalidade do MOF formado. Entretanto, antes de ocorrer a extensão da rede cristalina, embasada pelas teorias da química reticular, ocorre a coordenação do metal pelos ligantes orgânicos, que é explicada por teorias da química de coordenação para formação de complexos.

Um complexo se forma quando ocorre a combinação de um doador de elétrons e um receptor de elétrons. Doadores de elétrons são ligantes com alta eletronegatividade, classificados como base de Lewis, os quais podem ser representados por um átomo individual ou uma molécula que contenha um par de elétrons não ligante. Enquanto o receptor de elétrons é classificado como ácido de

Lewis e pode ser representado por um átomo metálico ou um cátion que contenha orbitais vazios para receber os elétrons dos ligantes.⁴⁷⁻⁴⁹

Para que ocorra a ligação coordenada, em geral, é necessário que haja uma combinação de átomos. Erwing Schrodinger desenvolveu um modelo mecanístico quântico do átomo, em que os elétrons são descritos como ondas e a combinação dessas ondas descreve a ligação química. Neste modelo são definidas a energia do átomo e a probabilidade de sua localização quando ocorre a ligação.⁴⁷⁻⁴⁹

Para explicar a formação de complexos a TOM (Teoria do Orbital Molecular) é mais utilizada. Segundo a TOM a formação de um complexo ocorre quando duas espécies químicas se aproximam até uma distância de equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, estabelecendo uma ligação covalente. A combinação linear de funções de onda dos n orbitais atômicos gera n funções de onda dos orbitais moleculares, que se estendem pela molécula como um todo.⁴⁷⁻⁴⁹

A ligação ocorre quando há um par de elétrons ocupando o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) do doador de elétrons, e quando há um orbital molecular mais baixo do receptor de elétrons (LUMO) desocupado.⁴⁷⁻⁴⁹ No caso do MOF-76, essa ligação ocorre entre os orbitais atômicos do íon Ln (Ce: $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$) e do oxigênio (O: $[\text{He}]2s^22p^4$) presente no carboxilato do ligante. O orbital 4f do Ln não participa efetivamente da ligação devido à sua característica interna, portanto o orbital molecular é formado pelos orbitais mais externos do íon Ln.⁵¹

Por isso, a teoria do campo cristalino (TCC) é utilizada para explicar a coordenação de íons Ln. A TCC propõe que ligantes são cargas negativas ou dipolos pontuais e supõe que ligações metal-ligante têm caráter iônico, assim define que a interação entre o íon central e os ligantes é de natureza eletrostática.⁴⁷ Essa interação remove parcialmente a degeneração dos orbitais do íon metálico, ocasionando o desdobramento destes orbitais em conjuntos com diferentes energias. Dependendo da magnitude relativa do desdobramento e a interação spin-órbita, o campo cristalino pode ser classificado como: forte, médio e fraco.^{47,52,53}

O campo cristalino dos complexos de Ln é considerado fraco e de spin alto, devido à fraca interação dos elétrons 4f com elétrons do campo do ligante. Apesar dos elétrons 4f serem os mais energéticos, eles se encontram na parte interna do átomo protegidos pelos elétrons dos orbitais $5s^25p^6$, resultando em uma blindagem eletrostática e alta labilidade do metal.^{47,52,53}

Os íons Ln formam compostos de coordenação com alto caráter iônico, em que os efeitos estéricos, como o volume do ligante, são mais importantes na estabilidade e estrutura do composto que os efeitos eletrônicos. Tal fato é consequência da pequena disponibilidade dos orbitais $4f$ para formar ligações, que estão blindados pelas camadas mais externas. Fatores estéricos, como volume e flexibilidade dos ligantes, desempenham papel fundamental na determinação do número de coordenação do metal, ao minimizar repulsões entre os ligantes tornar o complexo mais estável.^{48,49}

Segundo a classificação de Pearson, os elementos Ln demonstram preferência por ligantes duros, por formarem cátions com alta razão carga/raio. Espécies classificadas como ligantes duros são aquelas que doam elétrons, possuem alta eletronegatividade (medida relativa da força de atração que um átomo ou um grupo funcional exerce sobre o par de elétrons envolvidos em uma ligação química) e possuem baixa polarizabilidade (capacidade de criar dipolos instantâneos ou deformar sua nuvem eletrônica por efeito de um campo elétrico externo).^{48,49}

O ambiente de coordenação do metal está vinculado ao seu NC, que se refere ao número de pontos que o metal permite ser coordenado por um ou mais ligantes. O arranjo com muitos ligantes ocorre para íons metálicos com raios iônicos grandes, como é caso dos complexos de Ln. O número de coordenação de complexos da série lantanídea pode variar e permite até 12, dependendo das características do ligante em questão.⁵³⁻⁵⁵

Por exemplo, o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico ou ácido trimésico (H_3BTC), é um composto aromático com três grupos carboxilatos, totalizando em 6 átomos de oxigênio potencialmente doadores de elétrons. O H_3BTC em sua forma totalmente ou parcialmente desprotonada, assim como outros ligantes carboxilatos, apresenta variados modos de coordenação dependendo das características do seu meio reacional.³ Almási e colaboradores (2015)³ sintetizam o MOF Ce-BTC, onde o Ce^{3+} é coordenado pelo ligante BTC e por uma molécula de água, formando um complexo com número de coordenação 8 (Figura 8). As características do complexo formado também estão relacionadas às características do íon Ln, que serão detalhadamente explicadas na próxima seção sobre as terras raras.

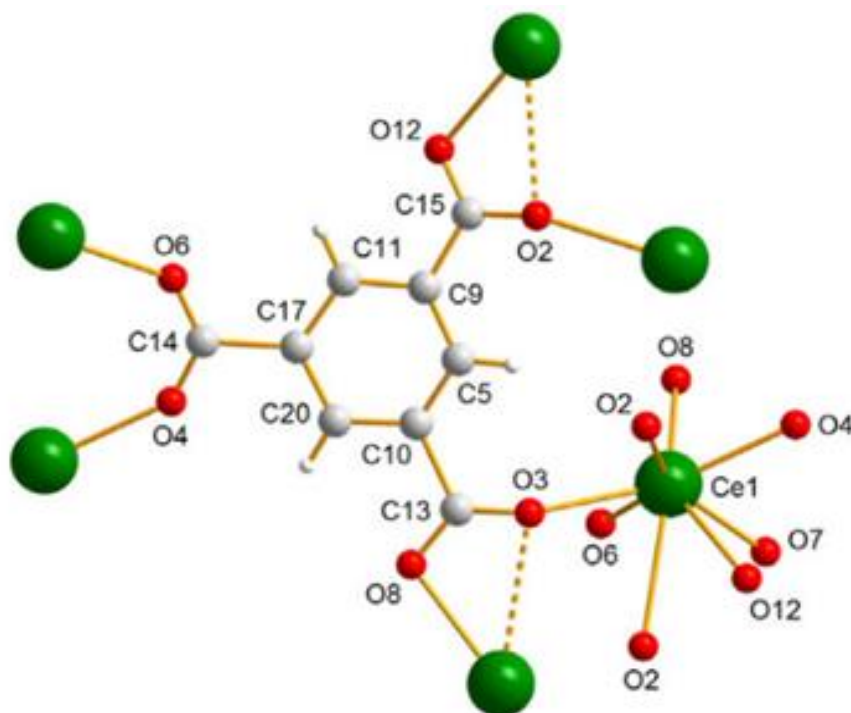


Figura 8. Estrutura representativa do ambiente de coordenação do íon Ce^{3+} pelo ligante BTC que dá origem ao Ce-BTC, componente da família dos MOF-76. Imagem elaborada por Almási et al. (2015).³

2.5. Conceitos sobre Terras raras

"Terras raras" (TR) é o nome dado ao grupo composto pelos metais lantanídeos, elementos com número atômico entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), além do escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$), localizados na família 3B da tabela periódica.^{48,49,56} Com exceção do promécio, todos os lantanídeos ocorrem de forma natural na terra.⁵⁷

A denominação "terras raras" foi utilizada por volta do século XVII e XIX, em que a justificativa para o termo "terras" se referia à óxidos metálicos e "raras" se referia à ocorrência desses metais na crosta terrestre. Em contraste à esta definição, sabe-se que este grupo de elementos metálicos se encontra em abundância na crosta terrestre em comparação a metais como ouro, prata, platina, rutênio etc. (Figura 9). Entretanto, a justificativa para a utilização do nome do grupo como TR é consequência da dificuldade de separação e purificação dos elementos componentes desse grupo, em decorrência de suas similaridades químicas.^{25,58-60}

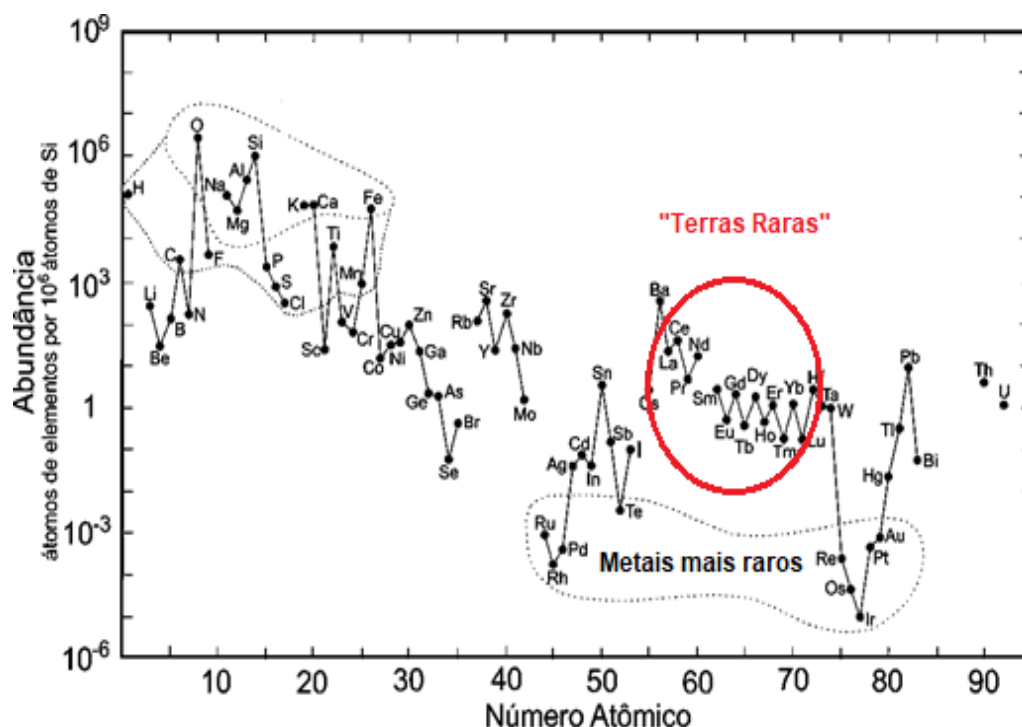


Figura 9. Abundância de elementos químicos na crosta terrestre. Imagem adaptada e baseada em Haxel et al. (2002).⁶¹

A China é amplamente reconhecida por seus abundantes recursos de TR, com produção anual de 100.000 a 150.000 toneladas, o que representa mais de 90% da produção total mundial, além de apresentar, o maior número de publicações científicas indexadas em assuntos relacionados desde 2002.^{57,58} Entre os minerais bastinasita, monazita e xenotima que possuem terras raras em sua composição, a bastinasita é a principal fonte para a extração das TR na China.⁵⁷

No Brasil a extração de terras raras se deve à exploração do mineral monazita de areias monazíticas do litoral. Essas areias apresentam coloração escura e são encontradas em praias capixabas, em grande quantidade no município de Guarapari (Figura 10). Os processos usados para a separação dos metais lantanídeos dos minerais são métodos associados à extração com solventes e troca iônica, devido à grande semelhança entre os íons de TR e consequente dificuldade em obtê-los com alta pureza.⁶²



Figura 10. Areais monazíticas de Guarapari-ES.

Os íons Ln, diferentemente dos metais de transição, possuem elétrons na subcamada *f*. A distribuição eletrônica desses elementos é representada por $[Xe]4f^n6s^25d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd, e Lu e $x=0$ para os demais, de acordo com a Tabela 1.⁴⁹

Tabela 1. Configuração eletrônica dos elementos e íons lantanídeos, raios atômicos e iônicos.⁴⁹

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica				Raio	
			Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln	Ln ³⁺
Lantânio	La	57	$[Xe]6s^25d^1$	$[Xe]5d^1$	$[Xe]4f^0$		188	116
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^16s^25d^1$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	$[Xe]4f^0$	183	114
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	182	113
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^4$	$[Xe]4f^3$		181	111
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	$[Xe]4f^4$		181	109
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$		180	108
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$		199	107
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^76s^25d^1$	$[Xe]4f^75d^1$	$[Xe]4f^7$		180	105
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$	178	104
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$	177	103
Hómio	Ho	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	$[Xe]4f^{10}$		176	102
Hérbio	Er	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	$[Xe]4f^{11}$		175	100
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$		174	99
Íterbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$		194	99
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14}6s^25d^1$	$[Xe]4f^{14}5d^1$	$[Xe]4f^{14}$		173	98

Os lantanídeos se encontram, predominantemente, no estado de oxidação III (Ln^{3+}), em consequência da perda de dois elétrons da subcamada 6s e um elétron da subcamada 4f, os quais apresentam natureza interna. Por isso, os elementos Ln são conhecidos como metais de transição interna. As exceções ao estado trivalente decorrem de casos em que há o favorecimento da formação de íons divalentes ou tetravalentes de modo que a subcamada 4f se torne semipreenchida ou totalmente vazia, como é o caso do cério ($4f^0$, quando ocorre no estado Ce^{4+}).^{48,49,56}

A química do grupo dos Ln é caracterizada pelo tamanho do átomo dos seus componentes e pela semelhança entre os seus raios iônicos. O fenômeno conhecido por contração lantanídica se refere ao decréscimo do raio iônico com o aumento do número atômico (Figura 11).⁴⁹ Esse fenômeno decorre do gradual preenchimento dos orbitais 4f que, devido à sua natureza interna, possui pequena capacidade de blindagem em relação aos elétrons localizados em orbitais s, p ou d. Dessa forma, a repulsão intereletrônica dos elétrons mais externos é superada pelo aumento da carga nuclear, gerando uma elevada carga nuclear efetiva sobre os elétrons das subcamadas mais externas. A atração do núcleo sobre os elétrons dos orbitais 5s e 5p é intensa (e 6s para átomos neutros), provocando a redução dos raios atômicos e iônicos.^{48,49,56}

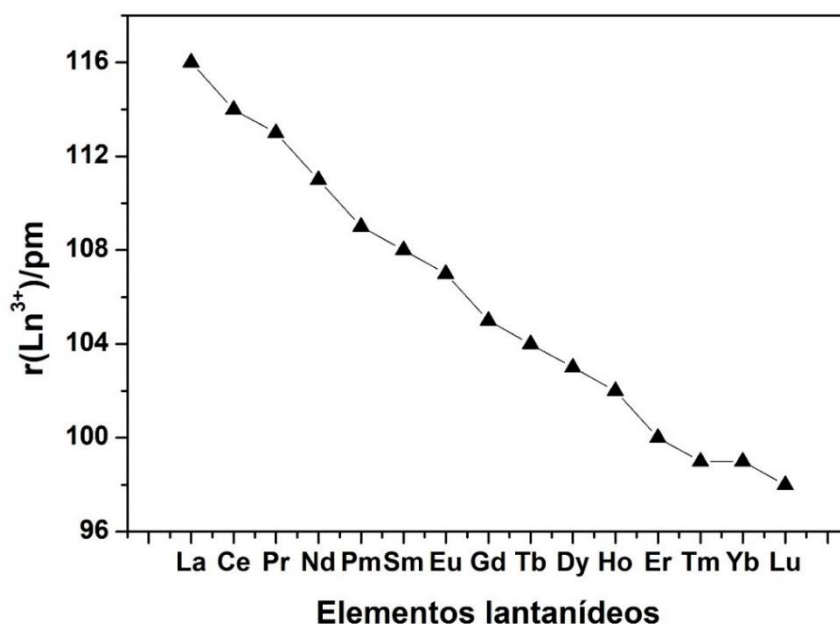
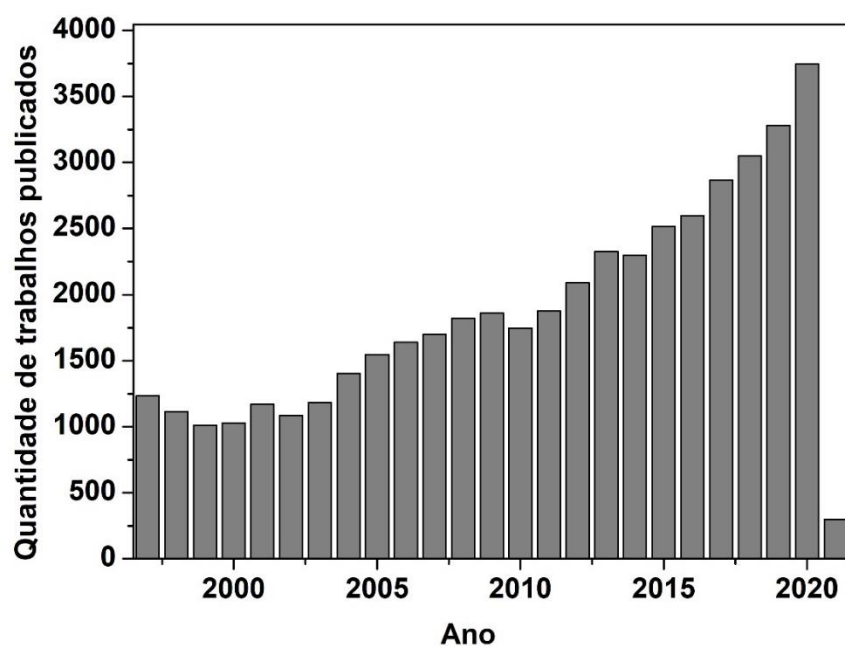


Figura 11. Raio iônico dos Ln^{3+} em função da contração lantanídica. Imagem baseada em Housecroft (2005).⁴⁹

O além de aplicações que explorem suas propriedades magnéticas e espectroscópicas, os íons lantanídios também são investigados em relação à sua capacidade catalítica. A presença desses elementos em catalisadores apresenta vantagens como: aumento da reatividade devido à capacidade de armazenar oxigênio em sua rede cristalina, redução de custo devido à não utilização de metal nobre, melhoria da estabilidade térmica e consequentemente melhor desempenho do catalisador. Entre os metais da série lantanídea, o metal cério tem sido grande foco na área catalítica devido à sua capacidade de transição para o estado de oxidação IV, classificando-o como um potencial oxidante,⁶⁴ além de outras características importantes para o campo da catálise que serão analisadas na próxima seção.

Muitos trabalhos sobre lantanídeos têm sido publicados, com notável aumento para os dias atuais, como visto no histograma criado através da busca pela palavra *Lanthanides* na plataforma do Science Direct (Figura 12a). Quando a busca é feita por trabalhos incluindo as palavras MOF e *Lanthanides* (Figura 12b), é possível perceber que há uma diferença considerável entre os resultados, porém, há um crescente aumento de trabalhos publicados a partir de 2005. Em 2020 foram publicados aproximadamente 400 trabalhos sobre MOFs de Ln, o que representa um número pequeno em relação à quantidade de trabalhos sobre MOFs em geral (Figura 7), incentivando ainda mais a pesquisa sobre esse assunto inovador e promissor.⁴⁶

(a)



(b)

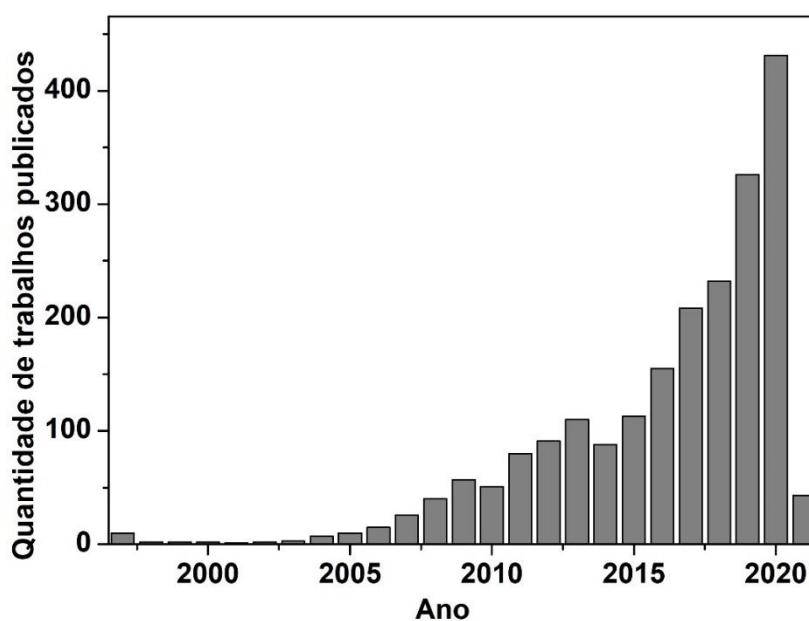


Figura 12. Trabalhos relacionados a (a) lantanídeos e a (b) lantanídeos e MOF publicados de 1997 a 2021. Figura elaborada a partir de dados disponíveis em <<https://www.sciencedirect.com/>>, acesso em novembro de 2020.⁴⁶

2.6. Propriedades químicas do Cério

O metal cério é o elemento mais abundante entre aqueles que compõem a família dos lantanídeos, sendo o 26º elemento da tabela periódica em abundância na crosta terrestre. Geralmente, a abundância de um elemento é expressa por sua quantidade média na crosta terrestre (Figura 9).^{25,47,49,57,65}

Como apresentado por Wang e colaboradores (2017)⁵⁷ em seu trabalho de revisão sobre a extração de metais Ln, a abundância de alguns Ln é ainda maior que a de muitos metais de transição conhecidos como o cobalto, chumbo e zinco, e até mesmo se aproxima à ocorrência do cobre na crosta terrestre. Entre outros lantanídeos, o metal cério é encontrado em minerais bastinasita e monazita, os quais são considerados como maiores fontes de cério que suprem a demanda mundial. O cério compreende por volta de 50% do total de terras raras presentes nesses minerais.^{25,57}

O cério possui número atômico ($Z=58$) e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^16s^25d^1$. Apresenta baixo potencial de ionização para remoção dos três primeiros elétrons, ou seja, baixa energia para retirar um elétron do átomo, consequentemente apresenta alta carga positiva em seu estado de oxidação mais estável Ce^{3+} . Mesmo que o estado trivalente seja o mais comum entre os elementos lantanídeos, existem alguns estados de oxidação que prevalecem quando o íon se encontra com sua subcamada f vazia (f^0), ou semipreenchida (f^7) ou totalmente preenchida (f^{14}).²⁵

O par iônico $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ é um exemplo de lantanídeos capazes de existir com número de oxidação (nox) diferente do Ln^{3+} . A forma trivalente do cério $[\text{Xe}]4f^1$ pode se oxidar para a sua forma tetravalente $[\text{Xe}]4f^0$, que também é estável em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre. O dióxido de cério (CeO_2), também chamado de céria, possui o metal cério em seu estado tetravalente e apresenta maior estabilidade entre os compostos de cério em virtude de sua estrutura do tipo fluorita, onde há a formação de uma rede cristalina pelo empacotamento CFC (Cúbica de Face Centrada) do cério e do oxigênio (Figura 13).^{25,48,49,65,66}

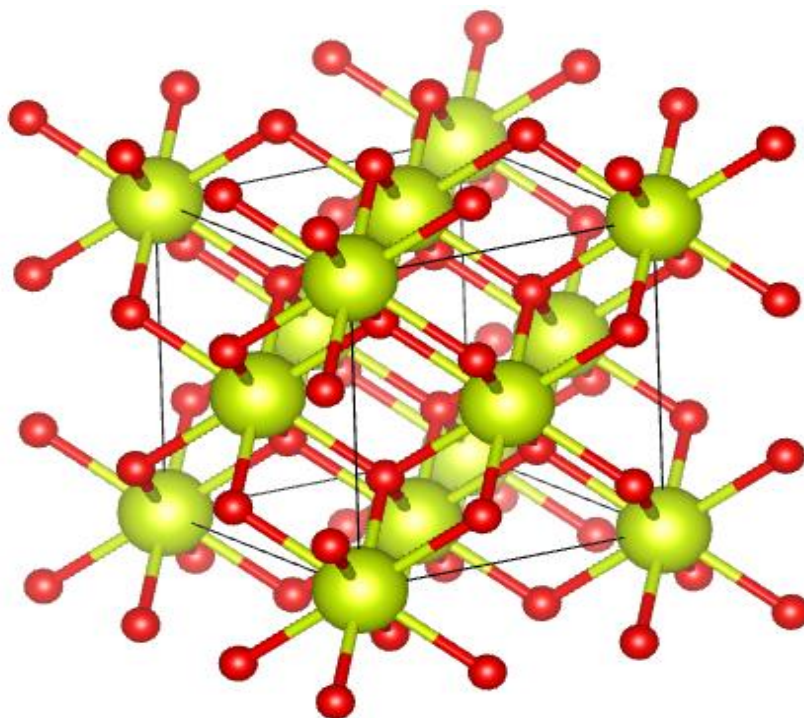


Figura 13. Estrutura do CeO_2 tipo fluorita, amarelo: cério, vermelho: oxigênio. Imagem obtida pelo software Vesta, Cif 9009008.⁶⁶

2.6.1. *Band-gap*

Diferentes estados de oxidação do íon cério interferem em sua capacidade de condução de elétrons, em consequência dos seus diferentes valores de *band-gap*. *Band-gap* é a região localizada entre níveis eletrônicos, com valor de energia equivalente à distância entre a banda de valência e a banda condutora de elétrons. Para que os elétrons localizados na banda de valência sejam promovidos à banda de condução, é necessário receber uma quantidade de energia suficiente para cada transição, gerando o par elétron/lacuna (e^-/h^+) como resultado da ativação energética, de acordo com o valor de *band-gap* específico para cada tipo de material. Dependendo da magnitude do *band-gap*, os materiais podem ser classificados como isolante, semicondutor ou condutor, como apresentado na Figura 14.⁶⁷

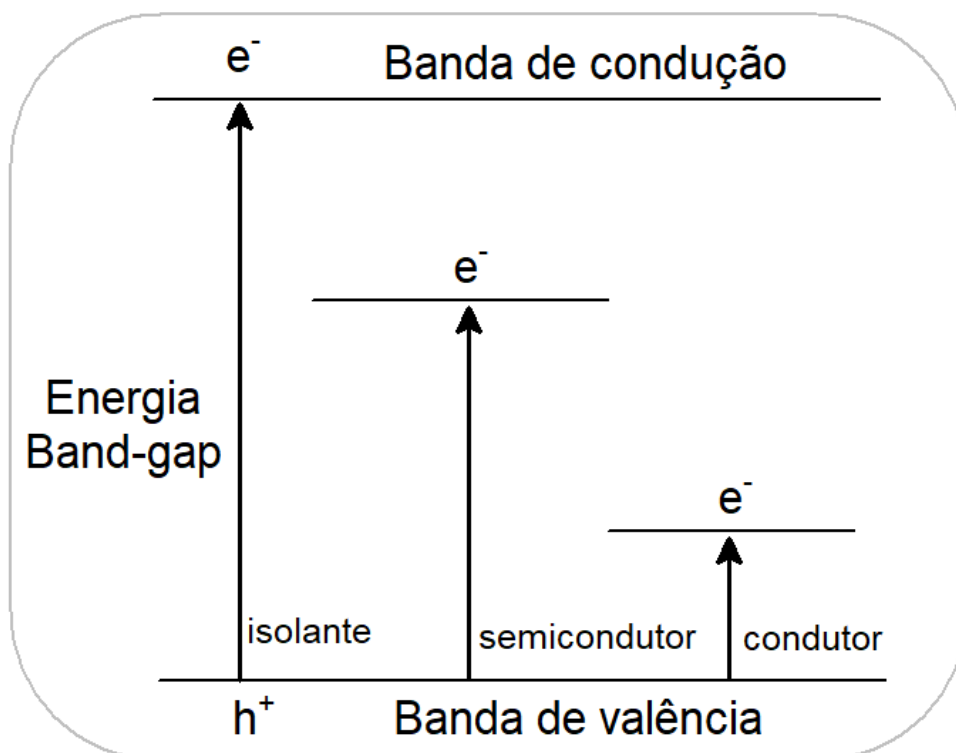


Figura 14. Esquema de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução em diferentes compostos. Imagem baseada em Martins (2007).²⁵

Apesar dos lantanídeos serem muito semelhantes entre si, no que diz respeito ao tamanho e estado de oxidação mais estável, eles apresentam valores de *band-gap* diferentes. Apresentam bandas de transferência de carga em seu espectro eletrônico apenas se a camada de valência *d* estiver vazia, não ocorre transições *d-d* como nos elementos de transição. É possível observar transições *f-f* e em alguns casos $nf-(n+1)d$.⁵⁶

O *band-gap* dos Ln^{3+} é definido pela separação da banda 4*f* e a banda de condução. Com o aumento do número atômico dentro da série lantanídea, o intervalo de *band-gap* aumenta de ~ 0,8 eV (Ce) para ~ 3,3 eV (Eu).¹⁰ O menor valor de *band-gap* do cério, dentro da série lantanídea, justifica o seu uso em aplicações que demandam transferência de elétrons.⁶⁸

O cério apresenta dois estados de oxidação: sua forma tetravalente $[\text{Xe}]4f^0$ e trivalente $[\text{Xe}]4f^1$. Quando o CeO_2 reduz para Ce_2O_3 ocorre liberação de oxigênio seguida pela transferência de elétrons para o orbital 4*f* do Ce. O processo redox causa desordem na estrutura cristalina do material criando defeitos que geralmente são vacâncias de oxigênio.⁶⁹

Essas vacâncias de oxigênio ocorrem durante a oxidação do CeO_2 a Ce_2O_3 , com liberação de espécies neutras de oxigênio, quando um íon de oxigênio (O^{2-}) deixa a rede cristalina do CeO_2 . Os dois elétrons remanescentes na estrutura ocupam um estado 4f vazio do Ce (Figura 15), reduzindo o valor do *band-gap*.⁶⁹ Essa redução do valor de energia do *band-gap* ocorre devido à proximidade dos níveis 4f dos Ce da banda de condução.⁶⁸

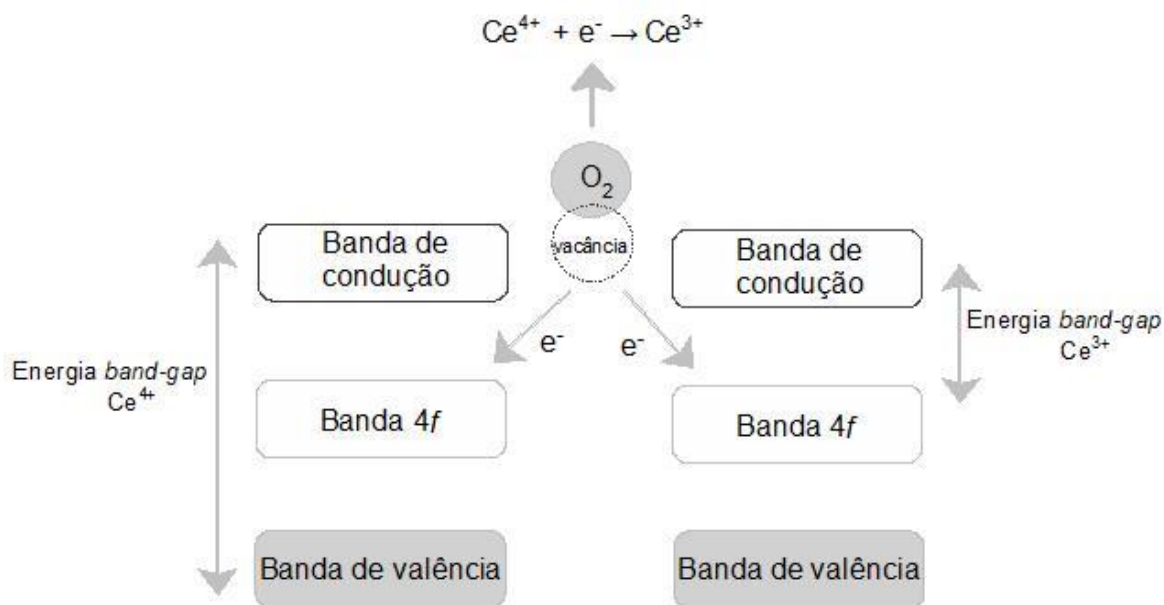


Figura 15. Processo de formação de vacâncias de O_2 na redução do CeO_2 para Ce_2O_3 . Imagem baseada em Younis (2016).⁶⁹

Materiais baseados no metal cério, em geral, são semicondutores com ampla faixa de valores de *band-gap*.^{24,69,70} Por exemplo, o CeO_2 apresenta valores de *band-gap* por volta de 3 eV.⁶⁹ A presença de íons Ce^{3+} em sua estrutura cristalina causa um deslocamento para absorções com menores valores de energia, o que está associado aos defeitos estruturais e presença de vacâncias de oxigênio, levando a valores de absorção por volta de 2,4 eV.^{14,24,69} Enquanto os MOFs que também são compostos pelo cério em seu estado trivalente, espera-se que apresente valores de *band-gap* inferiores aos obtidos pelos materiais composto pelo Ce^{4+} , porém as transições eletrônicas de um MOF também estão atreladas à sua estrutura e características dos seus ligantes.⁷¹

Embora cálculos teóricos afirmam que as lacunas de banda de MOFs são dominados pelas diferenças de energia entre os orbitais mais ocupados (HOMOs) e os mais baixos desocupados orbitais moleculares (LUMOs), um MOF, em geral, pode variar seus valores de *band-gap* entre 1,0 e 5,5 eV, pelo controle das características

do seu ligante, assim como pela escolha do metal.⁷¹ Dessa forma, a presença de Ce^{3+} no Ce-BTC causa um decréscimo no valor de *band-gap* em relação ao CeO_2 , facilitando a transferência de elétrons em processos eletroquímicos.

O *band-gap* possui informações sobre os orbitais moleculares de fronteira de um material cristalino, que é usada para mensurar a reatividade de um material em um sistema. Em aplicações eletrocatalíticas, que requer materiais condutores ou semicondutores, o valor do *band-gap* é uma característica que possibilita o controle das propriedades elétricas do material, já que seu valor é inversamente proporcional à atividade dos transportadores de carga.^{25,72}

2.6.2. Eletroquímica do Cério

Seguindo a linha da eletrocatalise, é importante considerar o comportamento do íon cério em meio aquoso, o qual gera o par redox ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) com potencial padrão de redução por volta de 1,5 V, podendo variar de acordo com o meio (eletrólito). O Ce^{4+} atua como um oxidante forte, enquanto o Ce^{3+} atua como redutor, de acordo com a variação do ambiente de coordenação.^{25,65,73-77}

Em consequência das características do metal cério, compostos baseados nesse íon têm sido utilizados em diferentes vertentes tecnológicas. Este íon está presente na composição de células a combustível, baterias recarregáveis, materiais luminescentes, catalisadores, entre outras.²⁵

Processos eletroquímicos redox envolvendo espécies de cério desempenham um papel importante na pesquisa científica e na aplicação industrial, como eletrossíntese, limpeza e descontaminação, tratamento ambiental, lavagem de gases, produção de energia e outros.⁶⁵ A aplicação em diversas vertentes tecnológicas se deve ao seu forte caráter oxidante no estado (IV), à sua faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre.^{25,65,75}

O comportamento eletrocatalítico do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ tem sido estudado por alguns pesquisadores em diferentes condições. Por exemplo, Maeda e colaboradores (1999)⁷⁴ analisaram o comportamento eletroquímico do cério usando eletrodo de diamante em diferentes eletrólitos suporte: H_2SO_4 , HNO_3 e HClO_4 . Comprovaram que o par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ apresenta potenciais de redução altamente positivos, entretanto o menor potencial foi obtido ao utilizar o eletrólito H_2SO_4 .^{73,74}

Liu e colaboradores (2004)⁷⁵ também investigaram as respostas eletroquímicas do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ na solução de H_2SO_4 . A partir das medidas de parâmetros cinéticos e de potenciais para oxidação anódica de Ce^{3+} e redução catódica de Ce^{4+} conclui-se que a concentração do eletrólito influencia o comportamento eletroquímico. Observou-se uma melhora da reversibilidade entre os íons com aumento da concentração do eletrólito H_2SO_4 de 0,5 para 2,0 mol L^{-1} .

Leung e colaboradores (2011)⁷⁷ também analisaram o comportamento do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e observaram que a reversibilidade da reação redox é dependente da temperatura do meio reacional, entre 273 e 343 K, e da concentração do eletrólito ácido metanossulfônico, de 0,1 a 5 mol dm^3 . Além de confirmar que a reação utilizando o eletrodo de platina é quase-reversível e limitada por difusão, sendo melhorada quando há aumento da temperatura e da concentração do eletrólito.

O cério tem sido muito utilizado para a produção de compósitos baseados em óxido ou MOF, incorporado a uma matriz carbonosa, com a finalidade de melhorar o seu desempenho catalítico. Materiais carbonosos como nanotubos de carbono, carvão ativado, carvão *black*, grafeno, óxidos de grafeno etc. tem desempenhado importante papel como suporte de processos catalíticos e eletrocatalíticos, como será visto a seguir.⁷⁸

2.7. Características dos compostos carbonosos

Entre os diversos compostos carbonosos, o grafeno, óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (rOG) são exemplos de matrizes carbonosas estudadas como suporte catalíticos e têm sido utilizados como alternativa promissora para a obtenção de compósitos com infinitas aplicações tecnológicas, devido às suas características que serão discutidas a seguir.¹⁹⁻²¹

O grafeno constitui-se de uma fina folha bidimensional (2D) com espessura de um átomo, composta por átomos de carbono sp^2 , conectados por ligações sigma e distribuídos em uma estrutura com formato hexagonal, como apresentado na Figura 16. Cada átomo de carbono da rede possui um orbital π que contribui para a nuvem de elétrons deslocalizada sobre toda a molécula.^{20,21}

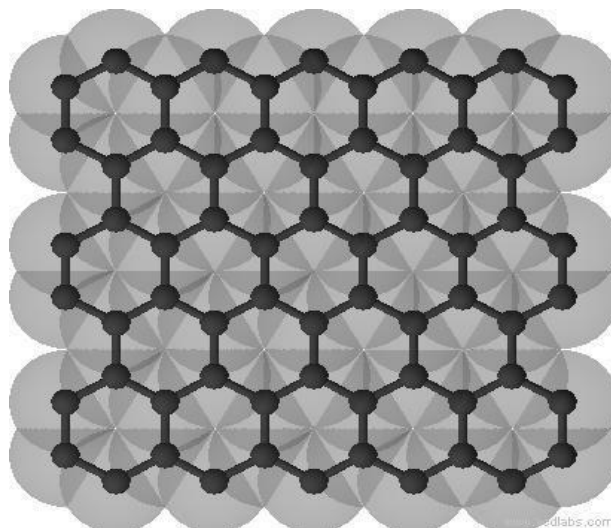


Figura 16. Representação esquemática de uma folha 2D de grafeno com a representação da nuvem de elétrons deslocalizada. Imagem baseada em Smith et al. (2019).²¹

Técnicas como esfoliação mecânica ou química, crescimento epitaxial e deposição química de vapor têm sido utilizadas para a produção de grafeno a partir da grafite.⁷⁹ Geralmente, obtém-se um material com área superficial suficiente para a dispersão de íons e partículas, porém a distância entre as folhas empilhadas de grafeno limita a difusão de algumas moléculas. Uma das soluções utilizadas por pesquisadores é a adição de partículas na síntese do grafeno para aumentar a distância entre as camadas. Esse processo aumenta a área superficial do grafeno, tornando o material próximo ao considerado material poroso.^{79,80}

O grafeno apresenta características como alta resistência mecânica, química e térmica, boa condutividade elétrica, entre outras habilidades que o torna um material adequado para a produção de eletrodos. Porém, o grafeno puro em solução gera grande aglomeração de suas partículas, em virtude das interações de van der Waals presentes entre as camadas empilhadas que compõe sua estrutura.^{21,79}

A hidrofobicidade do grafeno é resolvida pela introdução de grupos oxigenados em sua estrutura para obter o óxido de grafeno (OG). Derivado do grafeno, o OG também tem sido uma alternativa promissora para a obtenção de compósitos com alta área superficial.¹⁹ O OG possui uma estrutura de carbono hexagonal similar ao grafeno, porém, o que o difere é a presença de grupos funcionais oxigenados como hidroxila ($-OH$), alcoxi ($C-O-C$), carbonil ($C=O$), ácido carboxílico ($-COOH$) e outros, em seu plano basal e extremidades das folhas (Figura 17).^{21,81}

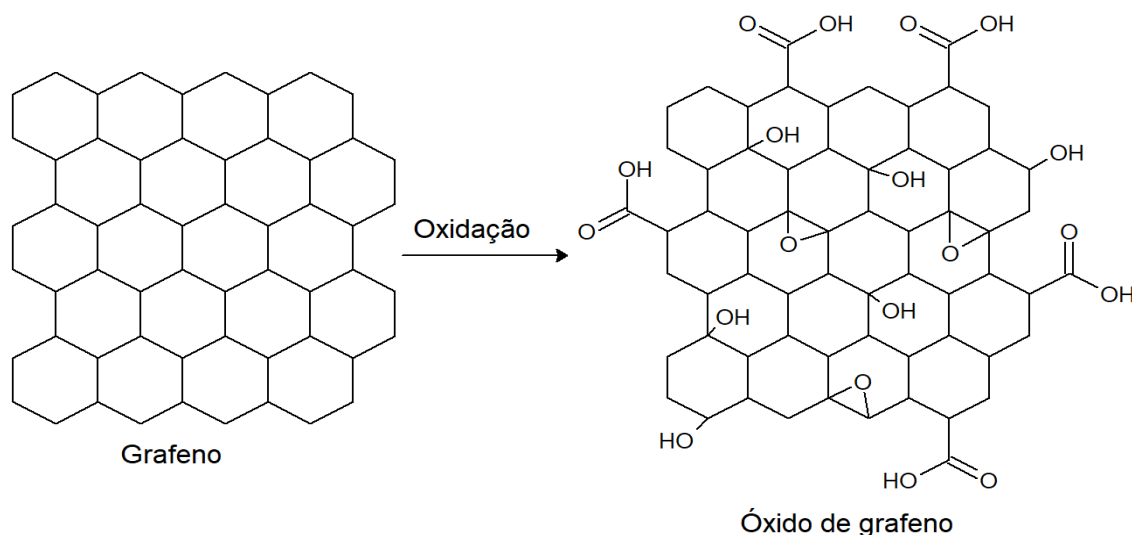


Figura 17. Representação esquemática de estruturas de uma camada simples de grafeno e óxido de grafeno com grupos hidrofílicos. Imagem baseada em Smith et al. (2019).²¹

A síntese do OG pode ser realizada por *bottom-up*, a partir de moléculas simples de carbono, ou *top-down*, a partir do grafeno. Consiste na ação de agentes oxidantes fortes, onde íons são intercalados na estrutura carbonosa, ampliando o espaço interplanar. No geral, OG é sintetizado por métodos que envolvem a oxidação da grafite. O método de Brodie e Staudenmaier utilizam HNO_3 e KClO_3 , enquanto o método Hummers utiliza H_2SO_4 e KMnO_4 .^{20,21,79,82}

O comportamento de moléculas em uma superfície depende de interações molécula-substrato e de interações intermoleculares. Portanto, a presença dos diferentes grupos funcionais oxigenados na superfície do OG o torna hidrofílico, permite que haja maior interação com solventes polares, além de fornecer diferentes locais para posterior funcionalização química, visando o aumento da área interfacial do material carbonoso, que permite o fluxo adequado de reagentes.¹⁹ Assim, resultando em um bom candidato a suporte catalítico.⁷⁸

Por outro lado, a presença dos grupos oxigenados pode reduzir a condutividade elétrica do material em relação ao grafeno. Portanto, a redução do OG a rOG é uma alternativa utilizada para melhorar as propriedades elétricas de uma matriz carbonosa para aplicações eletroquímicas. O rOG é obtido a partir de uma redução térmica ou química do OG, com perda de muitos grupos oxigenados, melhorando suas características de condutividade elétrica e mantendo as vantagens de OG.^{19-21,83} A presença do rOG em um eletrodo permite maior adsorção de íons reativos em sua superfície e torna o processo de transferência de elétrons mais efetivo.⁸¹

Muitos trabalhos têm utilizado derivados do grafeno como matriz para dar suporte e melhorar sua capacidade catalítica, como por exemplo, na produção de compósitos à base de MOFs. Os MOFs apresentam poros em sua estrutura, que podem limitar o transporte de carga local em um eletrodo, e a incorporação dos derivados do grafeno eliminará essa deficiência, melhorando a capacidade eletrocatalítica do compósito. Trabalhos sobre utilização de compósitos oriundos de MOFs suportados por grafenos para diversos fins têm sido desenvolvidos, com visível ascensão a partir de 2010, como visto no histograma criado através da busca pelas palavras MOF e grafeno (Figura 18).⁴⁶

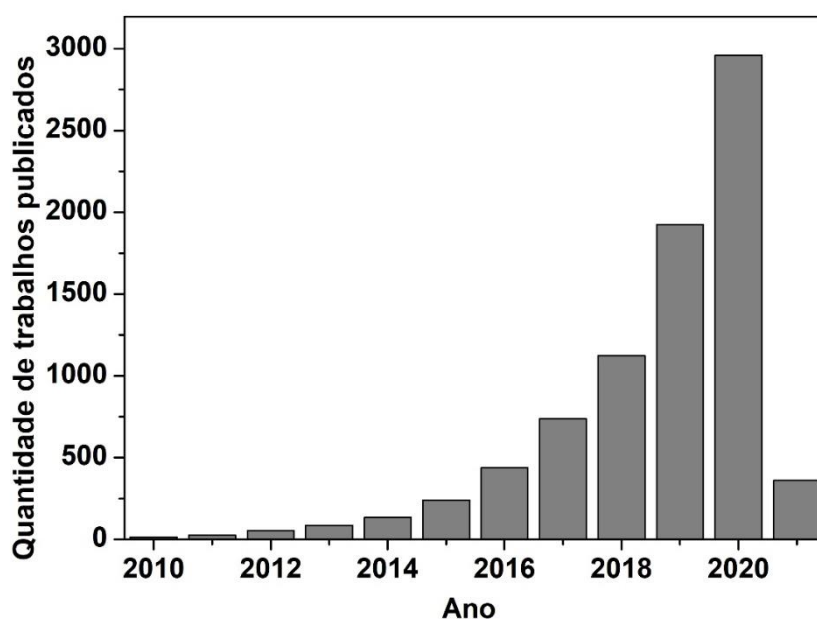


Figura 18. Trabalhos relacionados a MOF e grafeno publicados de 2010 a 2021. Figura elaborada a partir de dados disponíveis em <<https://www.sciencedirect.com/>>, acesso em novembro de 2020.⁴⁶

2.8. Compósitos

A produção de compósitos tem sido foco de muitas pesquisas em decorrência da variedade de elaboração, consequentemente diversas características e aplicações. Compósitos são materiais que apresentam uma combinação sinérgica de propriedades oriundas dos componentes que o integra, ou até mesmo a intensificação de uma determinada característica significativa para alguma aplicação ou outra finalidade desejada.⁸⁴⁻⁸⁸

Na literatura existem trabalhos que utilizam diferentes compósitos suportados em matriz carbonosa com finalidade eletrocatalítica. Entre eles, alguns são baseados em MOFs de cério (Ce-MOF) e óxidos de cério na presença de grafeno, ou óxido de grafeno, ou carbono vulcan etc. A possibilidade do Ce-MOF e do CeO_2 serem obtidos por diferentes rotas sintéticas e precursores (ligantes e metais), confere diversidade estrutural, morfológica e composicional aos compósitos produzidos. E a introdução de uma matriz carbonosa nos poros desses materiais beneficia o seu desempenho catalítico (Figura 19).^{1,21,84-95}

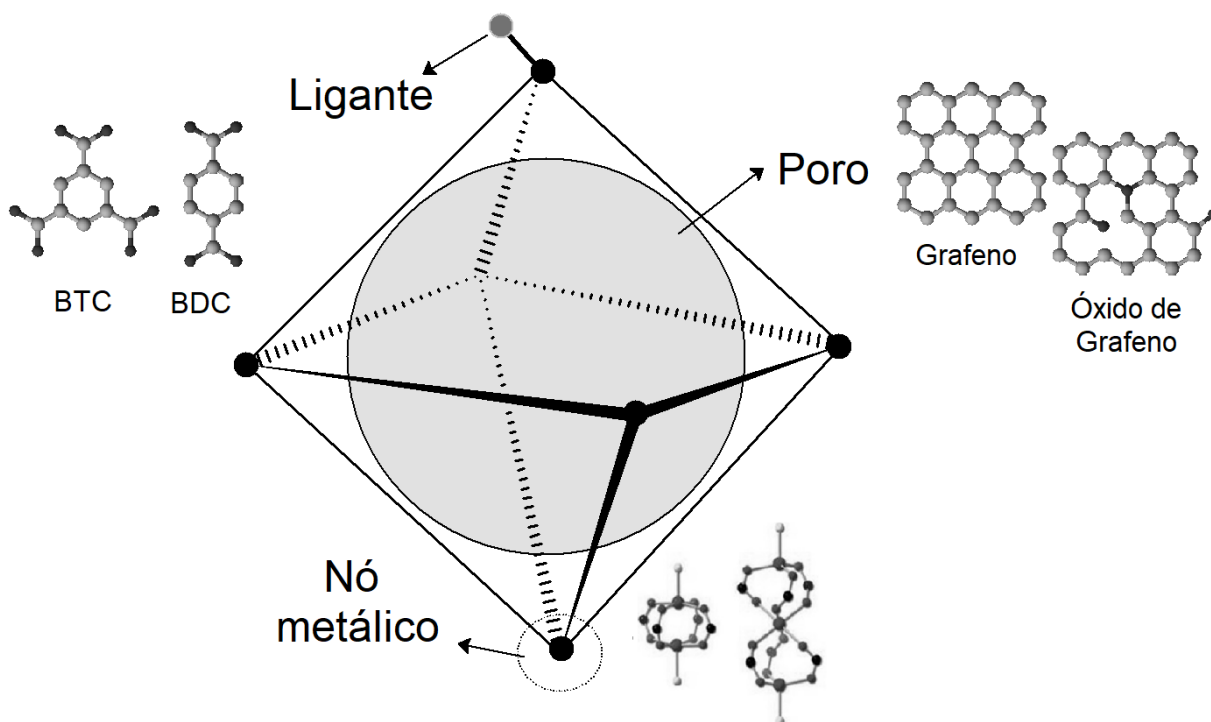


Figura 19. Representação esquemática da estrutura de um compósito genérico formado por metais, ligantes orgânicos e matriz carbonosa. Figura baseada em Jiao et al. (2019).⁹⁵

Além dos benefícios eletrocatalíticos oriundos da matriz carbonosa, os Ce-MOFs apresentam características gerais dos MOFs que são essenciais para a aplicação em catálise: grande área superficial, estrutura bem definida com poros, estabilidade química e térmica. A presença do íon cério como centro metálico também favorece a aplicação desse composto em processos catalíticos em virtude do comportamento do par redox gerado pelo íon cério e pelas características químicas particulares do íon.²⁹

Alguns trabalhos foram desenvolvidos a partir da produção do Ce-MOF para aplicações catalíticas e obtiveram bons resultados. Como Peng e colaboradores (2019)¹³ que produziram um Ce-MOF coordenado pelo ligante BTC para atuar como

agente oxidante do etilbenzeno. Apresentou eficiência catalítica de 84,99% na conversão do etilbenzeno em acetofenona, além de produzir pequena quantidade de benzaldeído e ácido benzóico. Apresentou estabilidade química por permitir o reuso por quatro ciclos posteriormente.

O mesmo MOF também foi produzido por Zhang e colaboradores (2018)¹⁴ que apresentou excelente atividade catalítica para a reação de oxidação do monóxido de carbono. Em decorrência da presença de poros e da grande área superficial do composto sintetizado, grande quantidade de sítios ativos e vacâncias de oxigênio na estrutura do MOF favoreceu a oxidação do CO.

O MOF de cério juntamente com o óxido de grafeno (MOF-OG) formam um compósito que pode ser usado em múltiplas aplicações. A presença do OG em MOFs amplia a área superficial, melhora a estabilidade térmica e as propriedades de adsorção do material. A alta densidade atômica do OG fornece uma força de dispersão no compósito, assim como a presença de grupos funcionais na superfície do OG favorece a adsorção de pequenas moléculas polares sobre a superfície do compósito.⁹⁴

Os MOF-OG também são aplicados em reações catalíticas, como visto no trabalho realizado por Jahan e colaboradores (2013)¹, em que o compósito apresenta tripla função eletrocatalítica: reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e reação de redução de oxigênio (RRO). As propriedades eletrocatalíticas e a estabilidade do compósito são consequência da interação sinérgica que existe entre OG e o MOF. Em função da estrutura porosa do MOF que abriga o OG em toda a sua área superficial, ocorre o favorecimento do transporte de carga dentro do material, disponibilidade dos sítios catalíticos e aumento da sua resistência térmica e química.

Outra alternativa que tem sido trabalhada é obtenção do CeO₂ derivado do Ce-MOF, o qual tem mostrado boa performance como supercapacitor com alta capacitância específica e boa estabilidade de ciclagem.²² O CeO₂ derivado do MOF também foi utilizado para catálise do monóxido de carbono, que além de apresentar as vacâncias de oxigênio, mantém a morfologia do MOF precursor que favorece o aumento da área superficial, presença de poros e sítios ativos.¹⁵

Também foi comprovado que os óxidos derivados do MOF apresentam boa performance catalítica para oxidação de compostos orgânicos como o tolueno⁹⁶ e o-xileno,⁹⁷ quando comparados aos óxidos comerciais e óxidos obtidos por precipitação

(outro método utilizado para obtenção de óxidos). Esse comportamento é atribuído às propriedades físico-químicas melhoradas provenientes das propriedades dos MOFs, como estrutura, fase cristalina, morfologia, espécies ativas e capacidade de armazenamento de oxigênio.^{96,97}

Assim como os MOFs e seus derivados, o CeO_2 é foco de pesquisas voltadas para catálise devido à sua estrutura cristalina com vacâncias que o torna capaz de armazenar oxigênio. Entre suas diversas aplicações, o dióxido de cério atua como eletrocatalisador, no transporte de elétrons entre eletrodos, fornece oxigênio para o meio e prolonga o tempo de uso do eletrodo de platina, por evitar o envenenamento do eletrodo por dióxido de carbono, pois o CeO_2 oxida o monóxido a dióxido de carbono.^{24,25,88-90,98}

A combinação das propriedades do dióxido de cério e OG gera atraentes compósitos, especialmente em processos eletroquímicos. A presença do OG aumenta a condutividade elétrica do compósito, evita a agregação de partículas, tornando-as mais acessíveis para as reações redox e ajuda a obter uma capacitância específica mais alta devido aos bons efeitos sinérgicos entre as partículas.^{84,85}

O compósito CeO_2 -OG é satisfatoriamente aplicado como eletrocatalisador em reação de oxidação e redução de oxigênio e de oxidação de hidrogênio. A atividade catalítica é melhorada devido à combinação do efeito das vacâncias de oxigênio do CeO_2 e alternância entre os estados de oxidação III e IV, consequência da sua estrutura tipo fluorita, somada à boa condutividade eletrônica do OG.^{86,87}

O CeO_2 -OG também foi usado na degradação fotocatalítica de corantes. A presença de OG aumenta o desempenho da adsorção do corante, além de promover a transferência de carga entre o OG e o CeO_2 , gerando um bom contato elétrico e suporte para a estrutura do compósito formado. A atividade fotocatalítica do compósito é melhorada, o que é atribuído à extensão da faixa de absorção óptica pela presença do OG.^{91,92} O CeO_2 -OG também atua na desidrogenação do etilbenzeno e seu desempenho catalítico é atribuído à alta área superficial específica oferecida pela estrutura de suas nanopartículas constantemente dispersas na matriz carbonosa.⁹³

2.9. Conceitos sobre eletrocatalise

A eletrocatalise, como parte da eletroquímica, está presente em diversos processos industriais de alta tecnologia voltados para a síntese de materiais, produção de energia, proteção ambiental, entre outros.⁹⁹

Fenômenos eletrocatalíticos ocorrem quando a cinética de uma reação eletroquímica, sobre um mesmo potencial, sofre interferência devido à natureza do material que compõe o eletrodo, tendo sua velocidade alterada. A eletrocatalise pode ser definida também como uma catálise heterogênea de reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito e onde o eletrodo, que geralmente não se modifica durante a ocorrência da reação, desempenha tanto o papel de doador-receptor de elétrons quanto de provedor de sítios catalíticos para adsorção de espécies participantes da reação redox.⁹⁹⁻¹⁰¹

Características como o número de sítios ativos, defeitos e vacâncias estruturais, condutividade elétrica, concentração de portadores de carga e barreira de energia de reação determinam o comportamento eletrocatalítico de uma reação. Estas características estão relacionadas diretamente com as propriedades superficiais, químicas e estruturais do composto estudado. Esses fatores, juntamente com o controle do potencial do eletrodo, definem a velocidade e o caminho da reação.^{100,101}

O aumento da velocidade das reações eletroquímicas na superfície dos materiais dos eletrodos, normalmente, ocorre em consequência da presença de eletrocatalisadores à base de metais altamente ativos, como os metais do grupo da platina: Pt, Pd, Ir e Ru. Em decorrência de seus baixos sobrepotenciais necessários para promover a reação, esses metais são aplicados na eletrocatalise. Mas devido ao seu alto custo, existe uma ascendente busca por novos catalisadores de alto desempenho e que sejam viáveis.^{102,103}

Além de catalisadores compostos por nanopartículas e átomos simples, materiais com diferentes dimensões, morfologias e tamanho têm sido bastante investigados como eletrocatalisadores recentemente, pois revelam vantagens estruturais e propriedades de superfície superiores aos eletrocatalisadores convencionais, interferindo positivamente na atividade catalítica, na estabilidade e durabilidade dos eletrodos.⁹⁹

Entre os materiais alternativos aos convencionais, os MOFs têm sido utilizados em aplicações eletroquímicas por serem materiais formados pela vasta possibilidade

de combinação de centros metálicos e ligantes, por apresentarem variedade estrutural, grande área superficial e sítios ativos altamente acessíveis.¹⁰⁴

Uma das grandes vantagens dos MOFs em eletrocatalise é a possibilidade de introduzir sítios catalíticos em uma mesma estrutura pela incorporação de íons metálicos e/ou ligantes funcionalizados, além da possibilidade de introduzir partículas em seus poros que melhoram a condutividade elétrica do material final.^{95,102-104} Essas estratégias utilizadas na construção dos MOFs visam sua otimização em catálise.⁹⁵

Além dos eletrocatalisadores, existem os supercapacitores que também têm sido muito estudados por pesquisadores devido à suas possíveis aplicações em tecnologias como dispositivos portáteis, telefones celulares e veículos elétricos híbridos. Também conhecidos como capacitores eletroquímicos, são dispositivos que armazenam energia elétrica quando submetidos a uma tensão, devido à formação da dupla camada elétrica na interface entre a superfície do eletrodo e o eletrólito.^{84,85,105}

Os supercapacitores atraem considerável atenção em função da sua capacidade de armazenamento de alta densidade de carga e longo ciclo de vida.^{84,106} Entre os supercapacitores, existe o grupo dos pseudocapacitores que são representados pelos óxidos metálicos com vários estados de oxidação e por polímeros condutores, os quais permitem a reações redox entre o eletrólito e a espécies eletroativas na superfície do eletrodo.^{80,84,85,105,106}

Entre os diversos MOFs, o Ce-BTC, composto pelo íon cério no estado de oxidação III e o CeO₂, composto pelo íon cério no estado de oxidação IV, são ambos estudados no presente trabalho. E para compreender melhor o comportamento eletroquímico dos compostos formados por esses íons, é importante analisar as características do par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺. São reações caracterizadas por terem muitas etapas de transferência de carga, distintos valores de seus coeficientes de transferência de carga anódica e catódica, além de apresentarem parâmetros termodinâmicos e cinéticos alterado pela configuração e reorganização dos seus ligantes, devido ao tamanho da sua esfera de coordenação.^{65,107}

O diagrama de *Pourbaix* (Figura 20a) relaciona potencial, pH do meio reacional e as possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico para o íon cério. O diagrama auxilia na escolha do meio reacional a ser utilizado e a janela de potencial ideal para observar o comportamento das espécies do par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺.⁶⁵

Maeda e colaboradores (1999)⁷⁴ comprovaram que o par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ apresenta potenciais de redução altamente positivos. E ao comparar o seu

comportamento em diferentes meios ácidos, o par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ apresenta o menor potencial em ácido sulfúrico em relação aos ácidos nítrico e clorídrico, devido à formação de complexos estáveis por ambos os estados de oxidação de acordo com a concentração da solução ácida (Figura 20b).^{65,74}

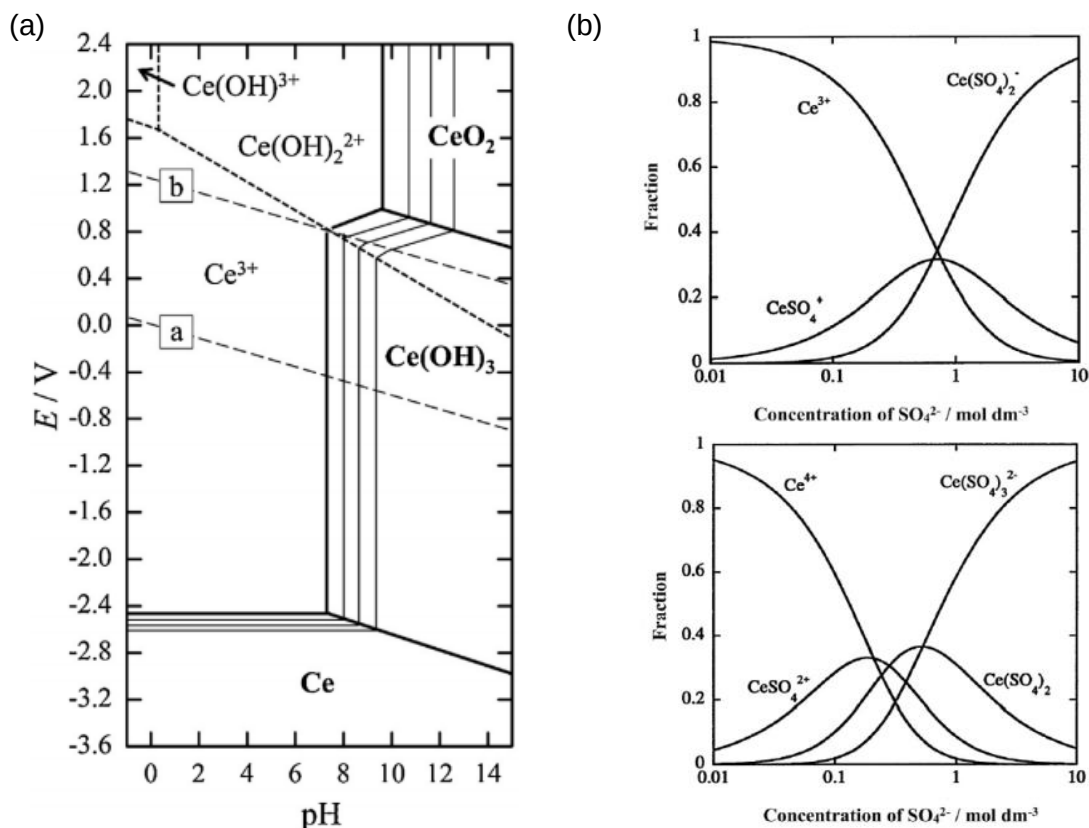


Figura 20. (a) Diagrama de Pourbaix para o íon cério em diferentes pH; (b) complexos formados pelos íons cério em solução de ácido sulfúrico.⁶⁵

2.10. Técnicas de análise eletroquímica

A Voltametria Cíclica (VC) é um método de análise eletroquímica que expressa uma visão global dos processos resultantes de reações redox. Obtém-se informações sobre a cinética e reversibilidade de reações heterogêneas de transferência de elétrons, possíveis reações paralelas, carga envolvida no processo, assim como para estudos mecanísticos. O resultado é obtido por efeito da polarização eletroquímica entre dois valores de potenciais, E_i (potencial inicial) e E_f (potencial final), a uma velocidade constante (v).^{108,109}

A resposta do teste de VC, como apresentado na Figura 19, é dada por uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E), onde a corrente é

resultante da soma da corrente faradáica e da corrente capacitiva. A corrente faradáica corresponde à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e é proporcional à concentração do analito/sítios ativos. A corrente capacitiva é responsável por carregar a dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução.^{108,109}

O potencial aplicado durante o teste de VC pode ser direcionado para regiões positivas ou negativas, ocorrendo oxidação e/ou redução das espécies eletroativas. Quando há variação de potencial para regiões mais negativas ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente catódica, quando o potencial é direcionado para o sentido inverso, os produtos gerados anteriormente serão oxidados, gerando o pico de corrente anódica (Figura 21).^{108,109}

O resultado é expresso pelo perfil do voltamograma e depende do mecanismo de reação redox que as espécies eletroativas sofrem na superfície do eletrodo. Para que uma reação seja considerada reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. A reação ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface e gera uma corrente de pico que varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Além disso, a razão da corrente de pico anódico e catódico deve ser igual ou próximo a unidade, independentemente da velocidade de varredura. Este cálculo é feito a partir da área eletroativa do voltamograma.¹⁰⁸

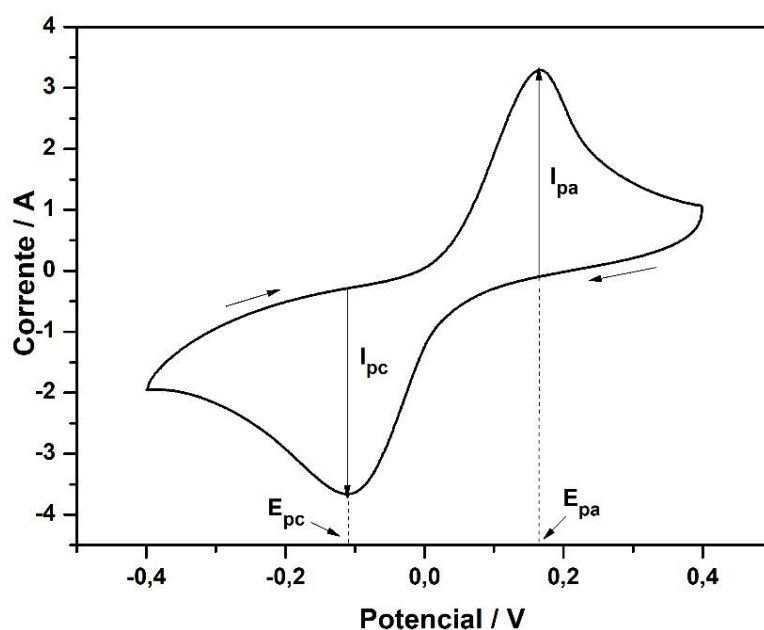


Figura 21. Perfil gráfico de resultados obtidos pela técnica de Voltametria Cíclica.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece informações sobre características elétricas da interface eletrodo/solução em um intervalo de frequência. Estas são informações sobre a capacitância e a resistência do material à reação redox, o que depende de fatores relacionados à velocidade de transferência de elétrons, capacitância interfacial e transporte de massa.^{110,111}

Entre as respostas obtidas pela EIE, o Diagrama de Impedância no plano complexo (Diagrama de Nyquist), apresentado na Figura 22, apresenta a variação da frequência do sistema eletrodo/eletrólito através de um gráfico com componente imaginário (Z'') versus o componente real (Z') da impedância.

A representação da interface eletrodo/solução eletrificada simples é feita pela combinação em paralelo de um resistor e um capacitor em um modelo de circuito equivalente, como representado na Figura 22. O circuito equivalente está associado ao perfil do diagrama de impedância no plano complexo, onde é possível obter as seguintes informações: em altas frequências é possível obter informações sobre a resistência do eletrólito (R_e), em frequências intermediárias sobre a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (R_{tc}) e em baixas frequências sobre processos difusionais e capacitivo (C_{dc}).

Além dos elementos já citados, o circuito de Randles (Figura 22) é composto pela impedância de Warburg (Z_w). Este circuito descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Entretanto, para eletrodos porosos, a análise é complexa e a interpretação física da capacitância não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante inserido no circuito equivalente.¹¹⁰⁻¹¹²

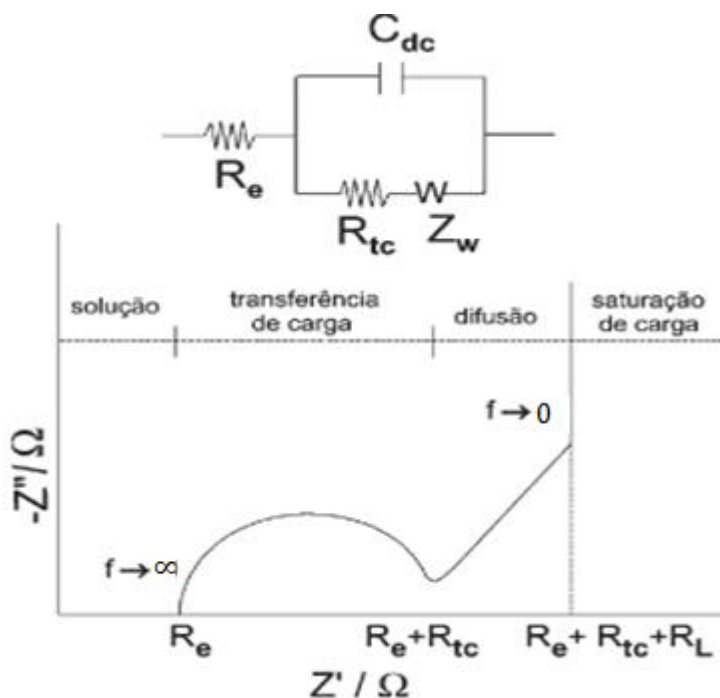


Figura 22. Perfil gráfico obtido pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e o circuito representativo do processo.¹¹⁰

Entre as reações eletroquímicas viabilizadas pelo uso de eletrocatalisadores, existem as reações de desprendimento de oxigênio (RDO), reações de desprendimento de hidrogênio (RDH), entre outras. As atividades catalíticas dessas reações podem ser avaliadas através de curvas de polarização e representadas pela equação de Tafel, que é uma das simplificações possíveis da Equação Geral de Butler-Volmer.¹¹³

A equação de Butler-Volmer fornece a corrente resultante da imposição de uma diferença de potencial (em relação ao potencial de equilíbrio) a um sistema constituído por única reação de oxirredução reversível, considerando que a etapa determinante da reação é a etapa de transferência de carga. A equação de Butler-Volmer é composta pelo sobrepotencial aplicado ($\eta = E - E_{\text{equilíbrio}}$), densidade de corrente resultante (i), densidade de corrente de troca (i_0), coeficiente de transporte (α), constante de Faraday (F), número de elétrons que participa da reação (z), como representado na (Eq. 1).¹¹³

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) - \exp \left[\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Eq. 1}$$

Considerando que a polarização é feita pela aplicação de potenciais com valores altos o suficiente para que o sobrepotencial (η) seja numericamente maior que

$RT/\alpha F$ (aproximadamente 30 mV), a densidade de corrente catódica ou anódica (i_c para η negativo; i_a para η positivo) toma a forma simplificada e pode ser representada pela equação de Tafel (Eq. 2):

$$i_{c/a} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

A Eq. 2 pode ser simplificada a uma equação linear (Eq. 3), composta por: sobrepotencial (η), densidade de corrente (J), valor da inclinação de Tafel (b') e valor da corrente de troca (a):

$$\eta = a + b' \log|J| \quad \text{Eq. 3}$$

Portanto, a análise de todos esses parâmetros é importante para avaliar o comportamento de eletrocatalisadores em reações eletroquímicas.

2.11. Técnicas de caracterização físico-química

2.11.1. Difração de raios X

A técnica de Difração de raios X é utilizada para caracterização de estruturas cristalinas. Se baseia na interação de fótons de raios X com o material em análise e difração pelos átomos seguindo o padrão do arranjo cristalino do sólido. É possível determinar valores de distâncias interatômicas, comprimentos de ligação e planos cristalinos.^{114,115}

Quando os raios X atingem a matéria, ocorrem interações que levam a diferentes efeitos de absorção e dispersão. Uma dispersão elástica, sem perda de energia e de fase bem definida entre a onda incidente e a onda dispersa, ocorre entre os fótons e os elétrons que circundam os núcleos atômicos da amostra. Como consequência, os fótons de raios X que se espalham em todas as direções, resulta em radiação dispersa construtiva ou destrutiva, devido à natureza periódica de uma estrutura cristalina, levando a fenômenos de difração característicos que podem ser estudados para investigar a estrutura cristalina dos materiais.¹¹⁴⁻¹¹⁶

Quando as ondas raios X incidem sobre um conjunto de planos cristalinos e posteriormente esse feixe é refletido por dois planos subsequentes, ocorre o fenômeno da difração. O sinal da interferência construtiva ou destrutiva em função da distância entre os planos cristalinos (d), o comprimento de onda (λ) e o ângulo de

incidência (θ) dos raios difratados são captados pelo detector. Essas variáveis se relacionam de acordo com a lei de Bragg e são apresentadas em um difratogramas de raios X.^{114,116}

No caso particular de um cristal, com átomos periodicamente espaçados, a intensidade de dispersão é significativa apenas em algumas direções bem definidas que cumprem a lei de Bragg:¹¹⁵

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad \text{Eq. 4}$$

onde λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é a distância entre planos cristalográficos sucessivos de uma dada família de planos paralelos definidos pelos índices de Miller (hkl) e θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano cristalográfico, que é igual à metade do ângulo de espalhamento 2θ .¹¹⁵

Conhecendo os valores do comprimento de onda, é possível definir os espaçamentos interplanares, os planos que causam difração e o tamanho médio das partículas. Então, considerando uma direção hkl , o método convencional de calcular o tamanho médio de cristalito (D_{hkl}) é aplicando a equação de Scherrer (Eq. 5):¹¹⁷

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad \text{Eq. 5}$$

onde hkl são os índices de Miller, D : tamanho médio de cristalito, K : constante de proporcionalidade (0,9 para partículas esféricas), λ : comprimento de onda, β : largura do pico a meia altura e θ : ângulo de difração de Bragg.¹¹⁷

A técnica de DRX é crucial para determinar estruturas atômicas ou moleculares de todos os tipos de materiais, um pré-requisito para a compreensão de suas propriedades. E a partir daí, determinar dimensões de células unitárias, definir cristalinidade, composição química, pureza e tamanhos de cristais.¹¹⁵

2.11.2. Espectroscopia no Infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho é uma técnica analítica utilizada em estudos de moléculas que apresentam ligações covalentes e que absorvem frequências de radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético.^{118,119}

A técnica de absorção no infravermelho é um processo quantizado que ocorre quando moléculas absorvem radiação, que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão e são excitadas para atingir um estado de maior

energia. A energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na molécula.^{118,119}

As ligações químicas de uma molécula possuem frequências de vibração específicas, dentro da faixa entre o visível e o micro-ondas, sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de 4000-400 cm^{-1} . Quando a ligação química, com variações nas distâncias ou ângulos de ligação, produz variação do momento de dipolo elétrico, ocorre a absorção da radiação no infravermelho, produzindo o que chamamos de espectro.^{118,119}

O espectro no infravermelho é obtido através do instrumento denominado Espectrômetro de Infravermelho, ou apenas Espectrofotômetro, que pode ser de dois tipos: instrumento dispersivo ou de Transformada de Fourier (FT-IR, *Fourier Transform Infrared*). O espectro é como uma impressão digital da molécula, onde espectros de duas moléculas de estruturas diferentes nunca serão exatamente idênticos.^{118,119}

A técnica é utilizada para identificar compostos ou investigar a composição de uma amostra a partir de seus padrões de absorção, os quais geram espectros com diferentes aspectos. Através dos movimentos vibracionais das ligações é possível identificar a coordenação de ligantes ao metal e o modo de coordenação preferível. Também é utilizada para detectar a presença de impurezas em uma amostra e definir a eficiência de um processo de síntese.

2.11.3. Termogravimetria

Técnicas termoanalíticas, no geral, descrevem o comportamento das propriedades térmicas de materiais. Se resume a um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância é medida e expressa de forma direta ou indiretamente em função da temperatura e do tempo.^{120,121}

Entre as técnicas termoanalíticas mais utilizada, existe a termogravimetria (TG) que relaciona variações de massa da substância analisada em função do tempo e da temperatura sob uma atmosfera controlada. Os experimentos são efetuados através de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. Os resultados da análise são representados por curvas TG (perda de massa/% vs. temperatura/ $^{\circ}\text{C}$) com informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado.

Tais resultados dependem tanto de fatores relacionados à amostra quanto de fatores instrumentais.^{120,122}

A DTG é a primeira deriva da TG, a qual se apresenta graficamente como picos com áreas proporcionais à perda de massa de cada evento ocorrido na análise. Ela é importante para obter a razão da variação de massa em determinada temperatura, além de obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final de cada evento da reação com maior exatidão.^{120,122}

As análises térmicas são técnicas analíticas importantes para estudos de parâmetros termodinâmicos e cinéticos na pesquisa básica, para a caracterização de materiais, rápida determinação da pureza e estabilidade de substâncias, além de colaborar com outras técnicas para a definição estrutural e composicional de um novo composto sintetizado.¹²¹

2.11.4. Análise de área superficial BET

Um dos procedimentos utilizados para medir a área superficial de partículas sólidas geralmente é feito através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. A área superficial específica de um sólido é expressa como área superficial por unidade de massa de sólido ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$).^{123,124}

O método BET de análise de área superficial se baseia na determinação do volume de gás inerte (nitrogênio) adsorvido fisicamente na superfície da amostra. O método BET é considerado uma extensão à teoria de Langmuir para explicar a formação de multicamadas em sólidos.¹²³ Foi desenvolvido com o objetivo de relacionar, através de equações provenientes do processo BET, valores de volume de gás adsorvido com área específica de um sólido.¹²⁴

A análise é realizada com o controle da pressão de nitrogênio (p_0) inserido ao recipiente da amostra. Variações de pressão (p) são monitorados e quando a pressão de saturação é alcançada (não ocorre mais adsorção física) a amostra é aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material. Os resultados são apresentados na forma da isoterma, que relaciona o volume de gás adsorvido v em função da pressão relativa p/p_0 .^{123,124}

As isotermas são classificadas como tipo I, tipo II, até tipo VI de acordo com o padrão apresentado, o qual se relaciona com a quantidade e distribuição de poros e área superficial. Estes parâmetros são muito importantes para o estudo da estrutura

do material quando a área superficial e a presença de poros influenciam na finalidade do material produzido.^{123,124}

2.11.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

Assim como em outras técnicas fundamentadas no uso de microscópios, a principal função das técnicas de Microscopia eletrônica é tornar visível ao olho humano aquilo que é muito pequeno. As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) utilizam um feixe de elétrons como fonte de “iluminação” sobre uma amostra a ser observada e produzindo diversas interações passíveis de serem coletadas.^{125,126}

O princípio do MEV consiste em focar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro na superfície da amostra ocorrendo interações do tipo emissão de elétrons primários, secundários e retroespalhados. O sinal é transmitido para uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são escaneados através da amostra repetidamente em um padrão de varredura, coletados, amplificados, e usados para criar uma imagem correspondente de forma digitalizada.^{125,126}

Já a técnica de MET, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra, em campo claro ou escuro (diferentes tonalidades), ou ainda de difração de elétrons, dependendo do modo de operação do equipamento.^{125,126}

As técnicas de Microscopia Eletrônica são técnicas capazes de fornecer rapidamente informações sobre as características microestruturais, morfologia, dispersão de partículas, homogeneidade, identificação de elementos químicos e funcionalização superficial de uma amostra sólida.^{125,127,128}

2.12. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é um procedimento utilizado para estudar os efeitos de duas ou mais variáveis sobre uma variável resposta. Seus principais objetivos são: redução do número de ensaios sem prejuízo no resultado, estudo simultâneo de

diversas variáveis, determinação da confiabilidade dos resultados e elaboração de conclusões qualitativas.^{131,132}

O planejamento fatorial normalmente é representado por b^k , sendo k o número de fatores e b o número de níveis escolhidos. O fator corresponde a cada variável do sistema em estudo, enquanto o nível corresponde à condição de operação dos fatores, geralmente identificados por nível baixo (-1), nível médio (0) e nível alto (+1).^{131,132}

Com base no planejamento fatorial, um modelo estatístico é descrito por uma equação matemática (Eq. 6), onde x_1, x_2, x_3 etc representam os fatores, enquanto b_0, b_1, b_2 etc seus coeficientes (efeito de cada fator na variável resposta y). A equação pode variar de acordo com a quantidade de fatores envolvidos na análise, com a variação de níveis e com a possibilidade de interações entre os fatores.^{16,131-133}

$$\hat{y}(x_1) = b_0 + b_1x_1 \quad \text{Eq.6}$$

Os resultados obtidos para cada coeficiente, normalmente é apresentado em uma Tabela de Efeitos, seguidos de cálculos do p-valor e/ou do teste F. Calcula-se o valor de F para comparar com o valor crítico tabelado e aplicar teste de Fisher para identificar o nível de significância. Ou calcula-se o p-valor com o intuito de compreender a significância dos fatores na variável resposta, com intervalo de confiança de 95%.¹³⁴

A Tabela ANOVA é um agrupamento de resultados obtidos através do planejamento fatorial, onde é possível quantificar a parcela da variabilidade total de cada fator e a interação entre eles. A construção de uma Tabela ANOVA se baseia em cálculos de médias de cada grupo e média total, desvio padrão, quadrado dos desvios, soma dos quadrados, quadrado médio e grau de liberdade.¹³⁴

Todos os cálculos podem ser obtidos a partir de um software Statistica, que além gerar tabelas com resultados, também elabora gráficos ilustrativos dos resultados, como o gráfico de superfície, gráfico de resultados previstos e realizados etc.¹³⁵

Portanto, trabalhos que exigem infinitos procedimentos e parâmetros, como é o caso de atividades laboratoriais, é interessante utilizar essa ferramenta para planejar e realizar um estudo sobre o efeito de variáveis sobre uma variável resposta. Dessa forma, usufruir das vantagens de um planejamento fatorial para o benefício de um conjunto de análises.^{16,131,132}

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

No presente trabalho, pretende-se sintetizar compósitos baseado no MOF-76 de cério (Ce-BTC) e matrizes carbonosas para aplicação em processos eletroquímicos. Primeiramente, otimizar a síntese do Ce-BTC de acordo com as respostas de rendimento reacional e fundamentado na variação dos parâmetros reacionais tempo e temperatura. Posteriormente, produzir compósitos a partir da incorporação de uma matriz carbonosa no Ce-BTC. Caracterizar os compostos por técnicas físico-químicas e eletroquímica.

3.2. Objetivos específicos

- Otimizar a síntese do Ce-BTC a partir de um planejamento fatorial 3^2 (2 fatores: tempo e temperatura reacional em três níveis), gerando 9 sínteses e tratamento estatístico dos dados para analisar o rendimento reacional;
- Produzir compósitos a partir da incorporação da matriz carbonosa (OG, rOG) no Ce-BTC, variando a razão em massa de matriz carbonosa/MOF e utilizando os parâmetros reacionais otimizados inicialmente;
- Caracterizar a estrutura cristalina dos compostos, através da técnica de Difração de Raios X;
- Caracterizar a composição química dos compostos através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho;
- Caracterizar a morfologia das partículas através de imagens de Microscopia Eletrônica por Varredura e Microscopia Eletrônica por Transmissão;
- Caracterizar a estabilidade térmica e confirmar composição química dos compostos através da técnica de Termogravimetria;
- Caracterizar a área superficial e presença de poros dos compostos através de isotermas pela adsorção de N_2 sobre a superfície das amostras pelo método BET;
- Avaliar do comportamento eletroquímico dos materiais a partir das técnicas de Voltametria Cíclica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Voltametria Linear.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes químicos

Cloreto de cério heptacoordenado - $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich®, St. Louis, USA), ácido trimésico - H_3BTC (95%, Aldrich®, St. Louis, USA) e dimetilformamida - DMF (99,8%, Scientific Exodus®, Hortolandia, Brazil) foram usados sem prévia purificação. O óxido de grafeno (OG) utilizado foi previamente sintetizado por Caliman e colaboradores.¹⁹ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (98,08%, Neon, Suzano, Brasil), Náfion® (Sigma-Aldrich, Cotia, SP, Brasil) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), (99,8%, Vetec®).

4.2. Síntese do MOF-76 de cério

O MOF (Ce-BTC) foi produzido pelo método solvotermal, a partir da reação entre o $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mmol) e o H_3BTC (0,1 mmol), em DMF (20 mL) como solvente do meio reacional. A mistura foi inserida em um reator revestido por Teflon com volume de 40 mL e aquecida em mufla (W-one EDG Equipamentos) com rampa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os parâmetros reacionais foram variados em tempo (12, 24 e 36 h) e temperatura (100, 115 e $130\text{ }^\circ\text{C}$), gerando nove sínteses de acordo com o item “3.3 Planejamento fatorial” a seguir.

Após cada síntese, o produto foi resfriado lentamente dentro da mufla até a temperatura ambiente. O sobrenadante foi retirado da mistura e o sólido foi lavado com DMF por três vezes consecutivas. O produto foi inserido na estufa à vácuo (Thoth Equipamentos), a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para sua completa secagem e, posteriormente, armazenado em um dessecador. A massa dos produtos foi medida em balança analítica e, a partir da massa molar do $\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$, calculou-se o rendimento reacional das sínteses.

4.3. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial 3^2 foi realizado com o intuito de otimizar o rendimento reacional do Ce-BTC, o qual foi baseado em 2 fatores (tempo e temperatura) a três níveis (-1, 0, +1), de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento fatorial: variáveis (tempo e temperatura) e seus respectivos níveis (+1, 0, -1).

Experimentos (nome)	Tempo (hora)	Temperatura (°C)
1 (Ce-BTC-12h-100°C)	12 (-1)	100 (-1)
2 (Ce-BTC-24h-100°C)	24 (0)	100 (-1)
3 (Ce-BTC-36h-100°C)	36 (+1)	100 (-1)
4 (Ce-BTC-12h-115°C)	12 (-1)	115 (0)
5 (Ce-BTC-24h-115°C)	24 (0)	115 (0)
6 (Ce-BTC-36h-115°C)	36 (+1)	115 (0)
7 (Ce-BTC-12h-130°C)	12 (-1)	130 (+1)
8 (Ce-BTC-24h-130°C)	24 (0)	130 (+1)
9 (Ce-BTC-36h-130°C)	36 (+1)	130 (+1)

Com o software Statistica efetuou-se um estudo dos valores de rendimento reacional a partir da análise da Tabela ANOVA, onde foi possível quantificar a parcela da variabilidade de cada fator e a interação entre eles e obter o p-valor. O p-valor é calculado com o intuito de compreender a significância dos fatores na variável resposta, com intervalo de confiança de 95%.¹³⁵

Também foram analisados os resultados da Tabela de Efeitos, onde são apresentados coeficientes que representam o efeito de cada variável na resposta, gerando uma equação matemática que representa o planejamento fatorial total. E por fim, foi analisado o gráfico de superfície resposta, que apresenta uma visão geral dos resultados.¹³⁵

Os valores de rendimento reacional se baseiam na equação prevista pelo planejamento fatorial escolhido para o tratamento estatístico dos dados:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = b_0 + b_1x_1 + b_1x_1^2 + b_2x_2 + b_2x_2^2 \quad \text{Eq.7}$$

onde $\hat{y}$ é o valor do rendimento reacional, b são os coeficientes dos parâmetros reacionais, x_1 e x_2 representa os valores de tempo e temperatura, respectivamente.

4.4. Síntese do CeO_2

O CeO_2 foi sintetizado a partir da calcinação do Ce-BTC-24h-115°C, o qual apresentou rendimento reacional acima de 90%.

A calcinação do MOF foi realizada em mufla, em atmosfera oxidante, durante 2 horas e em diferentes temperaturas (250, 300 e 350 °C). Os CeO_2 foram denominados como CeO_2 -115/T, onde T representa a temperatura do tratamento térmico (250, 300 e 350 °C).

4.5. Síntese dos compósitos Ce-BTC-OG_{x%} e CeO_2 -rOG_{x%}

Os compósitos de Ce-BTC com OG foram sintetizados seguindo metodologia para o composto Ce-BTC-24h-115°C descrita em “4.2 Síntese do MOF-76 de cério”, porém na presença de OG. Foram adicionadas à síntese três quantidades distintas de OG e os compósitos produzidos foram nomeados como Ce-BTC-OG_{x%} (x = 5, 10 e 30 % m/m).

Primeiramente, o OG foi disperso em DMF e colocado em banho de ultrassom por 60 min, para melhor dispersão das partículas. Essa suspensão foi adicionada a um reator revestido por Teflon com volume de 40 mL, contendo $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_3BTC , na proporção molar 2:1. O sistema foi aquecido em mufla a 115 °C, com taxa de aquecimento de 2,0 °C min⁻¹, por 24 h. O material sintetizado foi resfriado até a temperatura ambiente e isolados do sobrenadante por centrifugação, lavados com DMF e secos em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h.

Os compósitos CeO_2 -rOG_{x%} foram obtidos a partir da calcinação dos Ce-BTC-OG_{x%} sintetizados anteriormente. Os Ce-BTC-OG_{x%} (x = 5, 10 e 30 % m/m) foram submetidos a tratamento térmico em mufla, durante 2 horas a 300 °C (temperatura suficiente para a obtenção do óxido de cério, observado pelos resultados obtidos na síntese do CeO_2). Neste tratamento térmico, o OG pode ter sido reduzido à rOG e, por isso, os compósitos obtidos foram chamados de CeO_2 -rOG_{x%}.

4.6. Caracterização dos materiais

A estrutura cristalina e o tamanho de cristalito foram analisados por Difração de raios X de pó (DRX) em um difratômetro D8 Discover-Bruker™ (Laboratório

Multiusuário de Difração de Raios X do LABPETRO/CCE/UFES). Aplicou-se radiação Cu K ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), alcance 2θ de 5 a 50 °, passo de 2 °, a 40 kV e 40 mA.

As ligações químicas e o modo de coordenação foram avaliados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier em modo de Refletância Total Atenuada (ATR) em um espectrômetro Cary 630 FTIR - Agilent (Laboratório Multiusuário de Instrumentação do LABPETRO/CCE/UFES). Os espectros foram gerados entre 4000 e 650 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 32 scans.

A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica no TGA-50 - Shimadzu™ (Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos - LMC do Departamento de Física/CCE/UFES). A análise foi feita em atmosfera inerte de argônio (fluxo: 70,00 mL min^{-1}), com aquecimento desde a temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

A morfologia das partículas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos microscópios JSM-6610LV - JEOL (Núcleo de Imageamento e Caracterização Estrutural em Nanoescala - NICENano) e SUPERSCAN SS-550 - Shimadzu™ (Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos - LMC do Departamento de Física/CCE/UFES). As amostras foram revestidas por pulverização catódica com uma película de ouro em um metalizador Desk V – Denton Vacuum para, posteriormente, obter as imagens a 15 kV. A morfologia de algumas partículas também foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no microscópio JEOL JEM-1400 do NICENano a 120 KV. Antes da medição, as amostras foram dispersas em etanol, depositadas em uma grade de níquel e cobertas com formvar 0,25%.

A área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) (S_{BET}) foi analisada através de isotermas de adsorção de nitrogênio em um analisador de sorção de gás Autosorb-1-QuantaChrome Instruments® (Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física/CCE/UFES). As amostras foram degaseificadas em uma câmara de vácuo por 4 h a 90 °C antes da análise BET. A S_{BET} foi analisada usando uma faixa de pressão relativa de $5,7 \times 10^{-2}$ a $3,1 \times 10^{-1}$.

4.7. Testes eletroquímicos

Os compostos Ce-BTC-24h-115°C, CeO₂-115/T, Ce-BTC-OG_x% e CeO₂-rOG_x% passaram por testes de voltametria cíclica (VC) e, a partir dos resultados, os

compostos Ce-BTC-24h-115°C, Ce-BTC-OG_{30%} e o OG puro foram analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O teste de Tafel foi realizado a partir da Voltametria Linear para o compósito Ce-BTC-OG_{30%}, com o objetivo de analisar seu comportamento como catalisador em reações de RDO (Reação de Desprendimento de Oxigênio) e RDH (Reação de Desprendimento de Hidrogênio).

Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir da dispersão em ultrassom de 1,0 mg dos compósitos sintetizados, 5 µL de Náfon® e 95 µL de etanol, durante 30 min. O eletrodo de grafite, com área de 0,24 cm² foi polido com pasta de alumina e lavado com água destilada para ser usado como substrato para o eletrodo de trabalho. A mistura foi depositada sobre o substrato do eletrodo de trabalho, de 10 em 10 µL, e seco em estufa a 60 °C.

As medidas de VC foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro (50 mL) constituída por três eletrodos: eletrodo de trabalho (área: 0,24 cm²), contra-eletrodo de grafite (área: 12,05 cm²) e eletrodo de referência Ag/AgCl(KCl_{sat.}), conectados ao sistema PAR VersaSTAT model 4. Realizou-se a purga do eletrólito (H₂SO₄, 2 mol L⁻¹) com gás nitrogênio por 10 minutos. Em seguida, a estabilização do eletrodo de trabalho foi realizada através de 50 ciclos de VC em uma faixa de potencial de 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}), a 50 mV s⁻¹. As medidas de VC foram registradas com 2 ciclos, faixa de potencial de 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}) e velocidade de 20 mV s⁻¹.

As medidas de EIE foram realizadas em uma célula eletroquímica semelhante àquela utilizada na VC. Os espectros de impedância eletroquímica foram registrados em modo potenciostático, em uma faixa de frequência de 10 mHz a 100 KHz, amplitude de 5 mV (p/p) e potencial 0,4 V. O software Spectrum Analyser 1.0 foi usado para ajustar os dados de EIE.¹³⁶

Os testes de Tafel para as RDH e RDO foram realizados em uma célula eletroquímica semelhante à anterior, porém com o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). A velocidade de varredura foi de 60 µV s⁻¹, numa faixa de potencial de -0,4 a -1,2 vs. ERH para a RDH e 1,8 a 2,6 V vs. ERH para RDO. Para obter a equação de Tafel, os dados obtidos na varredura de um ciclo voltamétrico foram ajustados, tanto o potencial quanto a densidade de corrente, com o objetivo de corrigir a queda ôhmica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização estrutural e composicional dos Ce-BTC

5.1.1. Difração de Raios X dos Ce-BTC

A estrutura cristalina dos compostos Ce-BTC foi determinada a partir dos resultados da análise de DRX de pó (Figura 23). Os padrões de difração obtidos revelam que os compostos sintetizados apresentam estrutura similar aos compostos pertencentes à família MOF-76, pois apresentam picos característicos dessa família, entre eles dois mais intensos em 8,4 e 10, 6°. ^{7,15,137}

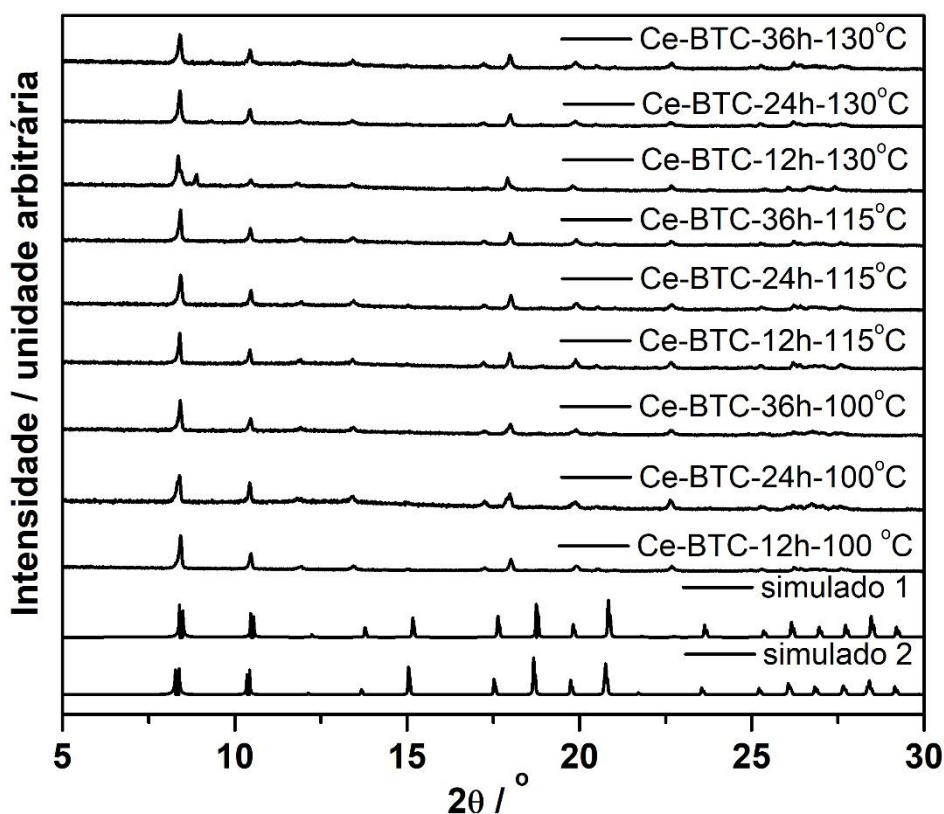


Figura 23. Difratomogramas das amostras de Ce-BTC e os simulados 1 Almási (2016) e 2 Luo (2008). ^{7,137}

A família dos MOF-76 é relatada no trabalho realizado por Almási e colaboradores (2016)⁷, no qual houve identificação de duas estruturas: $\{[\text{Ho}(\mu_6\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ e $\{[\text{Tm}(\mu_6\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ compostas pelos metais lantanídeos Hólmio e Túlio, respectivamente, coordenados pelo ligante BTC. O difratograma

referente ao $\{[\text{Ho}(\mu_6\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (cif 1426949 do) está apresentado na Figura 23 e nomeado como simulado 1.

Outros trabalhos também sintetizaram componentes da família dos MOF-76, porém com outros íons Ln. Por exemplo, Luo e colaboradores (2008)¹³⁷ utilizaram o ítrio, cujo difratograma nomeado como simulado 2 (cif 703003) é apresentado na Figura 23. Khan e colaboradores (2010)¹³⁸ coordenaram os metais ítrio, térbio e cério com o ligante BTC. Mesmo que todos os complexos sejam isoestruturais pertencem a grupos espaciais distintos.

A isoestruturalidade de complexos está relacionada à semelhança existente entre os íons da série Ln: raio iônico, número de coordenação e geometria, em consequência do efeito da contração lantanídica.¹³⁸ Compostos isoestruturais apresentam o mesmo tipo de estrutura de coordenação, embora possam apresentar dimensões de célula unitária e propriedades diferentes. Portanto, para compostos serem isoestruturais não necessitam compreender todas as operações unitárias que os fazem pertencer a um mesmo sistema cristalino, nem apresentar similaridade de seus elementos de simetria para pertencerem a um mesmo grupo de ponto.⁴¹

O difratograma do Ce-BTC comprova a formação de complexos cristalinos, com picos bem definidos e característicos do grupo dos MOF-76.^{3,7,15,137,138} O cátion (Ce^{3+}) se encontra heptacoordenado, número de coordenação característico dos lantanídeos e, conseqüentemente, com geometria bipirâmide pentagonal.⁵⁶ A célula unitária é formada pelo sistema cristalino tetragonal ($\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$; $a=b\neq c$), contém 4 unidades assimétricas e apresenta volume aproximadamente de $152 \text{ \AA}^3$.^{3,7,137}

5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho dos Ce-BTC

A análise por Espectroscopia no Infravermelho de todas as amostras sintetizadas, assim como do H_3BTC livre, está apresentada na Figura 24. Os espectros referentes aos MOFs apresentam bandas de absorção semelhantes aos trabalhos realizados por Almási (2015)³ e Peng (2019)¹³. Não houve diferença significativa entre os espectros gerados para cada um dos nove complexos sintetizados.

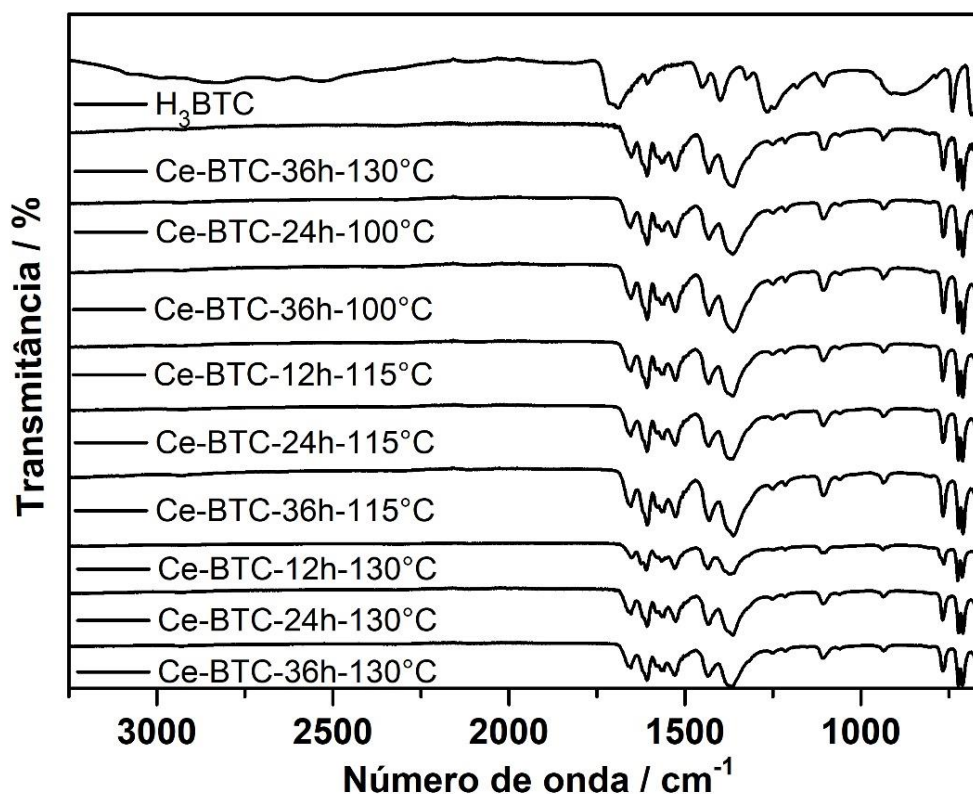


Figura 24. Espectros no IV das amostras de Ce-BTC e do ligante H₃BTC.

O espectro no IV do composto Ce-BTC-36h-130°C, Figura 25, é apresentado com o objetivo de analisar detalhadamente as bandas de absorção, servindo como referência para caracterizar todos os outros materiais sintetizados, já que possuem espectros semelhantes, nos quais foram identificadas bandas referentes a água, DMF e BTC, as quais caracterizam o MOF como: $\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$, em concordância com o que foi discutido no item “5.1.1 Difração de Raios X dos Ce-BTC”.

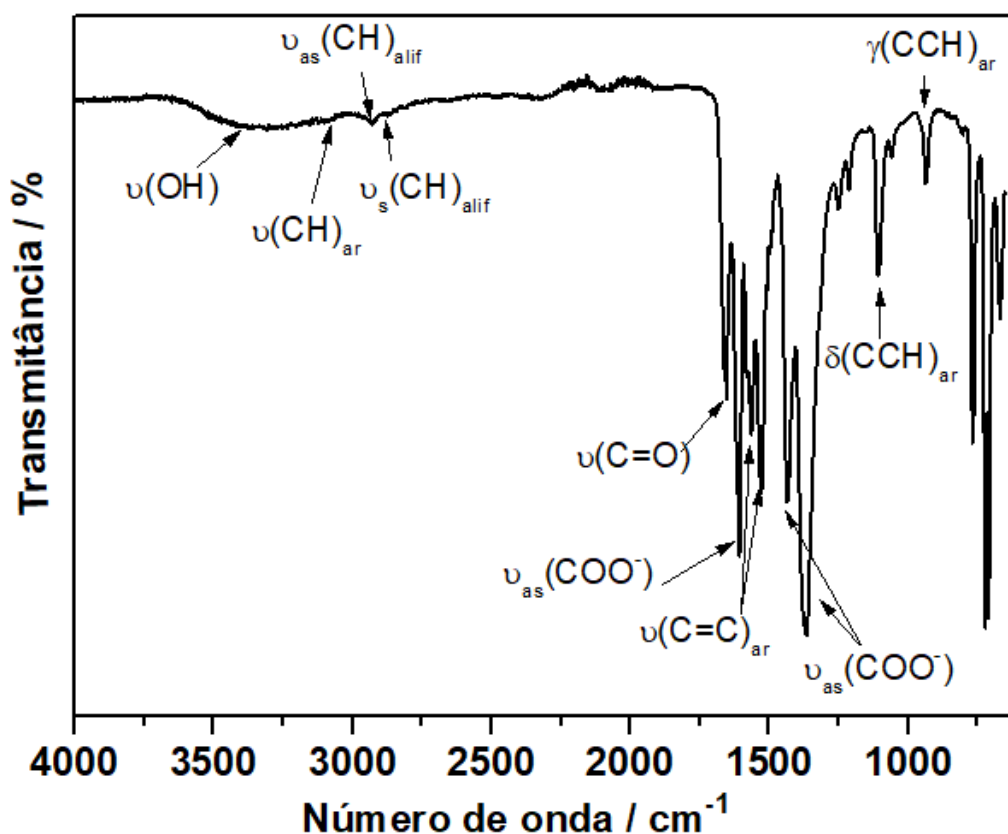


Figura 25. Identificação das bandas de absorção no espectro no IV do Ce-BTC-36h-130°C.

Em 3400 cm^{-1} a banda de absorção é atribuída à vibração da ligação $\nu(\text{OH})$ da molécula de água adsorvida e coordenada,¹³⁹ que se originam do sal de cério hidratado ou até mesmo da captura de água do meio pelo MOF durante procedimentos de síntese, transporte, armazenamento e caracterização. O estiramento simétrico $\nu_s(\text{CH})$ e assimétrico $\nu_{as}(\text{CH})$ do grupo metil do DMF é observado em 2874 e 2933 cm^{-1} , respectivamente. Assim como uma banda de absorção intensa em 1655 cm^{-1} que representa a vibração da amida $\nu(\text{C}=\text{O})$ que coordena ao cério pelo oxigênio, o que confirma a presença do solvente DMF na estrutura do Ce-BTC.^{3,7,15,139}

A presença do ligante BTC na estrutura do MOF é confirmada pela ausência da banda de absorção em 1714 cm^{-1} , correspondente ao grupo carboxílico do H_3BTC livre. Em contrapartida, bandas de absorção referente aos carboxilatos desprotonados são evidentes pela presença de vibração assimétrica $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ em 1599 cm^{-1} e simétrica $\nu_s(\text{COO}^-)$ em 1438 e 1367 cm^{-1} , confirmando a coordenação do ligante ao cátion. A presença do ligante BTC no compostos sintetizados também foi confirmado pela presença de três bandas aromáticas: em 3100 cm^{-1} se refere ao estiramento da

ligação do anel aromático $(CH)_{ar}$ e bandas em 1107 e 940 cm^{-1} referentes às deformações no plano $\delta(CCH)_{ar}$ e fora do plano $\gamma(CCH)_{ar}$, respectivamente.^{3,7,15,139}

5.1.3. Análise térmica dos Ce-BTC

A análise térmica do composto Ce-BTC-36h-130°C, Figura 26, possui comportamento similar à perda de massa relatada nos trabalhos de Almási (2015, 2016).^{3,7} A perda de massa se inicia em 50 °C e finaliza em 780 °C . O primeiro passo de decomposição foi observado até 80 °C , com uma perda de massa de $5,57\%$ (calculado: $4,5\%$), correspondendo à eliminação de água adsorvida. Os próximos passos de decomposição foram observados com perda de massa de $53,90\%$ (calculado: $54,34\%$). Essa sequência de perda de massa corresponde à eliminação de uma molécula de água coordenada de 80 a 120 °C , DMF até 247 °C e BTC até 680 °C . A ordem de perda de moléculas está de acordo com a temperatura de ebulição e força de ligação de cada molécula ao centro metálico. Dessa forma, confirma-se a fórmula molecular $\{[Ce(BTC)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ indicada pelas técnicas anteriores.^{3,7}

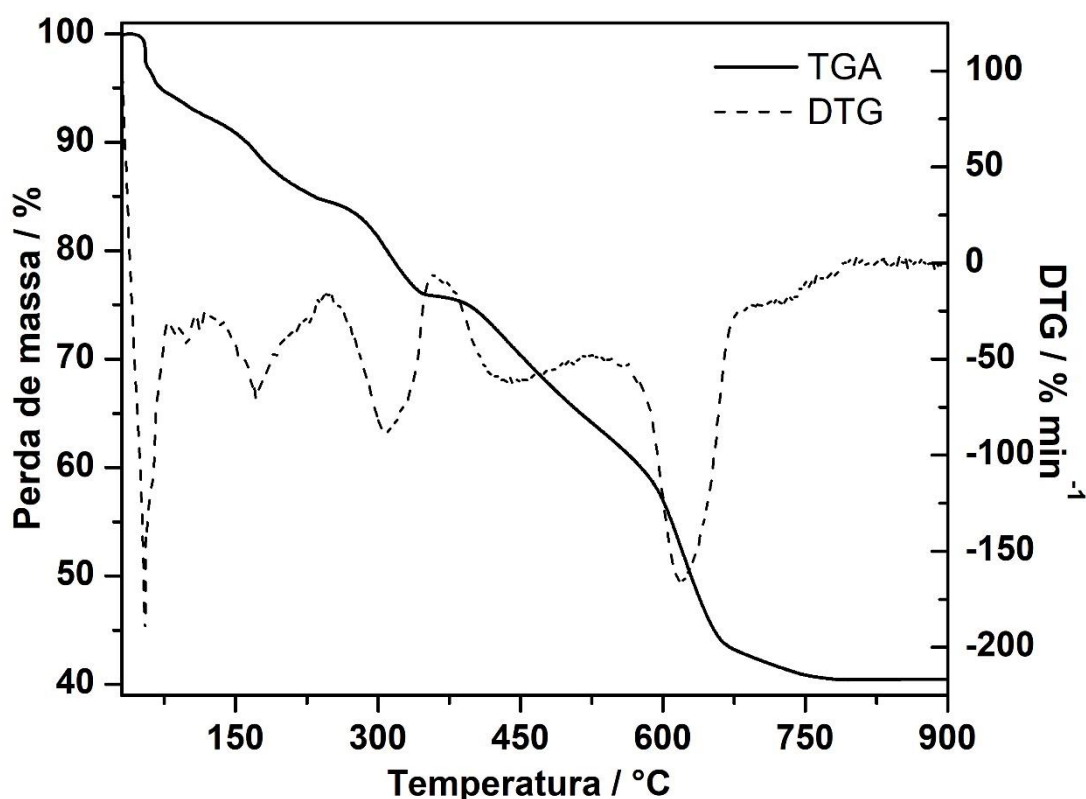


Figura 26. Curvas de TG/DTG do Ce-BTC-36h-130°C em atmosfera de argônio.

O resíduo produzido pela TGA, 40,46% (calculado: 41,16%) da massa total, é composto por uma coexistência de componentes amorfos (carbono) remanescentes do ligante orgânico e CeO_2 . A presença do CeO_2 no resíduo é confirmada por DRX ao comparar com o difratograma do CeO_2 simulado (cif 9009008), na Figura 27.⁶⁶ O resíduo apresenta picos em ângulos 2θ semelhantes a 28,3, 33,0, 47,5 e 56,3°, os quais correspondem aos planos de difração (111), (200), (220) e (311).^{14,15,22,23}

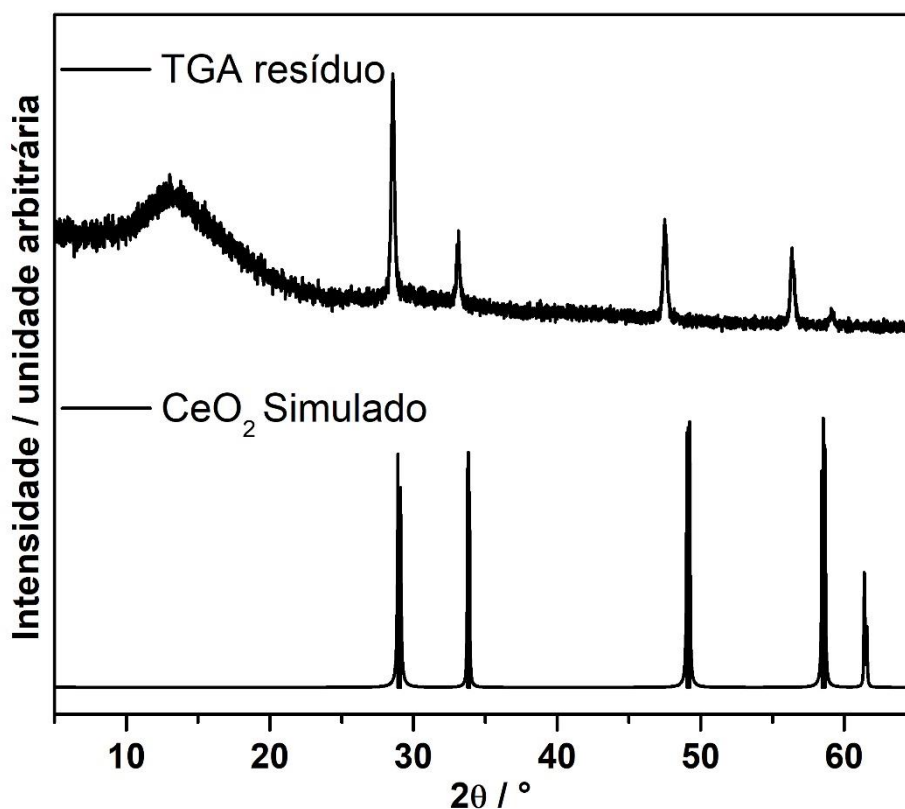


Figura 27. PDRX do resíduo da análise de TGA do Ce-BTC-36h -130°C e o padrão de difração simulado do CeO_2 (cif:9009008).

5.2. Análise estatística do rendimento reacional dos Ce-BTC

A fórmula molecular $\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ foi confirmada pelas técnicas analíticas discutidas anteriormente e então, utilizada para o cálculo do rendimento reacional dos Ce-BTC. Os resultados de rendimento reacional para as 9 sínteses de Ce-BTC, a partir da combinação de dois fatores em três níveis, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado de rendimento reacional do Ce-BTC.

Rendimento (%)	Temperatura (°C)		
Tempo (h)	100	115	130
12	40,89	83,77	72,00
24	45,78	91,11	82,22
36	36,88	94,44	87,77

Observa-se que o rendimento reacional responde à variação dos parâmetros reacionais temperatura e tempo com um ponto ótimo. Entretanto, houve maior influência do fator temperatura que do fator tempo de reação. A 100 °C os rendimentos reacionais são inferiores a 50%, a partir de 115 °C as reações apresentaram rendimento satisfatório e superior ao relatado na literatura (56%).³

A formação de um complexo está vinculada a fatores que explicam o aumento do rendimento reacional, como a temperatura e pressão do sistema no processo solvotermal. A variação desses fatores interfere na energia cinética média das moléculas e consequentemente na quantidade de choques efetivos. O maior rendimento reacional é observado em um ponto ótimo de 115 °C e a partir daí o aumento da entropia reduz o rendimento da reação.⁵⁶

A reação se inicia com o íon metálico coordenado por moléculas de água (água oriunda do sal hidratado). A presença do ligante BTC no meio reacional força a remoção dos solventes que estão ligados à esfera de coordenação do íon metálico, criando espaço para a entrada do ligante polidentado. O ligante BTC é uma base de Lewis mais forte que o DMF e a água, por isso consegue se coordenar ao cátion para a formação do complexo. Todos os processos de reorganização da esfera de coordenação contribuem de forma entrópica e entálpica para a formação de complexo.⁵⁶

Os Ln^{3+} apresentam baixa entalpia de hidratação, o que justifica a permanência de uma molécula de água coordenada ao centro metálico do MOF.⁵⁶ Ademais, os Ln^{3+} são classificados como íons duros por Pearson, os quais formam complexos fortes com ligantes que possuem pequenos átomos eletronegativos doadores de elétrons, como é o caso do oxigênio da carboxila presente no ligante BTC e do oxigênio da amida presente no DMF, assim justificando a sua fórmula molecular.^{7,137}

A Tabela de Efeitos (Tabela 4) apresenta dados gerados pelo software Statistica, dentro de um limite de confiança de 95%, na qual revela o efeito que uma variável independente e a interação entre variáveis independentes causam em uma variável dependente (variável resposta). Além disso, a Tabela de Efeitos exibe p-valores, os quais descrevem a probabilidade de significância de um resultado, em que valores menores que 0,05% indicam que determinado fator exerceu influência na variável resposta. Dessa forma, é possível observar que a variável resposta sofre influência tanto da interação entre os dois fatores quanto da temperatura, de forma linear e quadrática, isoladamente. Apesar da menor contribuição do fator tempo, ambos os fatores contribuem positivamente para o aumento do rendimento reacional.

Tabela 4. Tabela de efeitos do planejamento fatorial da síntese do Ce-BTC.

Fator	Efeito	Erro	p-valor	-95% Limite Conf.	+95% Limite Conf.	Coefficiente	Erro	-95% Limite Conf.	+95% Limite Conf.
Interações	70,54	1,79	2.10^{-6}	65,57	75,51	70,54	1,79	65,57	75,51
Temperatura (°C) (L)	39,48	4,39	8.10^{-4}	27,30	51,66	19,74	2,19	13,65	25,83
Temperatura (°C) (Q)	28,85	3,80	0,002	18,30	39,40	14,43	1,90	9,15	19,70
Tempo (h) (L)	7,48	4,39	0,16	-4,70	19,65	3,74	2,19	-2,35	9,83
Tempo (h) (Q)	3,75	3,80	0,38	-6,80	14,29	1,87	1,90	-3,40	7,15

Para analisar a interferência dos parâmetros, tempo e temperatura, no rendimento reacional da síntese do MOF, foi construído um modelo matemático onde são consideradas as interações entre dois fatores a três níveis. Com o coeficiente de determinação (R^2) de 0,97, os coeficientes do modelo matemático (Tabela 4) permitem ajustar a seguinte equação 8:

$$y(x_1, x_2) = 70,54 + 19,74x_1 + 14,43x_1^2 + 3,74x_2 + 1,87x_2^2 \quad \text{Eq. 8}$$

e de acordo com a relevância de cada fator, pode ser resumida a:

$$y(x_1, x_2) = 70,54 + 19,74x_1 + 14,43x_1^2 \quad \text{Eq. 9}$$

onde y corresponde ao rendimento reacional, x_1 ao fator temperatura e x_2 ao fator tempo.

Os valores de rendimento reacional obtidos experimentalmente apresentaram grande proximidade aos valores previstos no modelo matemático, Figura 28.

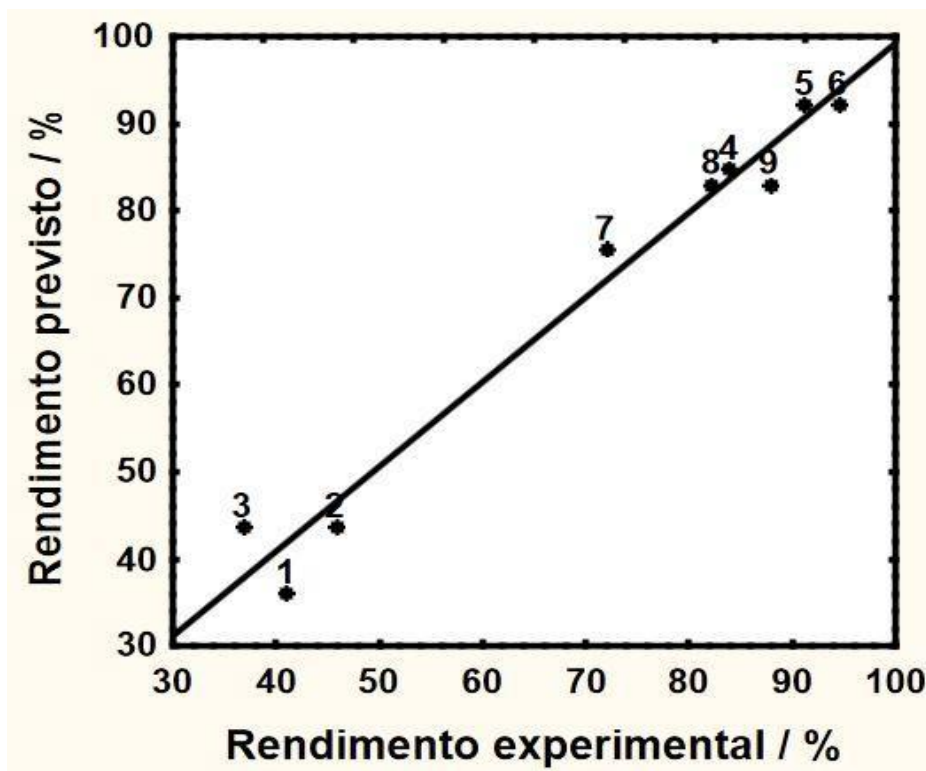


Figura 28. Rendimento reacional experimental (pontos de 1 a 9) e previsto (reta gerada pela equação matemática) para a síntese do Ce-BTC.

O Gráfico de Superfície (Figura 29) gerado pelo software Statistica permite uma análise visual dos resultados em uma superfície uniforme. É possível observar as interações das variáveis independentes, que se encontram nos eixos x e y , resultando na variável resposta, que se encontra no eixo z . E o maior rendimento reacional encontra-se na parte mais escura do gráfico, onde há o encontro dos valores dos níveis mais significantes de cada fator.¹³⁵

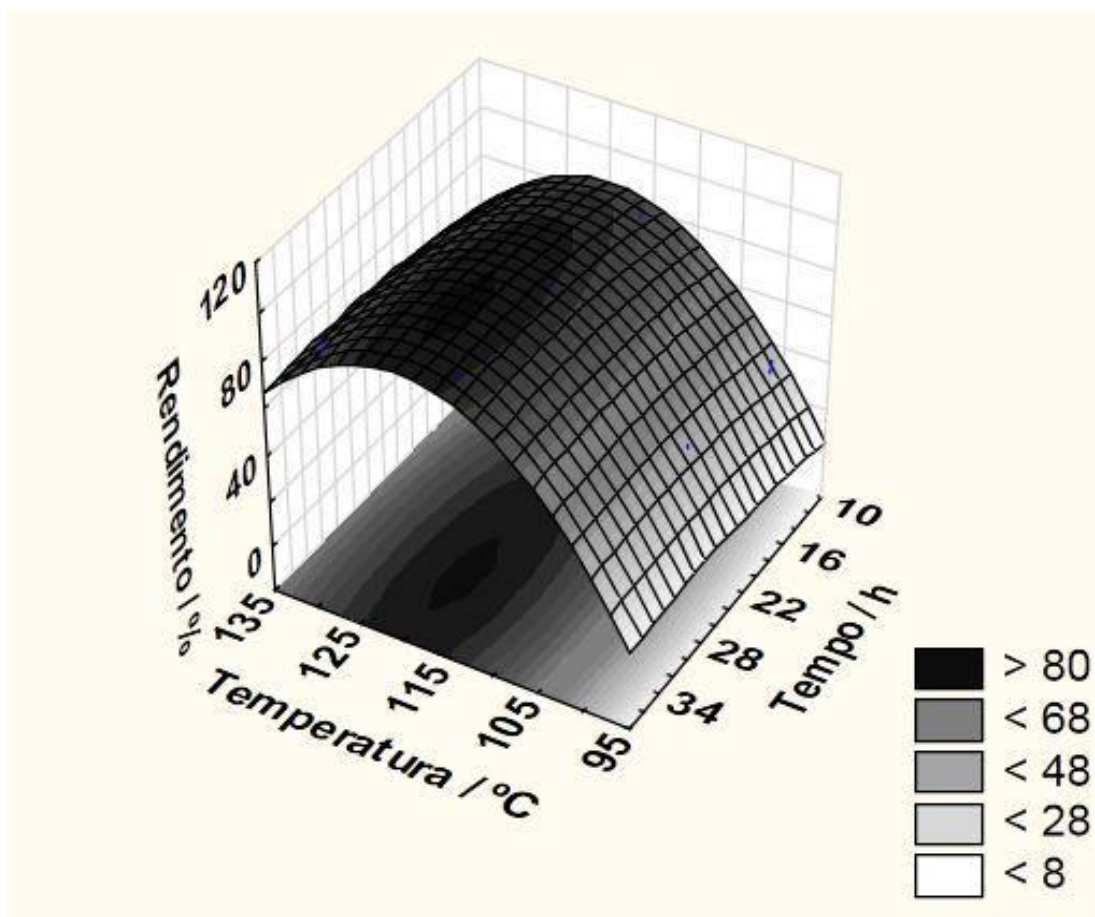


Figura 29. Gráfico de superfície do planejamento fatorial da síntese do Ce-BTC.

5.3. Caracterização morfológica dos Ce-BTC

5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura dos Ce-BTC

Considerando que a temperatura é o fator com maior influência para o rendimento reacional, a morfologia dos compostos sintetizados em temperaturas distintas foi analisada por MEV e apresentadas na Figura 30.

A temperatura não só afetou o rendimento reacional, mas também contribuiu para a produção de partículas com formas diferentes, que está relacionado à fase de nucleação e crescimento numa direção preferencial. Conforme relatado por Chevinly e colaboradores (2017)¹², as imagens de MEV da amostra produzida a 100 °C (Figura 28a-c) exibem partículas semelhantes a bastonetes. A 115 °C (Figura 28d-f), estruturas como agulha começam a ser formadas na extremidade das hastes. A 130 °C (Figura 28g-i) as hastes exibem um maior número de agulhas, formando estruturas semelhantes *strawsheaves*, semelhante às partículas produzidas por Zhang (2018)¹⁴

e Zhang (2017)¹⁵. Portanto, a temperatura de síntese é o fator chave para o controle da morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas de Ce-BTC.

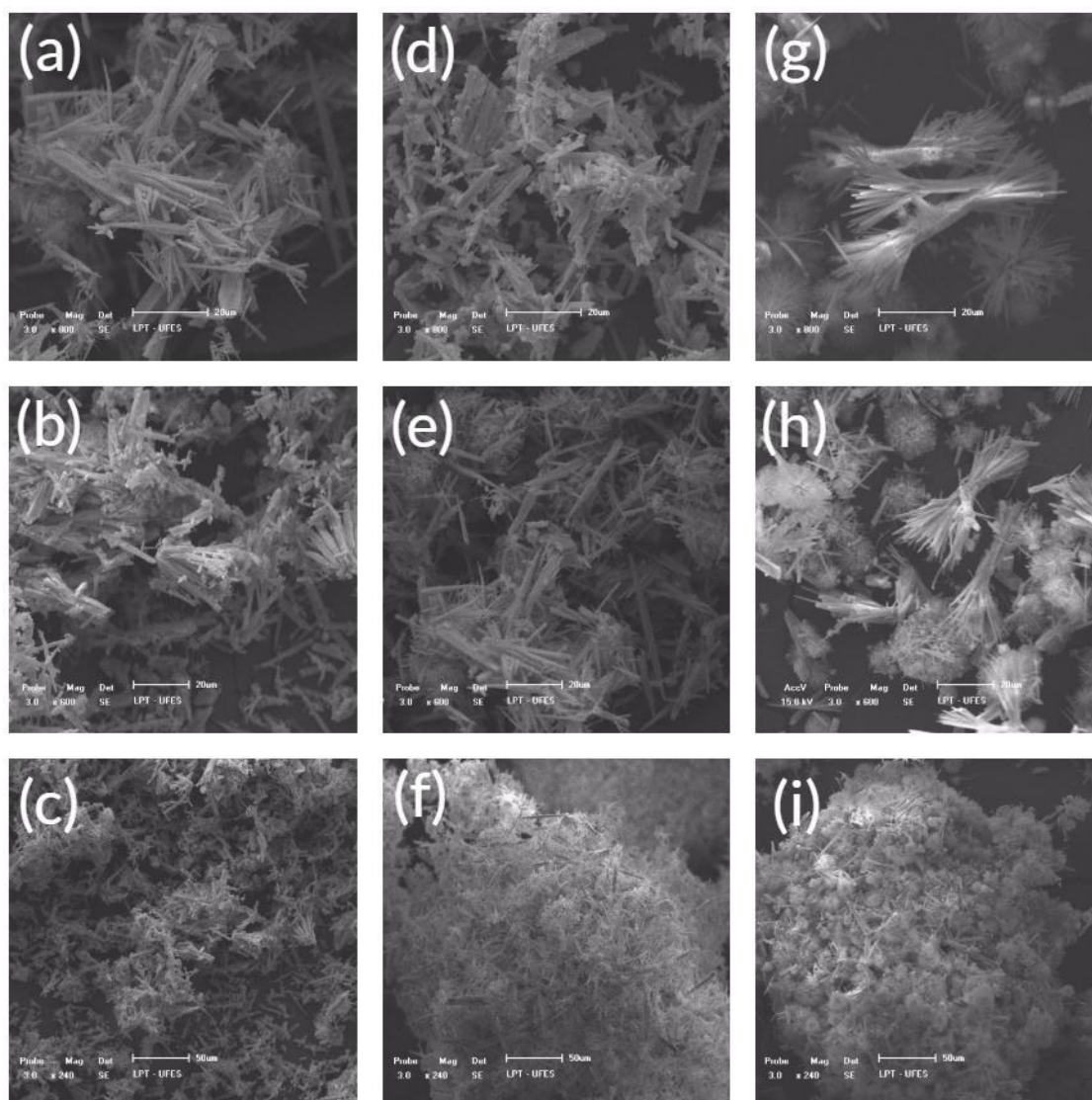


Figura 30. Imagens de MEV das amostras: (a-c) Ce-BTC-36h-100°C, (d-f) Ce-BTC-36h-115°C e (g-i) Ce-BTC-36h-130°C em diferentes aproximações.

A morfologia das partículas está diretamente relacionada à estrutura supramolecular ordenada de maneira repetitiva e simétrica na formação do cristal. Ou seja, a morfologia se correlaciona com os elementos de simetria da célula unitária, do sistema cristalino, do grupo de espaço e do tipo de empacotamento.⁴¹ Então, mesmo que os Ce-BTC produzidos em diferentes parâmetros reacionais sejam isoestruturais, como visto nas discussões anteriores, eles apresentam morfologia distintas devido à influência do fator temperatura em sua organização supramolecular durante a síntese.

Para confirmar que a temperatura é o fator de maior influência na síntese, imagens de MEV do composto Ce-BTC-12h-130°C (Figura 31) também apresenta a morfologia de *strawsheaves*. A morfologia desse composto se assemelha à do composto Ce-BTC-36h-130°C (Figura 30), confirmando que a temperatura é o fator mais importante para determinar a morfologia dos compostos.

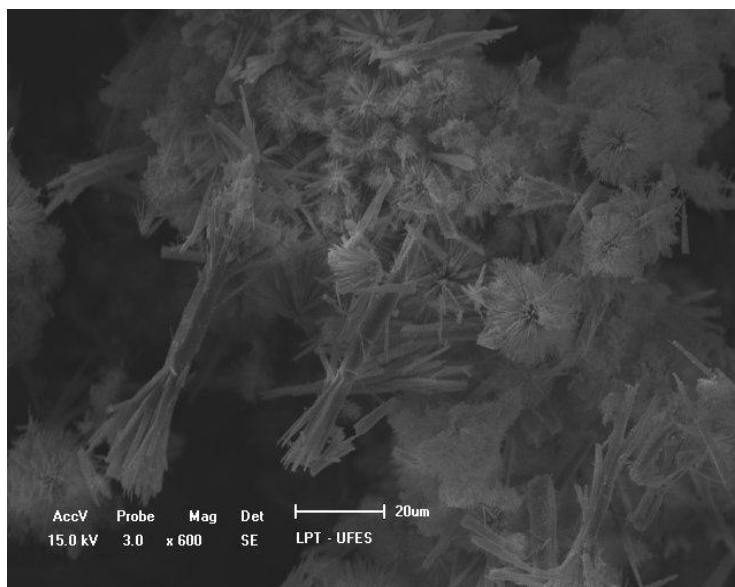


Figura 31. Imagem de MEV do Ce-BTC-12h-130°C.

5.3.2. Adsorção de nitrogênio dos Ce-BTC

O estudo da morfologia de partículas está atrelado à medida de área superficial específica (S_{BET}) e porosidade. Os Ce-BTC foram analisados com base na adsorção física de moléculas de gás N_2 em suas superfícies através da técnica BET (Figura 32).

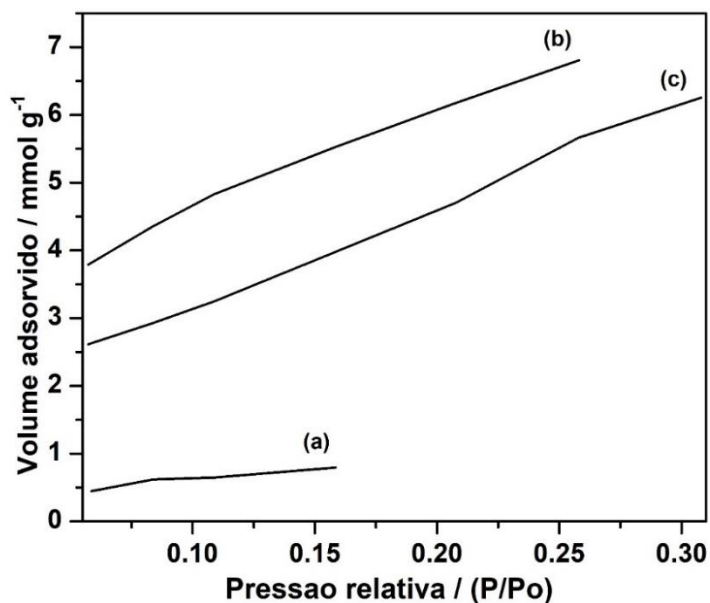


Figura 32. Isotermas de adsorção de N₂ dos (a) Ce-BTC-36h-100°C, (b) Ce-BTC-36h-115°C e (c) Ce-BTC-36h-130°C.

Isotermas de adsorção de N₂ a -196 °C foram medidas para as amostras de Ce-BTC sintetizadas em diferentes temperaturas, por 36 h. Todas as amostras apresentam um aumento no volume de gás adsorvido à medida que a pressão relativa (P/P_0) aumenta, de modo que as isotermas obtidas podem ser descritas como tipo I e os materiais como microporosos, conforme classificação da IUPAC.¹⁴⁰

A S_{BET} aumenta com o aumento da temperatura de síntese. O Ce-BTC-36h-110°C apresenta partículas com S_{BET} de 3,95 m² g⁻¹. Já os Ce-BTC-36h-115°C e Ce-BTC-36h-130°C apresentam S_{BET} aproximadamente 6 vezes maior, exibindo valores de 24,13 e 21,91 m² g⁻¹, respectivamente. Zhang e colaboradores (2018)¹⁴ obtiveram S_{BET} de 42 m² g⁻¹ para uma amostra Ce-BTC, preparada a 130 °C por 24 h, porém maiores valores foram obtidos quando esta amostra foi submetida a tratamento térmico ($T > 250$ °C). Ou seja, moléculas de solvente e água podem estar presente nos poros do Ce-BTC, impedindo de obter valores maiores de S_{BET} . Porém os valores observados estão próximos ao obtido na literatura.

O processo de degaseificação das amostras (aquecimento a 90 °C por 4 horas), é feito antes de iniciar a análise BET, porém não foi suficiente para eliminar todo o solvente. Chevinly e colaboradores (2017)¹² avaliaram o efeito da temperatura de degaseificação e descobriram que ocorre um aumento no valor da S_{BET} com o

aumento da temperatura de 160 para 300 °C, aumentando em aproximadamente 400 m² g⁻¹ na S_{BET} da amostra.

Assim como nos resultados obtidos pelas imagens de MEV, ocorre decréscimo do tamanho das partículas à medida que aumenta a temperatura de 100 para 115 °C, assim como ocorre aumento do valor de adsorção de N₂.

5.4. Caracterização estrutural e composicional dos CeO₂

5.4.1. Difração de Raios X dos CeO₂

Como mencionado, os CeO₂ foram produzidos a partir da calcinação em atmosfera oxidante do Ce-BTC-24h-115°C a 250, 300 e 350 °C. Os difratogramas das amostras dos CeO₂-115/T são apresentados na Figura 33, juntamente com o padrão de difração do CeO₂ (cif 9009008) da literatura.⁶⁶

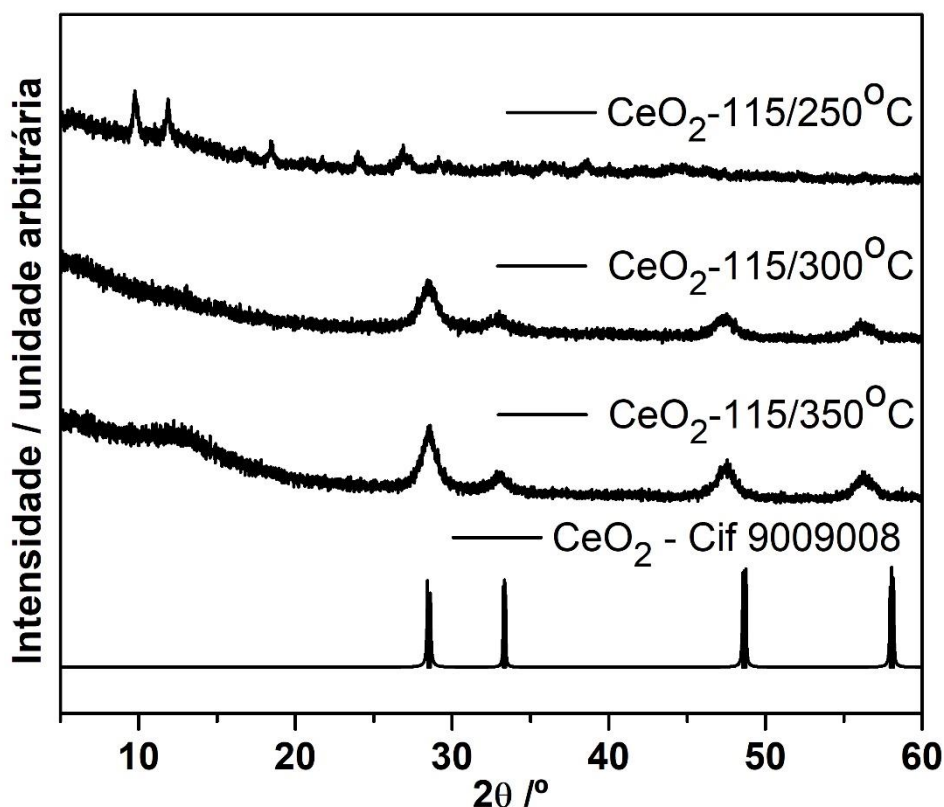


Figura 33. Difratogramas das amostras CeO₂-115/250°C, CeO₂-115/300°C, CeO₂-115/350°C, e o padrão de difração simulado do CeO₂ (cif:9009008).⁶⁶

É possível observar a transformação dos padrões de difração à medida que a temperatura de calcinação aumenta. O composto CeO₂-115/250°C apresenta os picos característicos do difratograma do Ce-BTC-24h-115°C porém deslocados, indicando que não houve a conversão completa do MOF em CeO₂ e apenas ocorreu uma distorção da estrutura cristalina original do MOF.¹⁴ Os picos característicos do MOF estão ausentes nos difratogramas dos compostos: CeO₂-115/300°C e CeO₂-115/350°C. Estes compostos apresentam picos em ângulos 2 θ : 28,3, 33,0, 47,5 e 56,3°, correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220) e (311), respectivamente. Este padrão é característico do CeO₂ com estrutura cristalina da fluorita, pertencente ao grupo espacial *Fm3m*.^{14,15,22,23}

Durante o processo de calcinação ocorreu a oxidação do íon Ce³⁺, presente no Ce-BTC, para Ce⁴⁺, presente no CeO₂. Essa transformação foi causada por não utilizar atmosfera inerte dentro da mufla e é confirmada pelos difratogramas apresentados, já que o padrão de difração do Ce₂O₃ é diferente do que foi apresentado na Figura 33. Obtém-se o CeO₂ apenas a partir de 300 °C e o aumento da temperatura de calcinação para 350 °C não altera os valores de 2 θ , apenas interfere levemente na largura dos picos, indicando pequena alteração na cristalinidade do material.¹⁵

O tamanho médio dos cristalitos de CeO₂ foram calculados a partir da equação de Scherrer (Eq. 5), onde *D*: tamanho médio de cristalito, *K*: fator de forma, sendo 0,9 para cristalitos esféricos, λ : comprimento de onda (1.5406 Å), β : largura do pico a meia altura e θ : ângulo de difração de Bragg.¹⁴¹

Na Tabela 5 estão os valores calculados do tamanho médio dos cristalitos referente a cada plano de difração. A média dos valores varia para cada composto: 27,5 nm para compostos calcinados a 250 °C; 5,9 nm para os compostos calcinados a 300 °C; e 6,8 nm para compostos calcinados a 350 °C. Portanto, a temperatura de calcinação 300 °C é suficiente para a obtenção do CeO₂ e ideal para obtenção de pequenos cristalitos.¹⁵

Tabela 5. Valores do tamanho médio dos cristalitos do CeO₂-115/T.

Amostras	(2 θ)	D (nm)
CeO ₂ 115/250	(111)	9,78
	(222)	11,87
	(220)	18,46
	(311)	24,05

CeO₂115/300	(111)	28,48	6,81
	(222)	32,84	5,71
	(220)	47,36	5,95
	(311)	56,25	5,11
CeO₂115/350	(111)	28,51	7,84
	(222)	32,97	6,66
	(220)	47,43	6,60
	(311)	56,31	6,22

5.4.2. Espectroscopia no Infravermelho dos CeO₂

A transformação dos Ce-BTC em CeO₂ também foi analisada pelos espectros no infravermelho das amostras CeO₂-115/T e estão apresentados na Figura 34.

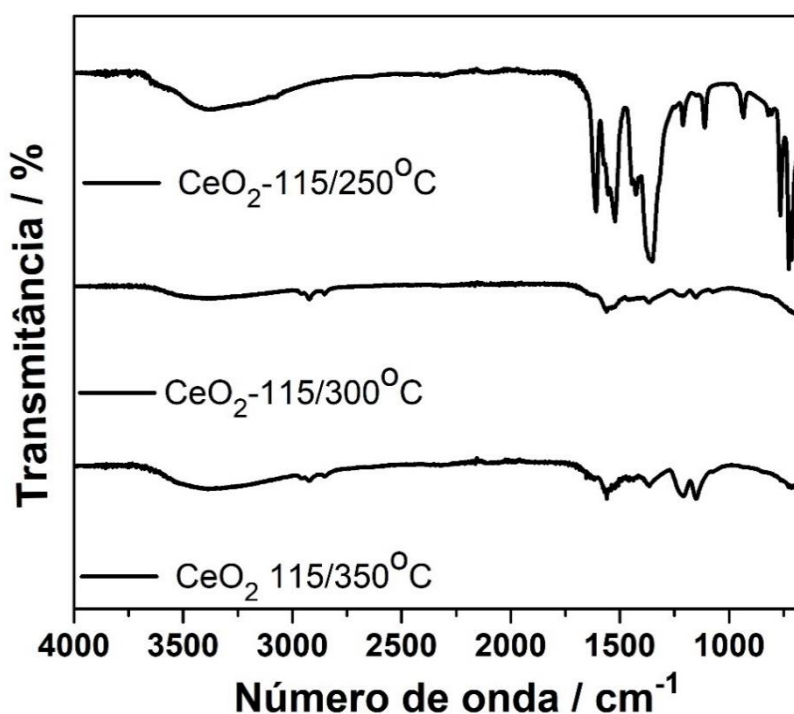


Figura 34. Espectros no IV das amostras CeO₂-115/T calcinadas a 250, 300 e 350 °C.

O composto CeO₂-115/250°C apresenta as bandas de absorção referentes aos MOFs de origem: banda em 3400 cm⁻¹ da ν (-OH) da água coordenada ao centro metálico; bandas referentes a vibração dos grupos carboxilatos do ligante BTC desprotonado e coordenado em 1607 cm⁻¹ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e em 1438 e 1367 cm⁻¹ $\nu_s(\text{COO}^-)$.

); o estiramento da ligação do anel aromático $(CH)_{ar}$ aparece em 3100 cm^{-1} e as suas deformações no plano $\delta(CCH)_{ar}$ e fora do plano $\gamma(CCH)_{ar}$ aparecem em 1107 e 940 cm^{-1} , respectivamente, confirmando a presença do ligante BTC. Todas essas bandas características do Ce-BTC reafirmam a existência da rede de MOF no $CeO_2-115/250^\circ\text{C}$.^{3,7,15,139}

A ausência da banda de absorção em 1655 cm^{-1} referente ao $\nu(C=O)$ confirma a eliminação do solvente orgânico DMF coordenado e adsorvido à rede dos MOFs,¹⁴ o que está em acordo com os resultados de análise termogravimétrica do Ce-BTC do item “5.1.3 Análise térmica dos Ce-BTC”, no qual o solvente DMF foi eliminado da rede metal-orgânica em temperatura de 200°C , justificando o deslocamento dos picos do MOF no DRX da amostra $CeO_2-115/250^\circ\text{C}$.

A partir da temperatura de calcinação de 300°C , bandas de absorção características do MOF, como descrito anteriormente, não são observadas para os compostos $CeO_2-115/300^\circ\text{C}$ e $CeO_2-115/350^\circ\text{C}$. Bandas em 3402 e 1531 cm^{-1} são atribuídas à vibração $\nu(-OH)$ da água adsorvida fisicamente à superfície dos compostos e bandas em 489 cm^{-1} referentes à vibração de metal-oxigênio $\nu(Ce-O)$ do CeO_2 .²³

5.4.3. Morfologia dos CeO_2

A morfologia dos compostos CeO_2-115/T foi investigada por MEV e as imagens estão apresentadas na Figura 35a-c. Os resultados discutidos no item “5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Ce-BTC” aponta que o Ce-BTC-24h- 115°C apresenta partículas aglomeradas em forma de hastes.¹⁵ As partículas obtidas pela calcinação dos MOFs seguem praticamente o mesmo padrão de morfologia dos seus precursores, mantendo a forma e tamanho de haste do MOF de partida.²²

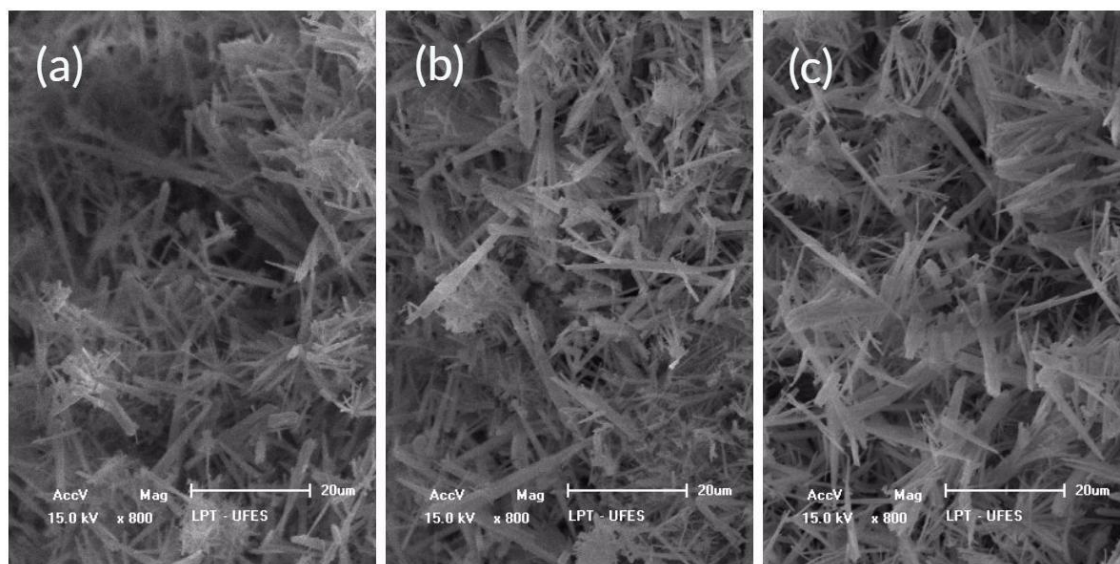


Figura 35. Imagens de MEV dos (a) $\text{CeO}_2\text{-115/250}^\circ\text{C}$, (b) $\text{CeO}_2\text{-115/300}^\circ\text{C}$, (c) $\text{CeO}_2\text{-115/350}^\circ\text{C}$.

5.4.4. Adsorção de N_2 dos CeO_2

A isoterma de adsorção de N_2 da amostra $\text{CeO}_2\text{-115/300}^\circ\text{C}$ foi feita pelo método BET e está apresentada na Figura 36. Ao comparar as S_{BET} do óxido e de seu MOF precursor, percebe-se que o processo de calcinação gera partículas menores e consequentemente com S_{BET} maior. O valor de S_{BET} do $\text{Ce-BTC-36h-115}^\circ\text{C}$ é $24,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o valor de S_{BET} do $\text{CeO}_2\text{-115/300}^\circ\text{C}$ é $39,04$. Além disso, a isoterma de adsorção do $\text{CeO}_2\text{-115/300}^\circ\text{C}$ apresenta perfil do tipo II que caracteriza sólidos macroporosos.¹⁴⁰

A partir da análise dos resultados de S_{BET} juntamente com a análise das imagens de MEV do $\text{Ce-BTC-36h-115}^\circ\text{C}$ e dos $\text{CeO}_2\text{-115/T}$, é possível afirmar que a calcinação dos MOFs provoca redução do tamanho das partículas, duplicando o valor do volume de nitrogênio adsorvido pelas amostras calcinadas. Assim como no trabalho de Zhang e colaboradores (2018)¹⁴ que produziram MOFs com S_{BET} de $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e duplicou para $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ao passar por tratamento térmico a 300°C , em consequência da perda do solvente presente nos poros dos MOFs, aumentando sua S_{BET} .

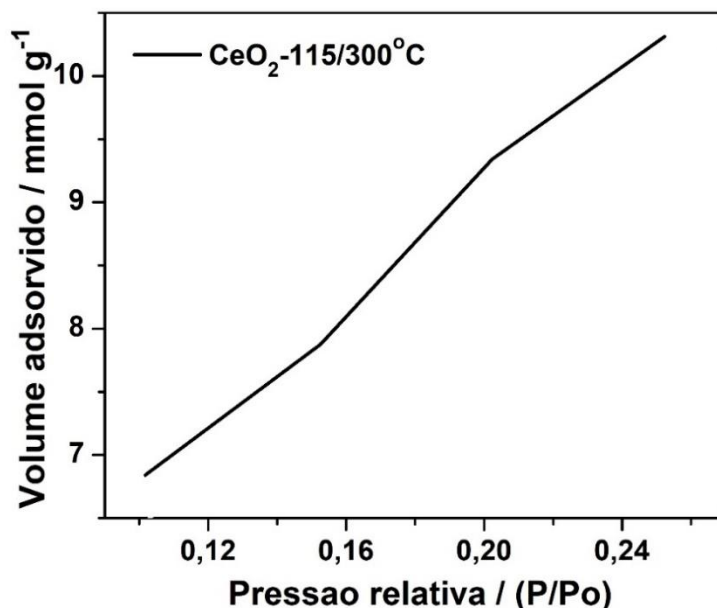


Figura 36. Isoterma de adsorção de N₂ do CeO₂-115/300°C.

5.5. Caracterização estrutural e composicional dos compósitos

5.5.1. Difração de raios X dos Ce-BTC-OG_{x%} e CeO₂-rOG_{x%}

Os difratogramas de raios X dos compósitos (Ce-BTC-OG_{x%}) obtidos a partir da síntese do Ce-BTC-24h-115°C na presença de 5, 10 e 30% de OG estão representados na Figura 37. Todos os difratogramas apresentam os picos referentes ao Ce-BTC-24h-115°C (Figura 23), inclusive aqueles característicos da família dos MOF-76 localizados em 8,4 e 10,6°.^{3,7,14,15,16}

Geralmente, as mudanças no padrão de difração são atribuídas à distorção estrutural do MOF causada, entre outros fatores, pela presença de impurezas no meio reacional.¹ A presença do OG *in situ* durante a síntese não deslocou os valores 2 θ dos picos e não gerou novas fases no difratograma, porém a cristalinidade dos compósitos foi alterada pela presença do OG.

Apesar dos Ce-BTC-OG_{x%} não apresentarem um pico alargado em 12,8° característico do óxido de grafeno,¹⁹ sua presença é comprovada pelo alargamento dos demais picos e pelo aumento do ruído no difratograma, o que é característico de material amorfo como o OG.

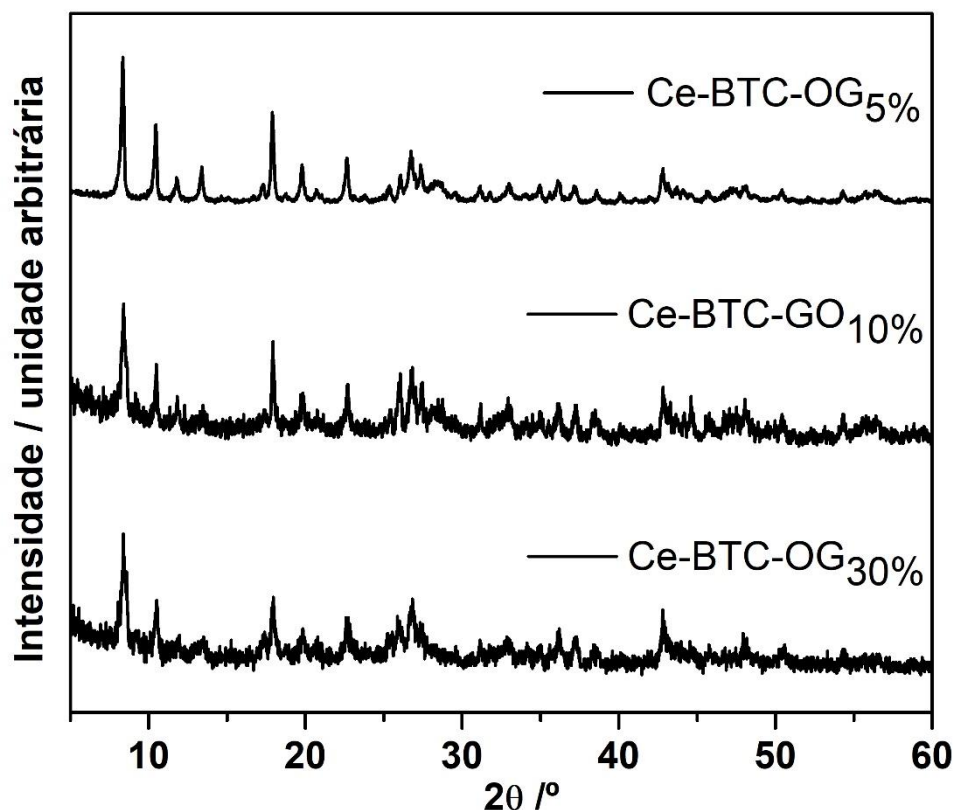


Figura 37. Difratogramas dos Ce-BTC-OG_x% na presença de 5, 10 e 30%.

Na Figura 38 estão apresentados os difratogramas dos CeO₂-rOG_x% obtidos a partir da calcinação dos Ce-BTC-OG_x% a 300 °C (temperatura suficiente para a transformação do MOF em óxido, como visto anteriormente). Ao comparar estes com o difratograma do CeO₂-115/300°C da Figura 33 e com aqueles reportados na literatura,^{14,15,22,23} verifica-se uma semelhança entre os perfis devido à existência de picos referentes ao CeO₂ em ângulos 2θ: 28,3, 33,0, 47,5 e 56,3°, correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220) e (311), respectivamente. No entanto, estes picos apresentam aumento da largura do pico à medida que o percentual de rOG aumenta, comprovando que a cristalinidade do compósito diminui na presença de maiores quantidades de compostos carbonosos.

Além dos picos característicos do CeO₂, os CeO₂-rOG_x% também apresentam o pico em 8,4° característico do MOF-76, diferentemente do que ocorre com os CeO₂ originado do MOF puro. Então conclui-se que, além do OG alterar a cristalinidade do MOF, este confere maior estabilidade à rede metal-orgânica quando o compósito é calcinado. O processo de calcinação do Ce-BTC-OG_x% a 300 °C gera o CeO₂-rOG_x%

com uma fase referente ao MOF remanescente, em consequência da estabilidade térmica conferida ao compósito pela sinergia existente entre seus componentes (MOF e matriz carbonosa).

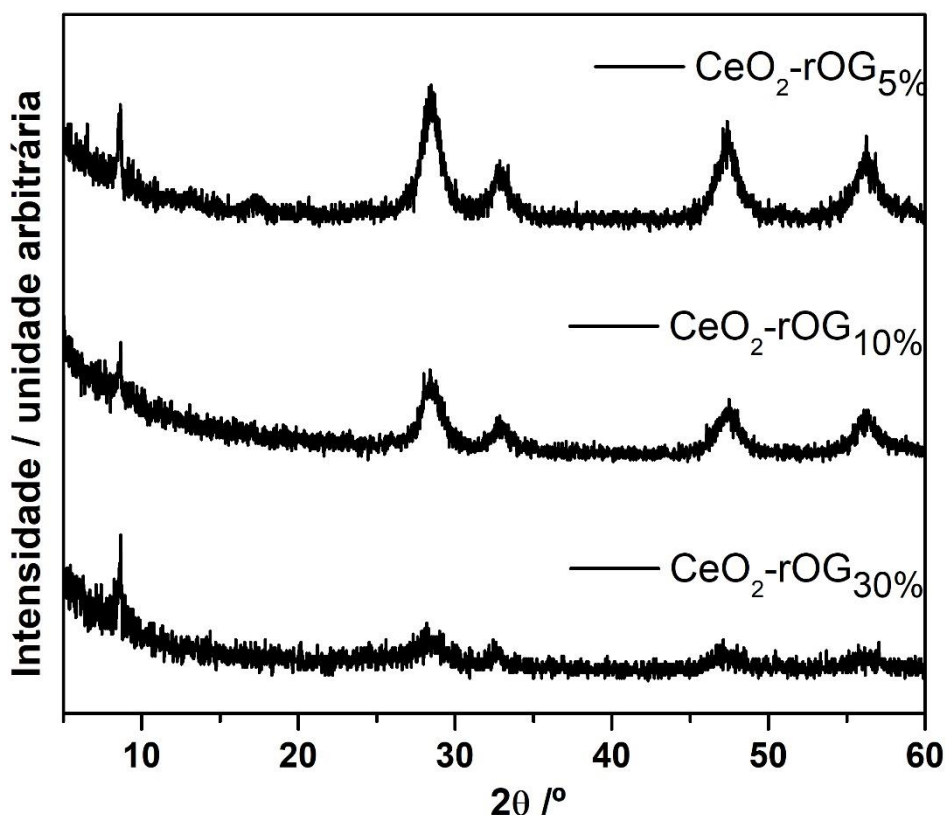


Figura 38. Difratogramas dos $\text{CeO}_2\text{-rOG}_x\%$ obtidos a partir da calcinação a 300 °C dos $\text{Ce-BTC-OG}_x\%$.

Para verificar este possível aumento na estabilidade térmica promovido pelo OG para o MOF, o $\text{Ce-BTC-24h-115}^\circ\text{C}$ e $\text{Ce-BTC-GO}_{30\%}$ foram analisados por TGA (Figura 39). As primeiras perdas de massa, para ambas as amostras, são referentes aos solventes água adsorvida e DMF, já a perda de massa referente à estrutura do ligante BTC se inicia em 350 °C para o $\text{Ce-BTC-24h-115}^\circ\text{C}$ e em 450 °C para o $\text{Ce-BTC-GO}_{30\%}$. Dessa forma, observou-se um aumento de 100 °C na temperatura de decomposição da estrutura do compósito em comparação ao MOF puro. Além disso, o trabalho de Caliman (2019)¹⁹ demonstrou o comportamento térmico do OG puro e comprovou que a perda de massa se inicia em 160 °C devido à eliminação dos grupos funcionais oxigenados, e sua decomposição térmica se completa a 365 °C. Portanto, a melhoria da estabilidade térmica exibida pelo $\text{Ce-BTC-GO}_{30\%}$ está relacionada à

perda de componentes do OG antes do restante da estrutura, aumentando a estabilidade térmica do compósito.

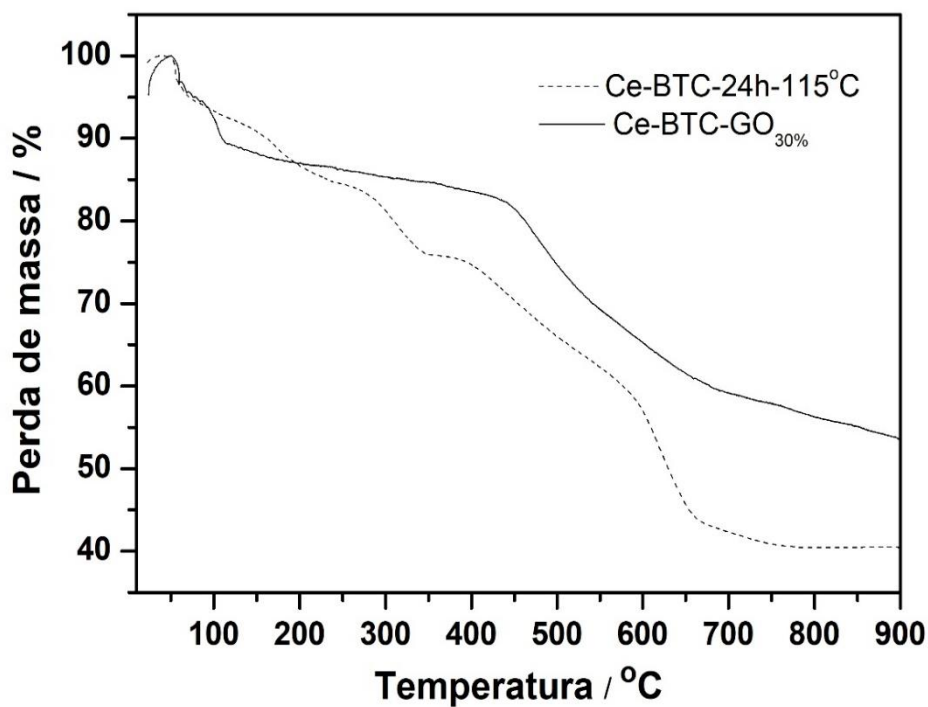


Figura 39. TG dos Ce-BTC-24h-115°C e Ce-BTC-GO_{30%}.

Na Tabela 6 estão os valores médios de tamanho de cristalito dos compósitos. Valores médios acima de 40 nm foram obtidos para os cristalitos dos compósitos CeBTC-OG_{5%} e CeBTC-OG_{10%}, enquanto para os de CeBTC-GO_{30%} foram obtidos em torno de 31 nm. A presença de OG causa a redução das partículas devido à interferência no estágio de crescimento do cristal durante a síntese. Quando o cristal, livre de impurezas, atinge um tamanho crítico, os núcleos de seus cristalitos continuam a crescer através da aglomeração desses cristais de pequeno tamanho. No entanto, na presença de outros materiais na solução, como o OG, interfere no crescimento padrão do cristal.⁴¹

Os compósitos calcinados CeO₂-rOG_{x%} apresentam partículas menores que os seus respectivos precursores (CeBTC-OG_{x%}), com valores D (tamanho médio dos cristalitos) em torno de 6 nm. Este fato comprova que o processo de calcinação reduz o tamanho das partículas, como visto anteriormente.

Tabela 6. Valores do tamanho médio dos cristalitos de Ce-BTC-OG_{x%} e CeO₂-rOG_{x%}.

Amostras	Plano de difração	(2 θ)	D (nm)	Amostras	Plano de difração	(2 θ)	D (nm)
Ce-BTC-OG_{5%}	(100)	8,33	41,48	CeO₂-rOG_{5%}	(111)	28,47	6,82
	(101)	10,43	46,01		(222)	32,86	6,99
	(110)	11,79	33,25		(220)	47,38	5,53
	(111)	13,37	38,72		(311)	56,28	5,23
	(200)	17,90	46,86				
	(210)	19,78	37,21				
	(113)	22,64	37,69				
Ce-BTC-OG_{10%}	(100)	8,40	29,29	CeO₂-rOG_{10%}	(111)	28,47	6,43
	(101)	10,46	48,70		(222)	32,88	6,62
	(110)	11,82	44,02		(220)	47,38	5,03
	(111)	13,44	40,82		(311)	50,38	5,01
	(200)	17,93	54,71				
	(210)	19,81	36,19				
	(113)	22,69	50,15				
Ce-BTC-OG_{30%}	(100)	8,40	24,18	CeO₂-rOG_{30%}	(111)	28,32	5,75
	(101)	10,48	41,47		(222)	32,60	11,97
	(110)	11,86	38,38		(220)	47,32	4,13
	(111)	13,43	35,98		(311)	56,22	4,36
	(200)	17,93	32,03				
	(210)	19,82	27,08				
	(113)	22,71	22,56				

5.5.2. Espectroscopia no infravermelho dos Ce-BTC-OG_{x%} e CeO₂-OG_{x%}

Os espectros no infravermelho dos compósitos Ce-BTC-OG_{5%}, Ce-BTC-OG_{10%} e Ce-BTC-OG_{30%} e do OG puro estão apresentados na Figura 40. Todas as bandas de absorção referentes ao Ce-BTC citadas anteriormente e reportadas na literatura estão presentes nos espectros dos compósitos, o que indica que a síntese do MOF na presença do OG *in situ* foi realizada com sucesso, confirmando os resultados de DRX.

Além das bandas do Ce-BTC, são observadas bandas de absorção referentes à vibração de ligações de grupos que caracterizam o OG: bandas por volta de 3200, 1050 e 1734 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C-O-C})$ e $\nu(\text{C=O})$, respectivamente. Especificamente para OG produzido pelo método Tour (na presença do H₂SO₄, H₃PO₄ e KMnO₄), a banda do $\nu(\text{C=O})$ é decorrente da vibração de grupos carboxil e carbonil presentes na superfície plana e bidimensional do OG.¹⁴² A banda de absorção $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ em 1620 cm⁻¹ se refere à insaturação do carbono sp² do anel aromático, que compõe a estrutura do OG, é vista claramente no espectro do OG puro. Porém, essa banda é mascarada (número de onda similar) nos espectros dos Ce-

BTC-OG_{x%}, em decorrência da presença das bandas referentes ao anel aromático do ligante BTC que está coordenado ao metal cério para a formação do MOF.^{1,19,143}

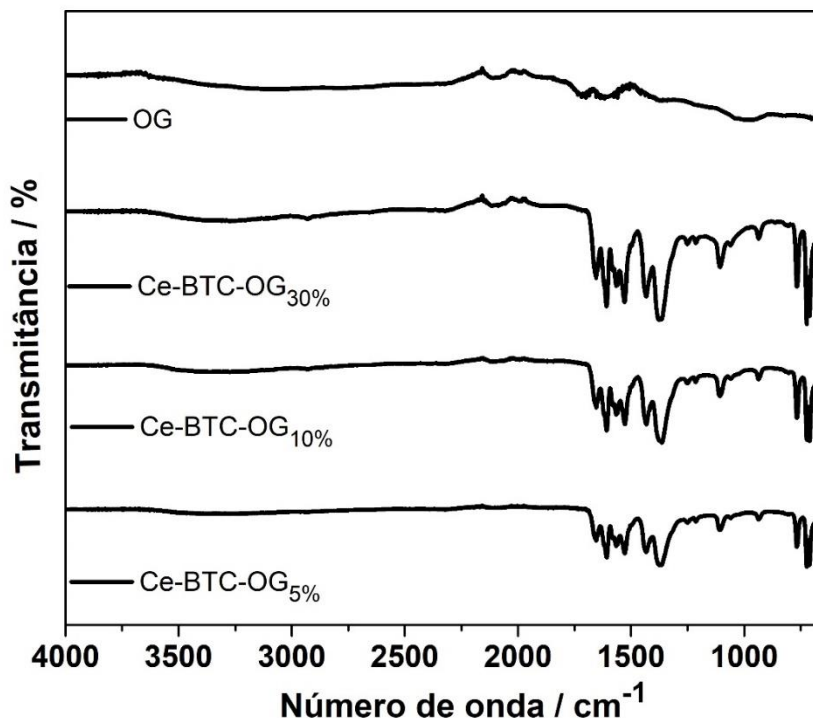


Figura 40. Espectros no Infravermelho das amostras do OG puro e dos Ce-BTC-OG_{x%} sintetizados na presença de 5, 10 e 30% de OG.

Na Figura 41 estão os espectros no infravermelho dos compósitos CeO₂-rOG_{x%} oriundos da calcinação a 300 °C dos Ce-BTC-OG_{x%}. Assim como ocorre com os CeO₂ oriundos dos Ce-BTC, as bandas de absorção características do MOF não estão presentes no espectro e observa-se novas bandas referentes à vibração do ν (-OH) da água em 1554 cm⁻¹, bandas características do CeO₂ por volta de 1641 e 1115 cm⁻¹. É evidente a perda de uma banda intensa referente à vibração do grupo carbonila ν (C=O) em 1655 cm⁻¹, confirmando a eliminação do solvente orgânico DMF.

A presença do OG causa o aparecimento de uma pequena banda de absorção na região de 1620 cm⁻¹ atribuída à vibração do ν (C=C)_{ar} do carbono sp² do anel aromático que compõe a sua estrutura, o que confirma a presença do OG no compósito e está em concordância com as análises de DRX.^{14,22,23}

É visto novamente que o OG confere estabilidade térmica aos MOFs ao serem calcinados. Essa informação é confirmada pela presença de bandas características do Ce-BTC-OG_{x%} no espectro no IV do CeO₂-rOG_{5%}. Diferentemente do que ocorre

com o CeO_2 -115/300 puro, que a uma mesma temperatura de calcinação não apresentou traços do Ce-BTC-24h-115°C de origem.

As bandas de absorção no espectro do CeO_2 -rOG_{5%}, se assemelham às bandas de absorção no espectro do CeO_2 -115/250°C. Vale relembrar que o CeO_2 -rOG_{5%} foi produzido pela calcinação do Ce-BTC-OG_{5%} a 300 °C, enquanto o CeO_2 -115/250°C foi obtido pela calcinação incompleta do Ce-BTC-24h-115°C a 250 °C. Assim, a presença de bandas características do MOF no CeO_2 -rOG_{5%} indica que a presença do rOG aumentou a estabilidade térmica do compósito. Os demais compósitos CeO_2 -rOG_{10%} e CeO_2 -rOG_{30%} apresentam espectros com características mais evidentes do rOG devido à sua maior % presente nos compósitos.

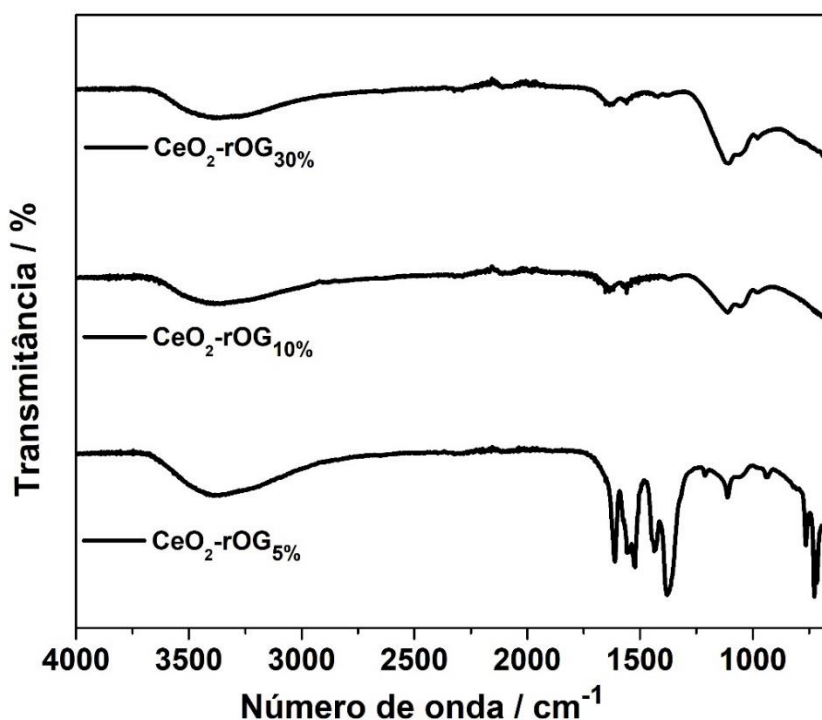


Figura 41. Espectros no IV do OG puro e dos CeO_2 -rOG_{x%} oriundo da calcinação a 300 °C dos Ce-BTC-OG_{x%} sintetizado na presença de 5, 10 e 30% de OG.

5.5.3. Morfologia dos Ce-BTC-OG_{x%} e CeO_2 -OG_{x%}

A morfologia dos compósitos foi analisada por MEV e as imagens estão apresentadas na Figura 42a-f. Enquanto a morfologia do Ce-BTC exibe uma estrutura semelhante a bastonetes formados pela aglomeração de agulhas, a morfologia dos Ce-BTC-OG_{x%} apresenta partículas heterogêneas se diferenciando ainda mais da morfologia *strawsheaves*.¹⁶

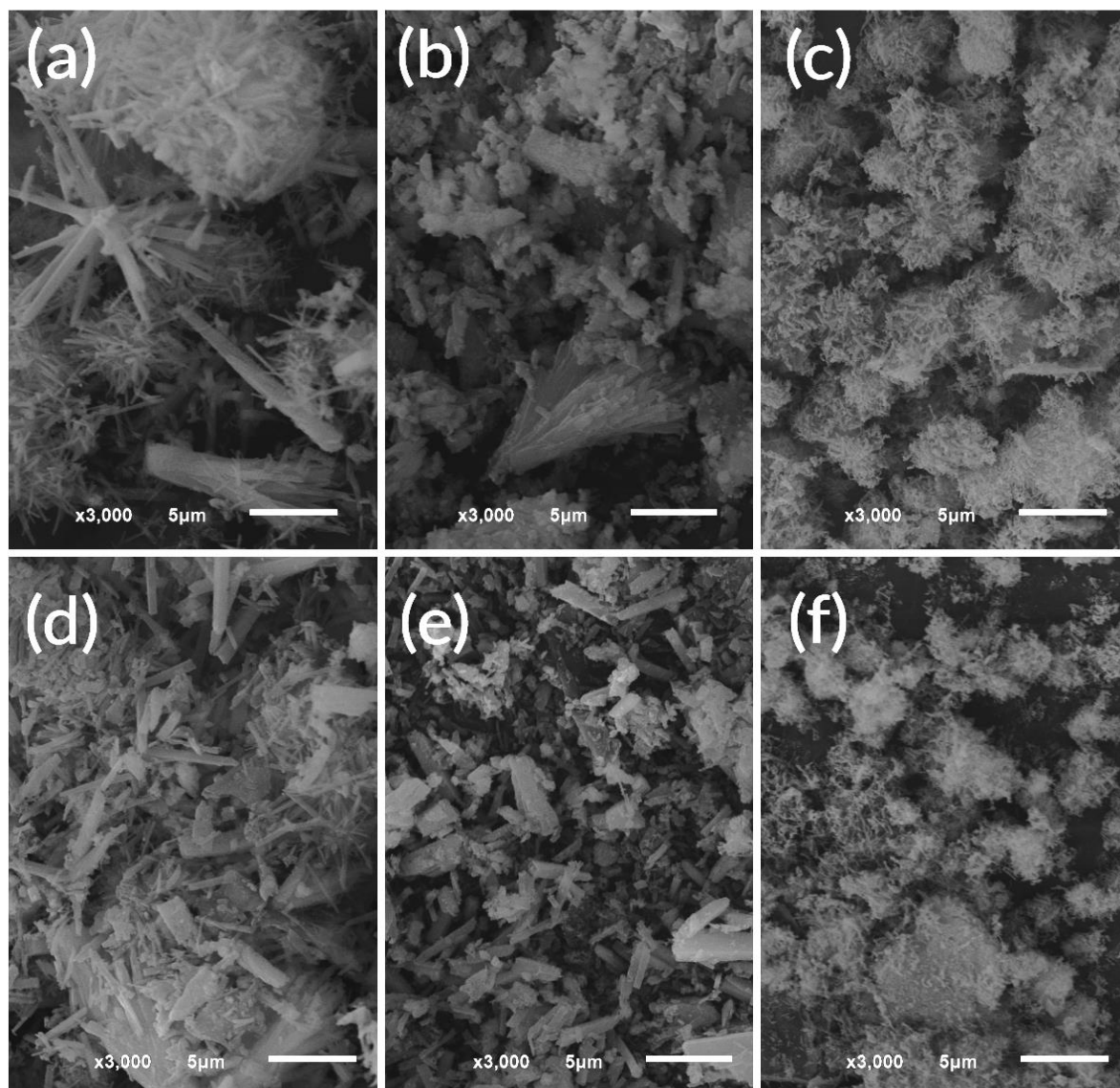


Figura 42. Imagens obtidas por MEV das amostras: (a) Ce-BTC-OG_{5%}, (b) Ce-BTC-OG_{10%}, (c) Ce-BTC-OG_{30%}, (d) CeO₂-rOG_{5%}, (e) CeO₂-rOG_{10%} e (f) CeO₂-rOG_{30%}.

O OG *in situ* na síntese do compósito leva a produção de partículas com tamanhos 4 vezes menores que as partículas de Ce-BTC. O aumento da quantidade de OG na síntese provoca a diminuição das partículas formadas, comprovada pelas imagens de MEV tanto dos Ce-BTC-OG_{x%} quanto dos CeO₂-rOG_{x%}. A redução do tamanho das partículas dos compósitos em relação aos respectivos compostos puros ocorre porque a presença do OG interfere na etapa de crescimento do cristal (MOF). O OG impede que os compósitos atinjam maiores tamanhos de cristalito, além de alterar a sua morfologia em relação ao MOF puro, assim como mencionado anteriormente na análise do tamanho do cristalito.

A morfologia detalhada de Ce-BTC-OG_{30%} e CeO₂-rOG_{30%} foi avaliada por MET (Figura 43). A presença de OG é evidente na superfície das partículas do MOF e do óxido pela diferença de tonalidade, uma vez que o OG se apresenta com a coloração mais escura que os demais componentes. Além disso, a mudança na morfologia de Ce-BTC-OG_{30%} quando calcinado em CeO₂-rOG_{30%} é confirmada.

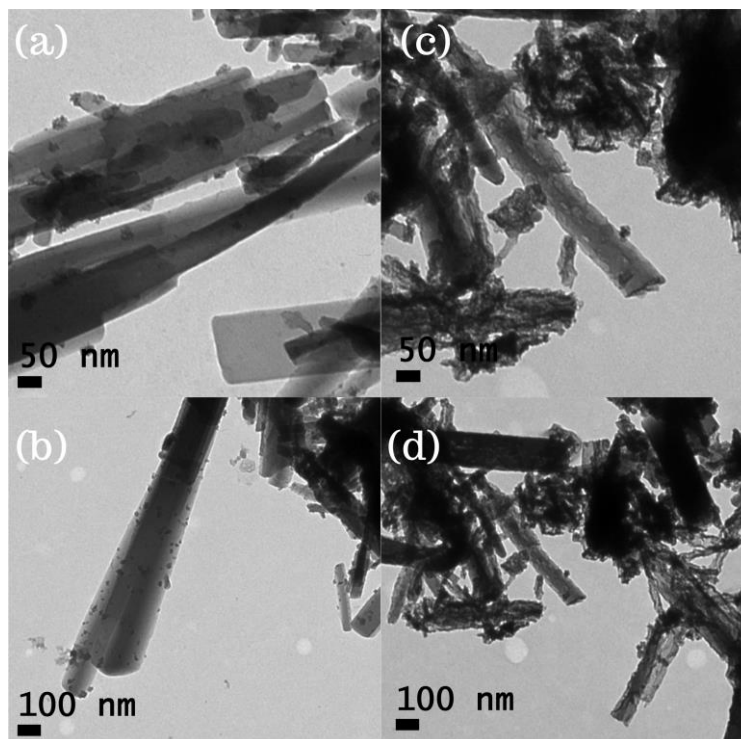


Figura 43. Imagens de MET: (a) e (b) Ce-BTC-OG_{30%}; (c) e (d) CeO₂-rOG_{30%}.

5.5.4. BET dos Ce-BTC-OG_{x%}

A isoterma de adsorção de N₂, Figura 44, foi obtida apenas para o Ce-BTC-OG_{30%}. O Ce-BTC-OG_{30%} apresentou S_{BET} de 24,16 m² g⁻¹, sendo praticamente igual a S_{BET} obtida para o Ce-BTC (24,13 m² g⁻¹).¹⁶ O valor da S_{BET} para o compósito tende a manter inalterado em relação ao MOF puro devido à compensação entre dois fatores: 1) o OG está presente na estrutura do MOF, preenchendo os seus poros e adsorvido na superfície do MOF adsorvendo N₂, porém em menor proporção (S_{BET} do OG: 10 m² g⁻¹);¹⁹ 2) a presença do OG na síntese promove a redução das partículas do Ce-BTC-OG_{30%}, gerando maior área superficial, contribuindo positivamente para o aumento da adsorção.

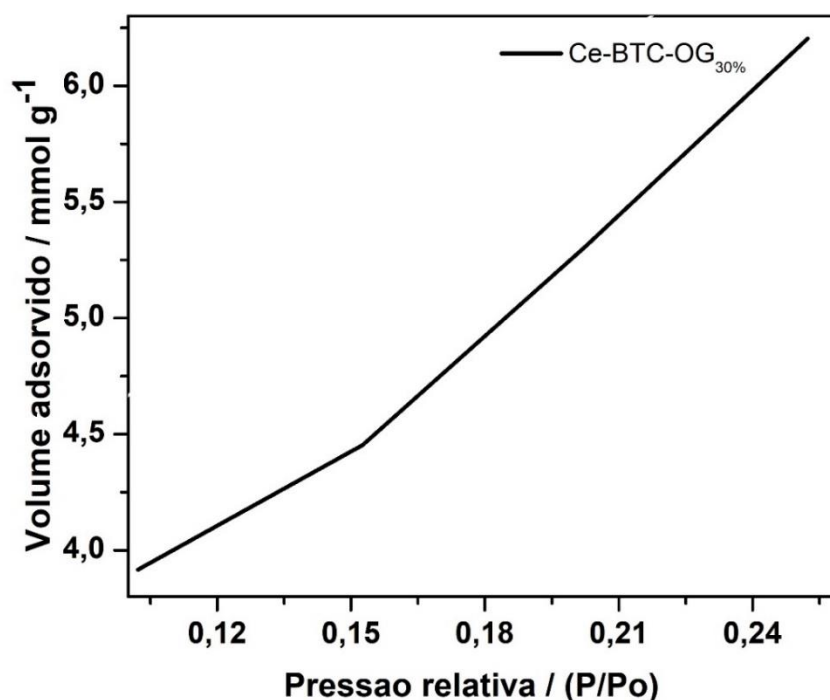
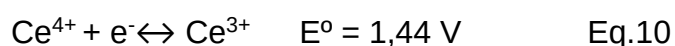


Figura 44. Isoterma de adsorção de N₂ do Ce-BTC-OG_{30%}.

5.6. Resultados eletroquímicos

5.6.1. Voltametria cíclica

Primeiramente, os testes de Voltametria Cíclica foram aplicados ao MOF Ce-BTC-24h-115°C e aos óxidos CeO₂-115/T e, na sequência, aos compósitos Ce-BTC-OG_{x%} e CeO₂-rOG_{x%}, com o objetivo de analisar a capacidade do par Ce³⁺/Ce⁴⁺ em sofrer a reação redox em um determinado intervalo de potencial, de acordo com a equação 10:



Inicialmente, foram feitos testes em diferentes concentrações de eletrólito e faixas de potencial para definir parâmetros que decorram em melhores resultados. Ajustou-se a concentração do eletrólito H₂SO₄ em 2,0 mol L⁻¹, na qual foi possível obter picos do processo redox do íon cério, o que não foi possível em concentrações menores do eletrólito. E ajustou-se a faixa de potencial de trabalho entre 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), onde foi identificada a área ativa do eletrodo, além dos picos anódicos e catódicos.

Na Figura 45 está apresentado o voltamograma do composto Ce-BTC-24h-115°C, onde é visto que, na varredura no sentido anódico (sentido positivo) há um pico por volta de 1,3 V referente à oxidação do íon Ce^{3+} para Ce^{4+} . Enquanto na varredura no sentido catódico (sentido negativo) há um pico por volta de 1,2 V referente à redução do íon Ce^{4+} para Ce^{3+} . Ambos os picos referentes ao processo faradáico, ou seja, processo redox referente à transição entre os estados de oxidação do cério.

O Ce-BTC-24h-115°C gera um ciclo voltamétrico com 0,467 A g⁻¹ de corrente anódica, 16,47 C g⁻¹ de densidade de carga anódica; 0,079 A g⁻¹ de corrente catódica e 9,20 C g⁻¹ de densidade de carga catódica.^{65,74,75,107,108} Portanto, o Ce-BTC-24h-115°C apresenta caráter eletrocatalítico, o que está relacionado à característica estrutural do MOF e consequente exposição dos seus sítios ativos, facilitando a ocorrência dos processos eletrocatalíticos.^{65,74,75,107,108}

Na Figura 45 também estão apresentados os resultados de VC dos CeO_2 -115/T e observa-se um estreitamento do ciclo voltamétrico dos óxidos em relação ao MOF. Os óxidos apresentam 0,267 A g⁻¹ e 0,093 A g⁻¹ de corrente anódica e catódica, respectivamente, que são valores inferiores aos obtidos pelo Ce-BTC-24h-115°C. Além disso, a densidade de carga diminui por volta de mil vezes para os óxidos em comparação ao MOF.

A diferença de comportamento entre os óxidos e o MOF está relacionada à diferença entre suas estruturas e composição. Ambos os componentes dos MOFs, íons metálicos e ligantes orgânicos, são fontes portadoras de carga, com elétrons π altamente deslocalizados que contribuem para uma alta mobilidade de carga no composto.¹⁴⁵ Por isso, valores de *band-gap* dos MOFs podem ser controlados através da escolha dos seus componentes: ligante e variações de funcionalização; metal e escolha do estado de oxidação.⁷¹

Materiais compostos pelos íons cério, em geral, são considerados semicondutores com valores altos de *band-gap*, ou seja, necessitam de uma considerável energia para que o elétron passe de sua banda de valência para a banda de condução.^{24,69,70} Por exemplo, compostos que apresentam o íon Ce^{4+} , como o CeO_2 , possuem o *band-gap* entre 3 e 4 eV.⁶⁹ Ao mesmo tempo que compostos contendo íons Ce^{3+} , possuem *band-gap* entre 2 e 3 eV. A presença de íons Ce^{3+} na rede cristalina do material causa um desvio para o vermelho (menores frequências da onda eletromagnética e consequentemente menor energia) na absorbância do

material. Esse estreitamento do *band-gap* está associado à defeitos e vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do material causados pela redução do íon Ce^{4+} em Ce^{3+} .^{14,69}

Portanto, baseado em valores de *band-gap* encontrados na literatura, a presença de Ce^{3+} no Ce-BTC-24h-115°C contribui para a redução do seu *band-gap*, facilitando a transferência de elétrons e justificando o melhor desempenho eletroquímico apresentado nos testes de VC, em comparação aos óxidos que contém Ce^{4+} .

A diferença da área eletroativa entre o MOF e os CeO_2 -115/T, também está associada ao fato de que o Ce^{4+} possui maior facilidade de formar complexos estáveis com o ânion SO_4^{2-} , presente no eletrólito, que o Ce^{3+} , pois o estado de oxidação (IV) - $[\text{Xe}]4f^0$ possui os orbitais 6s e 4f livres.⁷⁴ E como existe grande exposição dos íons Ce^{4+} ao eletrólito na superfície do eletrodo, devido à sua estrutura cristalina tipo fluorita, facilita a formação do complexo $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ e causa a perda de sítios ativos à medida que ocorrem as ciclagens, segundo as equações:¹⁰⁷



Portanto, o Ce-BTC-24h-115°C apresentou maior densidade de corrente para uma mesma faixa de potencial aplicado em relação aos CeO_2 -115/T, além de evidenciar os picos de oxidação e de redução para a transição $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ quando o potencial é variado.

Dentre as amostras de CeO_2 -115/T, o melhor resultado é obtido pelo CeO_2 -115/250°C, atingindo 0,267 A g⁻¹ e 0,093 A g⁻¹ de corrente anódica e catódica, respectivamente. Esse resultado pode ser justificado não apenas pelas suas características estruturais, mas também pela sua composição. Conforme confirmado pelo DRX na Figura 33, o CeO_2 -115/250°C contém MOF com Ce^{3+} em sua composição.

Além da presença de íons Ce^{3+} , a melhor resposta eletroquímica do CeO_2 -115/250°C entre as amostras de CeO_2 -115/T pode ser justificada pelo processo de calcinação, o qual resultou em cristalitos de CeO_2 -115/250°C com tamanho 5 vezes maiores que os demais óxidos. A relação entre o tamanho do grão e o *band-gap* é significativo para a resposta eletroquímica. O aumento do tamanho do grão por

aglomeração de partículas provoca uma diminuição da separação energética entre as bandas de valência e condução, devido à sobreposição de orbitais de partículas vizinhas, dessa forma facilitando a transferência de elétrons e melhorando as respostas eletroquímicas.^{146,147}

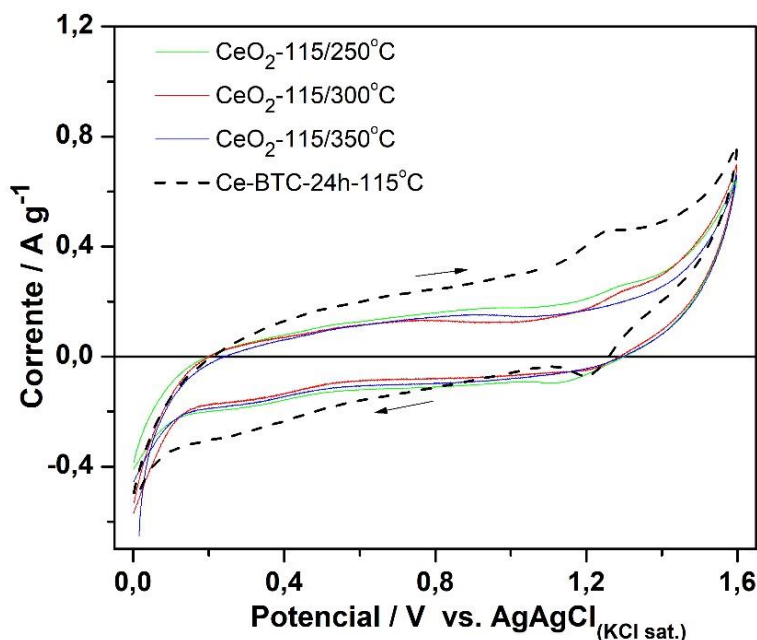


Figura 45. Voltamogramas do Ce-BTC-24h-115°C e dos CeO₂-115/T. Análise feita em meio ácido (H₂SO₄, 2 mol L⁻¹), 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl_(sat. KCl), velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.

Na Figura 46a estão apresentados os testes de VC para os compósitos Ce-BTC-OG_x%, onde x = 5, 10 e 30% de OG e na Figura 46b estão os testes de VC para os compósitos CeO₂-rOG_x%, originados da calcinação a 300 °C dos Ce-BTC-OG_x%.

Em geral, a incorporação de OG e rOG aumenta a cinética de transferência de carga dos compósitos devido às suas estruturas bidimensionais composta por átomos de carbono sp² e sp³ dispostos em uma forma hexagonal com orbitais π que contribuem para o deslocamento da nuvem de elétrons.^{20,21} Dessa forma, os OG e rOG contribuem para alcançar maior área eletroativa, aumentando a corrente para todos os compósitos dentro da mesma faixa de potencial.¹

Além da contribuição estrutural, os OG e rOG exibem baixos valores de *band-gap* em torno de 2,4 e 1,69 eV, respectivamente, aumentando a condutividade elétrica dos materiais.¹⁴⁸ Como consequência, todos os compósitos com matrizes carbonosas apresentam melhor resposta eletroquímica em comparação aos respectivos MOFs e

óxidos sem matriz carbonosa, o que está de acordo com os resultados obtidos na literatura.^{149,150}

Os compósitos binários ($\text{CeO}_2\text{-rOG}$) estudados por Li e Liu (2018)¹⁴⁹ apresentaram maior capacitância eletroquímica e melhor estabilidade do que cada componente individual como materiais do eletrodo supercapacitor. Ramachandran e colaboradores (2018)¹⁵⁰ atribuíram aos efeitos sinérgicos existentes entre os componentes do Ce-MOF/OG a facilidade do transporte iônico na interface eletrodo/eletrólito, apresentando alto desempenho do material como supercapacitor. Ambos os trabalhos apresentam um aumento de aproximadamente 3 vezes nos valores de capacitância e maior valor de corrente para compósitos em comparação aos materiais livres de material carbonoso.

Assim como observado anteriormente que existe diferença de comportamento entre o Ce-BTC-24h-115°C e os $\text{CeO}_2\text{-115°C/T}$, os $\text{Ce-BTC-OG}_{x\%}$ também apresentaram melhor desempenho eletroquímico que os $\text{CeO}_2\text{-rOG}_{x\%}$. Esperava-se uma melhora mais evidente para os $\text{CeO}_2\text{-rOG}_{x\%}$ pela presença do rOG em relação aos $\text{Ce-BTC-OG}_{x\%}$ que possuem OG, pois o rOG possui valor de *band-gap* menor do que OG. Entretanto, a diferença entre os valores de *band-gap* dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} prevalece à diferença de *band-gap* existente entre as matrizes carbonosas, favorecendo eletroquimicamente os compósitos com estrutura de MOF.¹⁴⁸

Enquanto o $\text{Ce-BTC-OG}_{30\%}$ atingiu $0,506 \text{ A g}^{-1}$ e $0,246 \text{ A g}^{-1}$ de corrente anódica e catódica, respectivamente, o $\text{CeO}_2\text{-OG}_{30\%}$ atingiu $0,347 \text{ A g}^{-1}$ de corrente anódica e $0,134 \text{ A g}^{-1}$ de corrente catódica. Além disso, as densidades de carga anódica e catódica de $\text{CeO}_2\text{-OG}_{30\%}$ são $12,93 \text{ C g}^{-1}$ e $9,7 \text{ C g}^{-1}$, respectivamente, que são inferiores a $19,92 \text{ C g}^{-1}$ de densidade de carga anódica e $16,94 \text{ C g}^{-1}$ de densidade de carga catódica obtidas para $\text{Ce-BTC-OG}_{30\%}$.

O $\text{Ce-BTC-OG}_{30\%}$ apresenta os melhores resultados entre todos os compósitos, evidenciando seu comportamento eletrocatalisador com ocorrência de corrente faradáica nos testes VC durante a transição entre os estados de oxidação do cério, além dos valores de densidade de corrente atingidos.

O $\text{Ce-BTC-OG}_{30\%}$ também pode ser classificado como um pseudocapacitor em decorrência da sua área ativa apresentada em seu ciclo voltamétrico, a qual é originada da soma da corrente capacitiva, que foi aumentada pela presença do OG, e da corrente faradáica, referente à transição entre os estados de oxidação do cério, que se manteve mesmo na presença do OG.

A presença de OG melhora o comportamento capacitivo de Ce-BTC-OG_{30%}, comprovado pela razão q_a/q_c (densidade de carga anódica/densidade de carga catódica). Por exemplo, q_a/q_c para Ce-BTC-OG_{30%} é 1,17, enquanto q_a/q_c para Ce-BTC-24h-115°C é 1,79. A relação q_a/q_c de Ce-BTC-OG_{30%} está mais próxima de 1, portanto, exibe maior capacidade de reversibilidade da reação eletroquímica em relação ao Ce-BTC-24h-115°C.

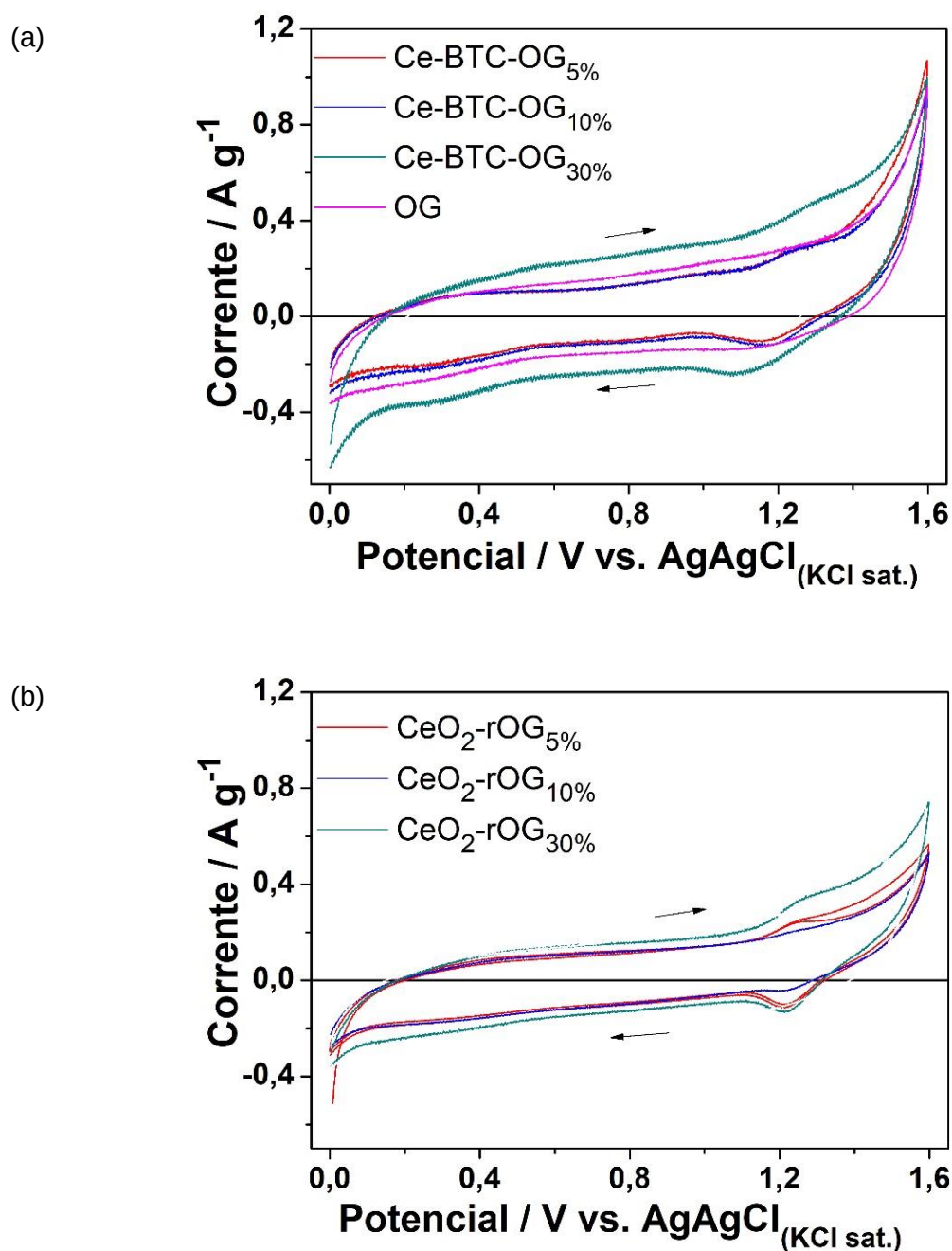


Figura 46. (a) Voltamogramas dos compósitos Ce-BTC-OG_{x%} e do OG; (b) voltamogramas dos compósitos de CeO₂-rOG_{x%}. Análises feitas em meio ácido (H₂SO₄, 2 mol L⁻¹), 0 a 1,6 V vs. Ag/AgCl_(sat. KCl), velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.

5.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os dados de EIE foram analisados através dos Diagramas de Nyquist e ajustados pelo Software EIS Spectrum Analyzer a partir dos circuitos compostos por: R_1 , R_2 , C_1 e CPE. R_1 representa a resistência da solução e R_2 representa a resistência associada ao processo de transferência de carga e processo faradáico do material. C_1 é a capacitância associada à dupla camada elétrica e o CPE representa o elemento de fase constante, o qual é utilizado para eletrodos porosos, os quais possuem uma análise mais complexa em regiões de baixa frequência (cinética da reação pode ser limitada por difusão) e a interpretação física da capacitância não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante.^{151,152}

Os resultados de EIE são representados através de um gráfico da impedância imaginária (Z'') versus a impedância real (Z'). Cada ponto do gráfico representa uma frequência: a parte inferior esquerda da curva correspondente às altas frequências e está associada à R_1 ; a região de frequências intermediárias está associada à R_2 ; a região de baixas frequências está associada à processos de transferência de massa e a C_1 . O processo eletroquímico global é representado tanto pelos componentes do circuito quanto pelas diferentes regiões de frequência.¹⁵¹⁻¹⁵⁴

Os resultados de impedância dos Ce-BTC-24h-115°C, Ce-BTC-OG_{30%} e OG estão representados na Figura 47 e os valores dos componentes do circuito estão apresentados na Tabela 7. Valores baixos de resistência da solução (R_1) foram observados para os três testes, variando entre 2 e 5 Ωcm^2 . Enquanto o valor de resistência do eletrodo (R_2) varia de acordo com a composição do material que reveste o eletrodo de trabalho, aumentando na seguinte sequência: Ce-BTC-OG_{30%} < OG < Ce-BTC-24h-115°C. Quanto menor a resistência do sistema, mais significativo será o fluxo de corrente causado por pequenas mudanças de potencial na interface polarizável.

Portanto, os dados de impedância sugerem que o Ce-BTC-OG_{30%} tem a menor resistência à transferência de elétrons, concordando com os resultados de VC. Isso ocorre em consequência do efeito sinérgico causado pela combinação das características dos componentes que formam o compósito (MOF e OG), ambos contribuem de forma positiva para melhorar as propriedades eletroquímicas. Além disso, tanto Ce-BTC-OG_{30%} quanto o Ce-BTC-24h-115°C apresentam características

capacitivas, devido aos seus valores de n maiores que 0,6 e valores de C_1 similares aos disponíveis na literatura.^{150,153,154}

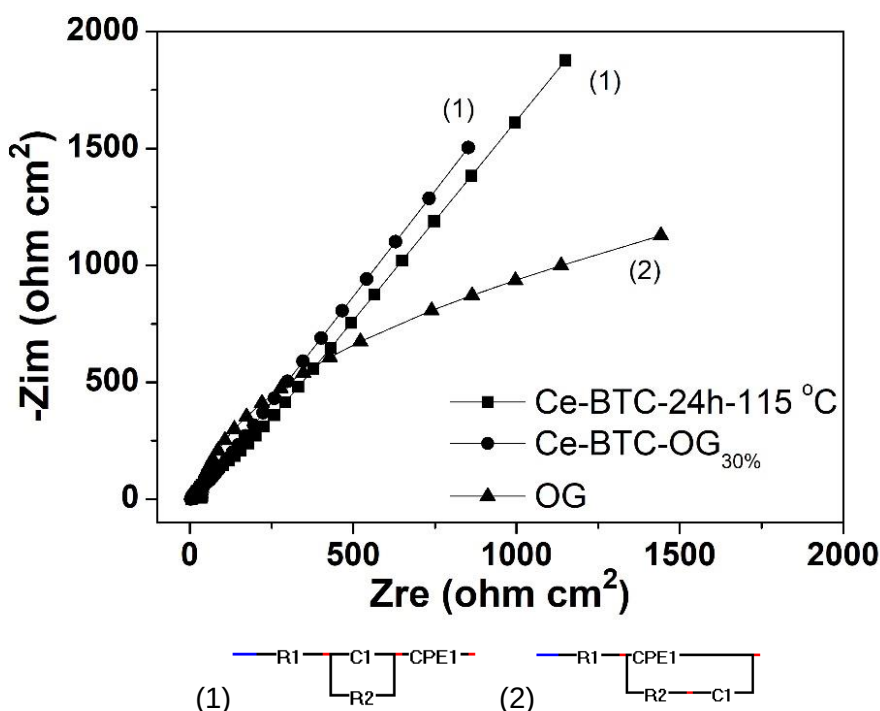


Figura 47. Diagramas de Nyquist dos OG, Ce-BTC-24h-115°C e Ce-BTC-OG_{30%} em potencial 0,4 V vs. AgAgCl_(KCl Sat.), em H₂SO₄ 2,0 mol L⁻¹ e ajustados pelo Software EIS Spectrum Analyzer.

Tabela 7. Valores dos componentes dos circuitos dos OG, Ce-BTC-24h-115°C e Ce-BTC-OG_{30%} a 0,4 V vs. AgAgCl_(KCl Sat.), obtidos pelo ajuste dos Diagramas de Nyquist pelo Software EIS Spectrum Analyzer.

Composto	Chi-square	R ₁ (Ω.cm ²)	Erro %	R ₂ (Ω.cm ²)	Erro %	C ₁ (μF cm ⁻²)	Erro %	CPE (Fs ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾ cm ⁻²)	Erro %	n	Erro %
OG	0,0022	4,62	7,3	27,06	2,2	1805,0	15,9	877	13,9	0,2631	2,3
Ce-BTC-115 °C	0,0066	5,32	4,2	50,37	8,8	4841,7	10,9	2889,8	3,5	0,6637	0,4
Ce-BTC-OG _{30%}	0,0017	2,49	1,3	12,15	7,2	3340,8	7,7	3255,5	0,6	0,6786	0,3

A partir dos resultados obtidos anteriormente, o Ce-BTC-OG_{30%} foi testado novamente em três diferentes potenciais e seus resultados apresentados na Figura 48 e Tabela 8. Os valores dos componentes do circuito não variaram significativamente com a variação do potencial aplicado durante o teste, considerando um desvio padrão menor que 10% para a média dos valores dos componentes do circuito em diferentes potenciais aplicados. Portanto, pode-se considerar que o Ce-

BTC-OG_{30%} é um material estável e sua aplicação como eletrodo em processos eletroquímicos se estende em uma grande faixa de potencial.

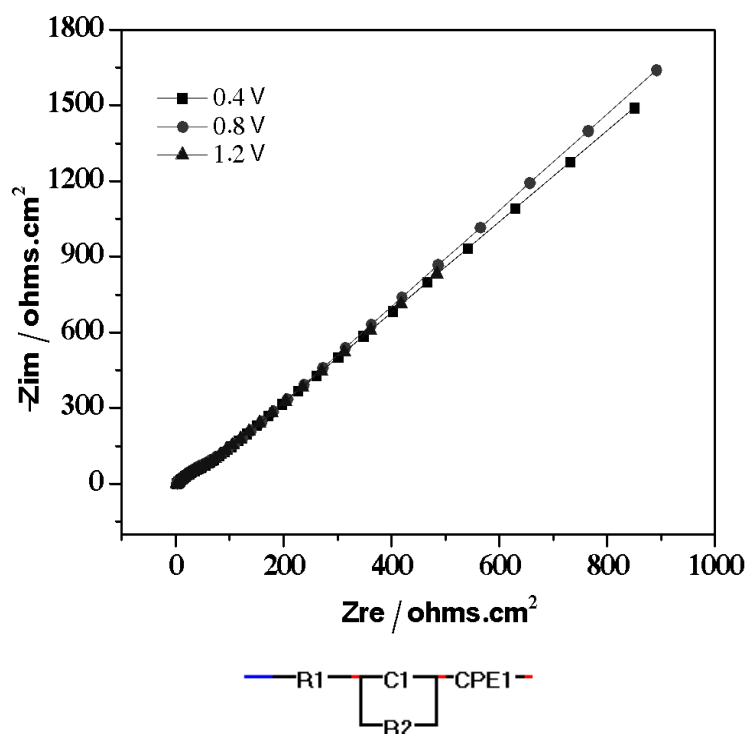


Figura 48. Diagramas de Nyquist do Ce-BTC-OG_{30%} em potenciais 0,4, 0,8 e 1,2 V, em H₂SO₄ 2,0 mol L⁻¹ e ajustado pelo Software EIS Spectrum Analyzer.

Tabela 8. Valores dos parâmetros dos Diagramas de Nyquist do Ce-BTC-OG_{30%} em potenciais 0,4, 0,8 e 1,2 V obtidos pelo ajuste dos Diagramas de Nyquist pelo Software EIS Spectrum Analyzer.

Composto	Potencial (V)	Chi-square	R ₁ (Ωcm ²)	R ₂ (Ω cm ²)	C ₁ (μF cm ⁻²)	CPE (Fs ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾ cm ⁻²)	n
Ce-BTC-OG _{30%}	0,4	0,0057	2,4466	21,148	3029,8	3272,3	0,6773
	0,8	0,0077	2,5222	31,827	3274,9	3139,1	0,69328
	1,2	0,0071	2,457	21,012	3089,5	3141,8	0,67735

5.6.3. Análise Tafel: testes de RDH e RDO

A atividade eletrocatalítica do compósito Ce-BTC-OG_{30%} na RDH e na RDO foi avaliada através de curvas de potencial (V vs. EPH) versus log da corrente (*logi*) obtidas experimentalmente e ajustadas (Figura 49a-d). Os resultados são representados pela equação de Tafel (Eq. 14) composta por: sobrepotencial (*η*) e densidade de corrente (*J*). A partir da inclinação de Tafel (*b'*) foi possível avaliar o comportamento eletrocatalítico do compósito. ^{1,155,156}

$$\eta = a + b' \log |J|$$

Eq. 14

As curvas de Tafel foram corrigidas pela queda ôhmica (iR_{Ω} , onde R_{Ω} varia de 0,10 a 0,13 Ω e foram determinados de acordo com o método de Shub e Reznick).^{157,158} Esse processo é feito para reduzir efeitos de fatores que causam desvio da linearidade em elevados sobrepotenciais, como por exemplo: resistência da interface (suporte carbonoso/camada ativa), resistência da solução, mudança no mecanismo eletródico da RDO/RDH, causando uma mudança no coeficiente de Tafel.

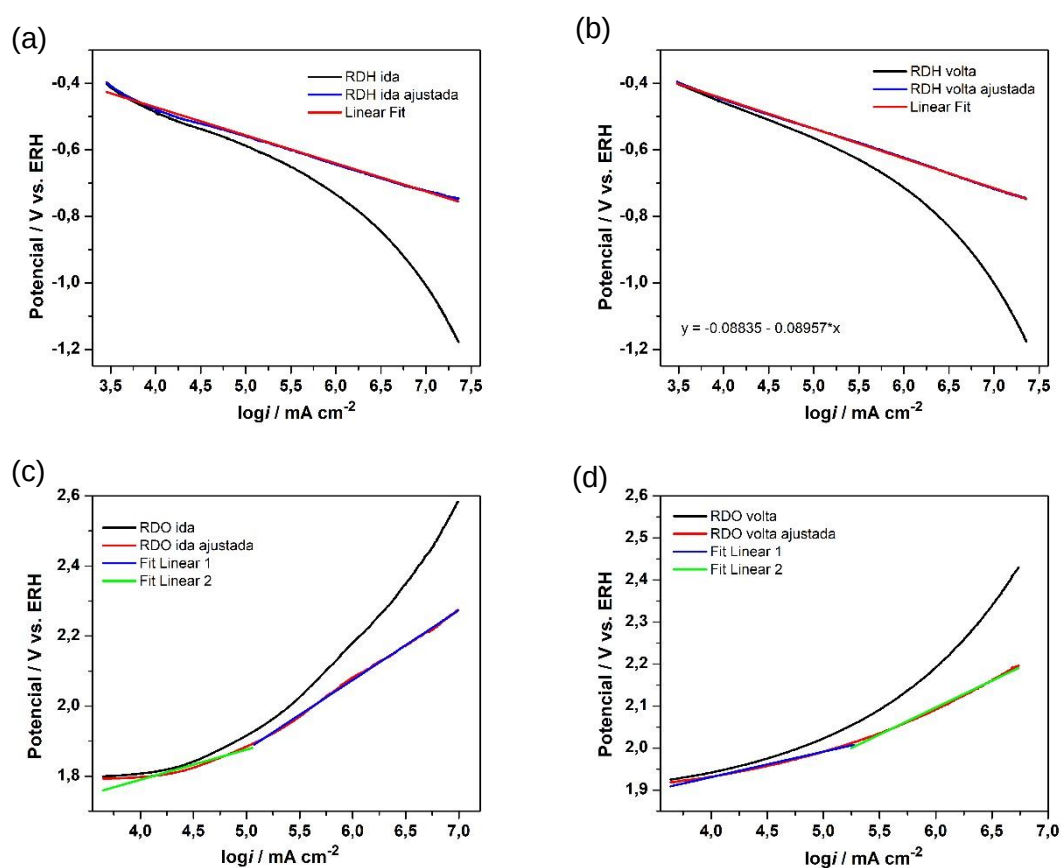


Figura 49. Curvas de RDH (a) ida e (b) volta ajustadas (-1,2 a -0,4 V vs. EPH). Curvas de RDO (c) ida e (d) volta ajustadas (1,8 a 2,6 V vs. EPH). Velocidade de leitura 60 $\mu\text{V s}^{-1}$.

No teste de RDH, o valor obtido para o coeficiente Tafel (b') para o Ce-BTC-OG_{30%} foi 84,3 mV dec⁻¹. De acordo com a literatura, existem mecanismos para RDH associados ao eletrodo de platina e seus respectivos valores de b' , em meio ácido, os quais podem ser associados ao comportamento de eletrodos com outras

composições. Os mecanismos reacionais ocorrem de acordo com os valores de b' e são apresentados através das seguintes etapas: ^{155,156,159-161}



A eficiência de um eletrodo em aplicações para RDH depende de sua composição, como analisado por Wen e Guan (2019)¹⁶¹ em seu trabalho de revisão, onde diversos valores da inclinação Tafel, de 33 a 133 mV dec⁻¹, foram apresentados. O resultado obtido para Ce-BTC-OG_{30%} é semelhante ao valor do coeficiente obtido para a maior atividade RDH do compósito sintetizado por Jahan e colaboradores (2013).¹ Em seu trabalho o MOF Cu-BDC atingiu 135 mV dec⁻¹, enquanto o mesmo MOF sintetizado na presença de OG atingiu 84 mV dec⁻¹, denominado Cu-BDC-OG_{8%},¹ comprovando que a presença do OG nos compósitos provoca o decréscimo dos valores da inclinação de Tafel da RDH, sendo assim um importante item da composição de eletrodos híbridos como alternativa ao eletrodo de Platina.¹

Além da presença de material carbonoso para a melhoria do comportamento do eletrodo na RDH, o cério também é mencionado por Xiong e colaboradores (2018)¹⁶⁰, que sintetizaram um material chamado de ZIF-8 e o compósito ZIF-8-CeO₂, onde é comprovado que a presença do íon cério melhora o poder catalítico do compósito. Obtiveram valores da inclinação de Tafel de 82 mV dec⁻¹ para o composto sem o íon cério e 53 mV dec⁻¹ para o compósito na presença do íon cério.

O teste de RDO exibe duas regiões lineares que indicam dois eventos para a reação de desprendimento de oxigênio, dessa forma dois valores dos coeficientes Tafel (b'_1 e b'_2) são obtidos para Ce-BTC-OG_{30%}: 60,5 mV dec⁻¹ e 127,9 mV dec⁻¹. Os coeficientes b'_1 e b'_2 são semelhantes aos valores teóricos da platina (61 mV dec⁻¹ e 122 mV dec⁻¹). Portanto, o Ce-BTC-OG_{30%} exibe resultados satisfatórios e sugere mecanismos de reação para RDO em meio ácido de acordo com as equações:^{162,163}



Procedimentos sintéticos de compósitos metal/carbono derivados de MOF e suas aplicações como catalisadores de RDO são resumidos por Farid e colaboradores (2018)¹⁶³ em seu trabalho de revisão. Muitos dos compostos são baseados em cobalto e níquel e apresentam valores que variam de 54 a 107 mV dec⁻¹ para a inclinação de Tafel. Os valores obtidos para o Ce-BTC-OG_{30%} se encontra dentro dessa faixa.

Jahan e colaboradores (2013)¹ também comprovaram em seu trabalho que o compósito na presença de OG apresentou melhores resultados para RDO. Foram obtidos 89 e 211 mV dec⁻¹ para o composto Cu-BDC, enquanto 65 e 157 mV dec⁻¹ para o compósito Cu-MOF-GO8wt%. Os valores obtidos para o Ce-BTC-OG_{30%} são menores que os valores dos coeficientes Tafel de Cu-MOF-GO8wt% apresentados por Jahan.¹

O compósito Ce-BTC-OG_{30%} apresenta bons resultados eletrocatalíticos e se aproxima de valores obtidos na literatura, inclusive a valores padrões do eletrodo de platina. Sua grande vantagem é a capacidade de atuar como um eletrodo bifuncional para RDH e RDO, apresentando bons resultados para ambas as reações. Além disso, a rota sintética para obtenção desse composto é simples e permite variações de parâmetros sintéticos, possibilitando variações das características específicas do compósito final e assim direcionar suas aplicações. Comparando com os trabalhos similares já publicados, o compósito produzido no atual trabalho promete eficiente alternativa aos catalisadores comerciais para reações eletroquímicas.

6. CONCLUSÃO

O trabalho dedicado a otimizar a síntese de um MOF-76 baseado no íon cério, a partir de um design fatorial 3^2 foi executado com sucesso pela primeira vez. Um total de nove sínteses foram realizadas combinando valores de tempo e temperatura e todos eles levaram com sucesso à estrutura $\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$, que foi confirmada pelas caracterizações físico-químicas quando comparadas com trabalhos publicados. Valores de rendimento superiores a 90% foram alcançados para reações realizadas a 115 °C por 24 h. A temperatura foi o parâmetro que mais afetou o rendimento da reação, além de afetar o tamanho, morfologia e área superficial das partículas.

Seguindo os parâmetros reacionais otimizados, compósitos à base de cério e matriz carbonosa foram produzidos com sucesso, caracterizados físico-quimicamente e testados quanto às suas propriedades eletroquímicas. O tratamento térmico a 300 °C foi suficiente para a conversão do Ce-BTC a CeO_2 , levando à diminuição do tamanho da partícula e ao aumento da área superficial, entretanto mantém a morfologia do precursor. O OG adicionado à síntese do Ce-BTC reduz a cristalinidade do MOF e de seu respectivo óxido, altera morfologia e diminui o tamanho de partícula. Também é comprovado que o OG aumenta a estabilidade térmica do compósito quando calcinado.

Dentre os ensaios eletroquímicos aplicados, o voltamograma apresenta maior área ativa do eletrodo para compósitos do que compostos livres de matriz carbonosa, devido à boa condutividade elétrica dos OG e rOG. Em relação aos compostos sem matriz carbonosa, o Ce-BTC apresenta uma área ativa do eletrodo maior do que o CeO_2 , devido à contribuição dos componentes dos MOFs portadores de elétrons π altamente deslocalizados, que contribuem para mobilidade de carga no composto, além da relação com os valores de *band-gap* encontrados na literatura. Portanto, melhores resultados de VC foram obtidos para compósitos com matriz carbonosa e presença do íon Ce^{3+} . A transferência de elétrons entre o par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ é observada em torno de 1,3 V para oxidação e 1,2 V para redução para todos os compósitos à base de cério.

O Ce-BTC-OG_{30%} apresentou menor resistência à passagem de elétrons e maior capacitância entre todos os compósitos pelos testes de EIE, além de estabilidade do eletrodo em diferentes potenciais. Os valores de inclinação Tafel para

os testes de RDH e RDO do Ce-BTC-OG_{30%} comprovam um comportamento satisfatório como eletrocatalisador bifuncional quando comparado aos valores reportados na literatura para eletrodos convencionais, como os de Pt. Todos os testes e estudos sugerem Ce-BTC-OG_{30%} como uma grande promessa para processos eletroquímicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JAHAN, M.; LIU, Z.; LOH, K. P. A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional for HER, OER and ORR. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5363-5372. 2013.
2. REN, Y.; CHIA, G. H.; GAO, Z. Metal-organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today*, **8**, 577-597, 2013.
3. ALMÁSI, M.; ZELENAK, V.; OPANASENKO, M.; CÍSAROVÁ, I. Ce(III) and Lu(III) metal-organic frameworks with Lewis acid metal sites: Preparation, sorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation. *Catal. Today*, **243**, 184-194, 2015.
4. HORIKE, S.; KITAGAWA, S. In: Farrusseng D (ed) Metal-Organic Frameworks. Applications from Catalysis to Gas Storage, 1st edn. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim. 2011.
5. FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; FLOR J. B. S.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M.; COURA, M. F. MOFs (Metal-Organic Frameworks): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. *Quim. Nova*, **41**, 1178-1191, 2018.
6. EDDAOUDI, M.; MOLIER, D. B.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T. M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319-330, 2001.
7. ALMÁSI, M.; ZELENAK, V.; KUCHÁR, J.; BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P. L. New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids Surf., A*, **496**, 114-124, 2016.
8. FONSECA, R. R. F.; GASPAR, R. D. L.; RAIMUNDO, I. M.; LUZ, P. P. Photoluminescent Tb³⁺-based metal-organic framework as a sensor for detection of methanol in ethanol fuel. *J. Rare Earths*, **37**, 225-231, 2019.
9. HORCAJADA, P.; SERRE, C.; VALLET-REGÍ, M.; SEBBAN, M.; TAULELLE, F.; FREY, G. Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5974-5978, 2006.
10. IBRAHIM, M.; SABOUNI, R.; HUSSEINI, G. A. Synthesis of Metal-Organic Framework from Iron Nitrate and 2,6-Naphthalenedicarboxylic Acid and Its Application as Drug Carrier. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**, 5266-5273, 2018.

11. FARADONBEH, M. R.; DADKHAH, A. A.; RASHIDI, A.; TASHAROFI, S.; MANSOURKHANI, F. Newly MOF-Graphene Hybrid Nanoadsorbent for Removal of Ni(II) from Aqueous Phase. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **28**, 829-836, 2018.
12. CHEVINLY, A. S.; MOBTAKER, H. G.; YOUSEFI, T.; SHIRANI, A. S.; AGHAYAN, H. {[Ce(BTC)(H₂O)]·DMF}_n metal organic framework as a new adsorbent for removal of neodymium ions. *Inorg. Chim. Acta.*, **455**, 34-40, 2017.
13. PENG, M. M.; GANESH, M.; VINODH, R.; PALANICHAMY, M.; JANG, H. T. Solvent free oxidation of ethylbenzene over Ce-BTC MOF. *Arab. J. Chem.*, **12**, 1358–1364, 2019.
14. ZHANG, X.; HOU, F.; LI, H.; YANG, Y.; WANG, Y.; LIU, N.; YANG, Y. A strawsheave-like metal organic framework Ce-BTC derivative containing high specific surface area for improving the catalytic activity of CO oxidation reaction. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **259**, 211-219, 2018.
15. ZHANG, X.; HOU, F.; YANG, Y.; WANG, Y.; LIU, N.; CHEN, D.; YANG, Y. A facile synthesis for cauliflower like CeO₂ catalysts from Ce-BTC precursor and their catalytic performance for CO oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, **423**, 771-779, 2017.
16. SANTOS, P. F.; LUZ, P. P. Synthesis of a Ce-Based MOF-76 with High Yield: A Study of Reaction Parameters Based on a Factorial Design. *J. Braz. Chem. Soc.*, **31**, 566-573, 2020.
17. LIU, W.; YIN, X-B. Metal–organic frameworks for electrochemical applications. *Trends Anal. Chem.*, **75**, 86-96, 2016.
18. WANG, W.; XU, X, ZHOU, W.; SHAO, Z. Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting. *Adv. Sci.*, **4**, 1-23, 2017.
19. CALIMAN, C. C.; MESQUITA, A. F.; CIPRIANO, D. F.; FREITAS, J. C. C.; COTTA, A. A. C.; MACEDO, W. A. A.; PORTO, A. O. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. *RCS Adv.*, **8**, 6136-6145, 2018.
20. ZHU, B. Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010.
21. SMITH, A. T.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B.; SUN, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Mater. Sci.* **1**, 31-47, 2019.

22. ZENG, G.; CHEN, Y.; CHEN, L.; XIONG, P.; WEI, M. Hierarchical cerium oxide derived from metal-organic frameworks for high performance supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, **222**, 773-780, 2016.
23. ELHUSSEIN, E. A. A.; ŞAHİN, S.; BAYAZIT, Ş. S. Preparation of CeO₂ nanofibers derived from Ce-BTC metal-organic frameworks and its application on pesticide adsorption. *J. Mol. Liq.*, **255**, 10-17, 2018.
24. MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.*, **116**, 5987-6041, 2016.
25. MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Quim. Nova*, **30**, 2001-2006, 2007.
26. LU, W.; WEI, Z.; GU, Z.; LIU, T.; PARK, J.; PARK, J.; TIAN, J.; ZHANG, M.; ZHANG, Q.; GENTLE, T.; BOSCHA, M.; ZHOU, H. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5561-5593, 2014.
27. GANGU, K. K.; MADDILA, S.; MUKKAMALA, S. B.; JONNALAGADDA, S. B. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. *Inorg. Chim. Acta*, **446**, 61-74, 2016.
28. LI, B.; CHRZANOWSKI, M.; ZHANG, Y.; MA, S. Applications of Metal-Organic Frameworks Featuring multi-Functional Sites. *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 106-129, 2016.
29. YAP, M. H.; FOW, K. L.; CHEN, G. Z. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. *Green Energy Environ.*, **2**, 218-245, 2017.
30. ROSI, N. L.; KIM, J.; EDDAOUDI, M.; CHEN, B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, M. Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1504-1518, 2005.
31. ZHAO, D.; TIMMONS, D.J.; YUAN, D.; ZHOU, H-C. Tuning the Topology and Functionality of Metal-Organic Frameworks by Ligand Design. *Acc. Chem. Res.*, **44**, 123-133, 2011.
32. RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes Metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Quim. Nova*, **37**, 123-133, 2014.
33. YAGHI O. M.; LI, Q. Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy. *MRS Bulletin*, **34**, 682-690, 2009.
34. YU, B.; YE, G.; CHEN, J.; MA, S. Membrane-supported 1D MOF hollow superstructure array prepared by polydopamine-regulated contra-diffusion synthesis for uranium entrapment. *Environ. Pollut.*, **253**, 39-48, 2019.

35. QASEM, N. A. A.; BEN-MANSOUR, R.; HABIB, M. A. An efficient CO₂ adsorptive storage using MOF-5 and MOF-177. *Appl. Energy*, **210**, 317-326, 2018.
36. DU, P.; LIAO, S.; GU, W.; LIU, X. A multifunctional chemical sensor based on a three-dimensional lanthanide metal-organic framework. *J. Solid State Chem.*, **244**, 31–34, 2016.
37. YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**, 705-714, 2013.
38. KAZEMI, S.; SAFARIFARD, V. Carbon dioxide capture in MOFs: The effect of ligand functionalization. *Polyhedron*, **154**, 236-251, 2018.
39. DENG, H.; GRUNDER, S.; CORDOVA, K. E.; VALENTE, C.; FURUKAWA, H.; HMADEH, M.; GÁNDARA, F.; WHALLEY, A. C.; LIU, Z.; ASAHINA, S.; KAZUMORI, H.; O'KEEFFE, M.; TERASAKI, O.; STODDART, J. F.; YAGHI, O. M. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. *Science*, **336**, 1018-1023, 2012.
40. MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A. Morphological study and potential applications of nano metal-organic coordination polymers. *RSC Adv.*, **3**, 19191-19218, 2013.
41. SEOANE, B.; CASTELLANOS, S.; DIKHTIARENKO, A.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Multi-Scale Crystal Engineering of Metal Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 147-187, 2016.
42. LOUVIS, A. R.; SILVA, N. A. A. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. *N,N*-Dimetilformamida (CAS No. 68-12-2). *Ver. Virtual Quim*, **8**, 1764-1785, 2016.
43. LIU, F.; XU, H. Development of a novel polystyrene/metal-organic framework-199 electrospun nanofiber adsorbent for thin film microextraction of aldehydes in human urine. *Talanta*, **162**, 261-267, 2017.
44. KADHOM, M.; DENG, B. Metal-organic frameworks (MOFs) in water filtration membranes for desalination and other applications. *Appl. Mater. Today*, **11**, 219-230, 2018.
45. JIANG, D.; CHEN, M.; WANG, H.; ZENG, G.; HUANG, D.; CHENG, M.; LIU, Y.; XUE, W.; WANG, Z. The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption. *Coord. Chem. Rev.*, **380**, 471-483, 2019.
46. Science Direct. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/>>
47. KETTLE, S. F. A. *Physic Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*. Berlin: Spektrum Academic Publishers. 1996.

48. ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M. Shriver & Atkins - Inorganic Chemistry, 5a Ed. New York: W. H. Freeman and Company. 2010.
49. HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Inorganic Chemistry. 2a Ed. Edinburgh: Pearson Education Limited. 2005.
50. YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. Weinheim: Wiley-VCH. 2019.
51. LUKENS, W. W.; SPELDRICH, M.; YANG, P.; DUIGNAN, T.; AUTSCHBACH, J.; KÖGERLER, P. The roles of 4f and 5f orbitals in bonding: a magnetochemical, crystal field, density functional theory, and multi-reference wavefunction study. *Dalton Trans.*, **45**, 2016.
52. BAR, A. K.; KALITA, P.; SINGH, M. K.; RAJARAMAN, G.; CHANDRASEKHAR, V. Low-coordinate mononuclear lanthanide complexes as molecular nanomagnets. *Coord. Chem. Rev.*, **367**, 163-216, 2018.
53. GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. *Quim. Nova*, **41**, 678-690, 2018.
54. COTTON, S. A.; RATHBY, P. R. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.*, **340**, 220-231, 2017.
55. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text. 4^a Ed. New York: John Wiley & Sons, 1966.
56. JONES, C. J. d- and -f Block Chemistry. New York: Wiley Interscience. 2002.
57. WANG, L.; HUANG, X.; YU, Y.; ZHAO, L.; WANG, C.; FENG, Z.; CUI, D.; LONG, Z. Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China. *J. Clean. Prod.*, **165**, 231-242, 2017.
58. SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: histórico, produção e perspectiva. *Quim. Nova*, **37**, 753-760, 2014.
59. ANTOLINI, E.; PEREZ, J. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **36**, 15752-15765, 2011.
60. MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. Inorganic Chemistry, 3a Ed. London, New York: Pearson Education International, 2004. 40.

61. HAXEL, G. B., HEDRICK J. B., ORRIS G. J. 2002. Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology. USGS – U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02, 4 p.
62. QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S. Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza. *Cerâmica*, **47**, 45-50, 2001.
63. FORDHAM, S.; WANG, X.; BOSCH, M.; ZHOU, H-C. Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. *Struct. Bond.*, **163**, 1-27. 2014.
64. ZHAN, W.; GUO, Y.; GONG, X.; GUO, Y.; WANG, Y.; LU, G. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. *Chinese J. Catal.*, **35**, 1238-1250, 2014.
65. ARENAS, L. F.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. Electrochemical redox processes involving soluble cerium species. *Electrochim. Acta*, **205**, 226-247, 2016.
66. WYCKOFF, R. G. Note: Cadmium Iodide Structure. *Crystal Struct.*, 2nd edn. Interscience Publishers, New York. 1963.
67. SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid State Chemistry: An Introduction, 3th edn. Taylor & Francis Group, 2005.
68. GILLEN, R.; CLARK, S. J.; ROBERTSON, J. Nature of the electronic band gap in lanthanide oxides. *Phys. Rev. B*, **87**, 125116-125122, 2013.
69. YOUNIS, A.; CHU, D.; LI, S. Cerium Oxide Nanostructures and their Applications. In: Functionalized Nanomaterials. 2016.
70. PRABAHARANA, D. M. D. M.; SADAIYANDI, K.; MAHENDRAN, M.; SAGADEVAN, S. Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Mater. Res.*, **19**, 478-482, 2016.
71. LIN, C-K.; ZHAO, D.; GAO, W-Y.; YANG, Z.; YE, J.; XU, T.; GE, Q.; MA, S.; LIU, D-J. Tunability of Band Gaps in Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.*, **51**, 9039-9044, 2012.
72. GETSOIAN, A. B.; ZHAI, Z.; BELL, A. T. Band-Gap Energy as a Descriptor of Catalytic Activity for Propene Oxidation over Mixed Metal Oxide Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13684–13697, 2014.
73. PIRO, N. A.; ROBINSON, J. R.; WALSH, P. J.; SCHELTER, E. J. The electrochemical behavior of cerium (III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics, and applications in synthesis. *Coord. Chem. Rev.*, **260**, 21-36, 2014.

74. MAEDA, Y.; SATO, K.; RAMARAJ, R.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. The electrochemical response of highly boron-doped conductive diamond electrodes to Ce^{3+} ions in aqueous solution. *Electrochim. Acta*, **44**, 3441-3449, 1999.
75. LIU, Y.; XIA, X.; LIU, H. Studies on cerium ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)-vanadium($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) redox low cell-cyclic voltammogram response of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox couple in H_2SO_4 solution. *J. Power Sources*, **130**, 299-305, 2004.
76. FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1915-1920, 2002.
77. LEUNG, P. K.; PONCE DE LEÓN, C.; LOW, C. T. J.; WALSH, F. C. Ce(III)/Ce(IV) in methanesulfonic acid as the positive half cell of a redox flow battery. *Electrochim. Acta*, **56**, 2145-2153, 2011.
78. YOU, P. Y.; KAMARUDIN, S. K. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview. *Chem. Eng. J.*, **309**, 489-502, 2017.
79. WOO, S.; LEE, J.; PARK, S-K.; KIM, H.; CHUNG, T. D.; PIAO, Y. Enhanced electrocatalysis of PtRu onto graphene separated by Vulcan carbon spacer. *J. Power Sources*, **222**, 261-266, 2013.
80. SARPOUSHI, M. R.; NASIBI, M.; GOLOZAR, M. A.; SHISHESAZ, M. R.; BORHANI, M. R.; NOROOZI, S. Electrochemical investigation of graphene/cerium oxide nanoparticles as an electrode material for supercapacitors. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **26**, 374-378, 2014.
81. XIE, Z.; YANG, B.; YANG, L.; XU, X.; CAI, D.; CHEN, J.; CHEN, Y.; HE, Y.; LI, Y.; ZHOU, X. Addition of graphene oxide into graphite toward effective positive electrode for advanced zinc-cerium redox flow battery. *J. Solid State Electr.* **19**, 3339-3345, 2015.
82. CAMAROOGS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. Characteristics and applications of graphene and graphene oxide and main routes for synthesis. *J. Engineering Exact Sci.*, **3**, 1118-1130, 2017.
83. HIDAYAH, N. M. S.; LIU, W-W.; LAI, C-W.; NORIMAN, N. Z.; KHE, C-S.; HASHIM, U.; LEE, H. C. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. In: AIP Conference Proceedings, 1892, 150005, 2017.
84. JI, Z.; SHEN, X.; ZHOU, H.; CHEN, K. Facile synthesis of reduced graphene oxide/ CeO_2 nanocomposites and their application in supercapacitors. *Ceram. Int.*, **41**, 8710-8716, 2015.

85. LI, T.; LIU, H. A simple synthesis method of nanocrystals CeO₂ modified rOG composites as electrode materials for supercapacitors with long time cycling stability. *Powder Technol.*, **327**, 275-281, 2018.
86. PENG, W.; ZHAO, L.; ZHANG, C.; YAN, Y.; XIAN, Y. Controlled growth cerium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide for oxygen catalytic reduction. *Electrochim. Acta*, **191**, 669-676, 2016.
87. SUN, L.; ZHOU, L.; YANG, C.; YUAN, Y. CeO₂ nanoparticle-decorated reduced graphene oxide as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **42**, 15140-15148, 2017.
88. YU, S.; LIU, Q.; YANG, W.; HAN, K.; WANG, Z.; ZHU, H. Graphene-CeO₂ hybrid support for Pt nanoparticles as potential electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, **94**, 245-251, 2013.
89. WANG, W.; LU, X.; ZHU, M.; CAO, Z.; LI, C.; GAO, Y.; LI, L.; LIU, J. Rod-shaped CeO₂ intercalated Graphene for supporting Pt composite as Anode catalysts for DMFCs. *Electrochim. Acta*, **176**, 1338-1342, 2015.
90. CHEN, H.; DUAN, J.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; GUO, C.; NIE, L.; LIU, X. One step synthesis of Pt/CeO₂-graphene catalyst by microwave-assisted ethylene glycol process for direct methanol fuel cell. *Mater. Lett.*, **126**, 9-12, 2014.
91. MINGYAN, W.; WEI, Z.; DONGEN, Z.; SHUAN, L.; WEIXING, M.; ZHIWEI, T.; JUN, C. CeO₂ hollow nanospheres decorated reduced graphene oxide composite for efficient photocatalytic dye-degradation. *Mater. Lett.*, **137**, 229-232, 2014.
92. KUMAR, S.; KUMAR, A. Enhanced photocatalytic activity of rOG-CeO₂ nanocomposites driven by sunlight. *Mater. Sci. Eng., B*, **223**, 98-108, 2017.
93. LING, Q.; YANG, M.; RAO, R.; YANG, H.; ZHANG, Q.; LIU, H.; ZHANG, A. Simple synthesis of layered CeO₂-graphene hybrid and their superior catalytic performance in dehydrogenation of ethylbenzene. *App. Surf. Sci.*, **274**, 131-137, 2013.
94. SZCZES'NIAK, B.; CHOMA, J.; JARONIEC, M. Gas adsorption properties of hybrid graphene-MOF materials. *J. Colloid Interf. Sci.*, **514**, 801-813, 2018.
95. JIAO, L.; JIANG, H. L. Metal Organic Framework Based Single Atom Catalysts for Energy Applications. *Chem.*, **5**, 1-19, 2019.
96. CHEN, X.; CHEN, X.; YU, E.; CAI, S.; JIA, H.; CHEN, J.; LIANG, P. In situ pyrolysis of Ce-MOF to prepare CeO₂ catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion. *Chem. Eng. J.*, **344**, 469-479, 2018.

97. WANG, H.; LIU, M.; GUO, S.; WANG, Y.; HAN, X.; BAI, Y. Efficient oxidation of o-xylene over CeO₂ catalyst prepared from a Ce-MOF template: The promotion of K⁺ embedding substitution. *J. Mol. Catal.*, **436**, 120-127, 2017.
98. PRASANNA, K.; SANTHOSHKUMAR, P.; JO, Y. N.; SIVAGAMI, I. N.; KANG, S. H.; JOE, Y. C.; LEE, C. W. Highly porous CeO₂ nanostructures prepared via combustion synthesis for supercapacitor applications. *Appl. Surf. Sci.*, **449**, 454–460, 2018.
99. LI, P.; CHEN, W. Recent advances in one dimensional nanostructures for energy electrocatalysis. *Chinese J. Catal.*, **40**, 4-22, 2019.
100. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quim. Nova*, **28**, 664-669, 2005.
101. FORTI, J. C. Aplicação de eletrodos de óxidos ativados em eletrooxidação orgânica: oxidação de formaldeído, acetaldeído e ácido oxálico. Tese de Doutorado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. 2005.
102. CHEN, D.; ZOU, Y.; WANG, S. Surface chemical functionalization of ultrathin two dimensional nanomaterials for electrocatalysis. *Mater. Today Energ.*, **12**, 250-268, 2019.
103. HE, X.; YIN, F.; WANG, H.; CHEN, B.; LI, G. Metal organic frameworks for highly efficient oxygen electrocatalysis. *Chinese J. Catal.*, **39**, 207-227, 2018.
104. LIU, W.; YIN, X. B. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Trend. Anal. Chem.*, **75**, 86-96, 2016.
105. XIE, A.; TAO, F.; LI, T.; WANG, L.; CHEN, S.; LUO, S.; YA, C. Graphene cerium oxide/porous polyaniline composite as a novel electrode material for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, **261**, 314-322. 2018.
106. MAHESWARI, N.; MURALIDHARAN, G. Supercapacitor Behavior of Cerium Oxide Nanoparticles in Neutral Aqueous Electrolytes. *Energ. Fuel.*, **29**, 8246-8253. 2015.
107. XIE, Z.; LIU, Q.; CHANG, Z.; ZHANG, X. The developments and challenges of cerium half cell in zinc cerium redox flow battery for energy storage. *Electrochim. Acta*, **90**, 695-704, 2013.
108. PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.*, **5**, 516-537, 2013.
109. FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. *Corros. Protec. Mater.*, **34**, 12-21, 2015.

110. CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*, **29**, 796-804, 2006.
111. WANG, Q.; DAOUD, W. A Reaction kinetics of cerium on glassy carbon with in situ electrochemical treatment for cerium based flow battery. *Electrochim. Acta*, **315**, 18, 2019.
112. ZHANG, K.; ZHANG, L. ZHAO, X. WU, J. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Mater.*, **22**, 1392-1401, 2010.
113. CARDOSO, J. L.; PANOSSIAN, Z. Cinética eletroquímica: comparação de curvas de polarização teóricas com as curvas experimentais. Conference Intercorr 2012.
114. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of x-ray diffraction. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall. 2001.
115. LAMAS, D. G.; OLIVEIRA NETO, M.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F. Nanocharacterization Techniques: Capt. 5. X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. 2017.
116. EPP, J. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. 2016. Doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
117. SAENKO, N.S. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: experiment and theory. *Phys. Procedia*, **23**, 102-105, 2012.
118. BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. 1ª ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
119. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 5ª ed. Norte americana.
120. BROWN, M.E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. London: Chapman and Hall, 1988.
121. CAMMENGA, H.K.; EPPLE, M. Basic principle of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1171-1187, 1995.
122. DA SILVA, E. C.; de PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. *Braz. J. Pharm Sci.*, **43**, 347-356, 2007.
123. PENNELL, K. D. Specific Surface Area, Book Editor(s): Dane, J. H.; Topp, G. C. First published. 2002. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c13>.

124. TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, **24**, 808-818, 2001.
125. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: © EDIPUCRS, 2007.
126. WEBB, J.; HOLGATE, J.H. Microscopy | Scanning Electron Microscopy Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, 2º Ed, 2003, p. 3922-3928.
127. SINGH, A. K. Chapter 4 - Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. Engineered Nanoparticles. Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity. 2016, p. 125-170.
128. PATRAVALE V.; DANDEKAR, P.; JAIN, R. 3 - Characterization techniques for nanoparticulate carriers. Nanoparticulate Drug Delivery. Perspectives on the Transition from Laboratory to Market. Woodhead Publishing Series in Biomedicine. 2012, p. 87-121.
129. STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophys. Rev.*, **8**, 409–427, 2016.
130. RAVAL, N.; MAHESHWARI, R.; KALYANE, D.; YOUNGREN-ORTIZ, S. R.; CHOUGULE, M. B.; TEKADE, R. K. Chapter 10 - Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development Author links open overlay panel Basic Fundamentals of Drug Delivery Advances in Pharmaceutical Product Development and Research, 2019, p. 369-400.
131. CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G. ; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorial design: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. *Rev. Visão Acadêmica*, **9**, 2008.
132. MANDAL, C. S., Mandal, V.; DAS, A. K. Ph.D Chapter 7 - Innovative Extraction Process Design and Optimization Using Design of Experimental Approach. Principles and Applications. 2015, Pages 137-163. Doi: 10.1016/B978-0-12-802325-9.00007-0.
133. AMORIM, I. H. S.; SANTOS, P. S.; FILGUEIRAS, P. R.; LUZ, P. P. Factorial Design and Evaluation of the Influence of Cu²⁺ Salts Counterions on the Synthesis of MOF 199. *Orbital: Electron. J. Chem.*, **10**, 543-551, 2018.
134. CUEVAS, A.; FEBRERO, M.; FRAIMAN, R. An anova test for functional data. *Comput. Stat. Data Anal.*, **47**, 111-122, 2004.

135. STATISTICA (data analysis software system), Stat Soft. Inc., version 12, 2014. www.statsoft.com.
136. BONDARENKO, A. S.; RAGOISHA, G. A. Progress in Chemometrics Research, in: A. L. Pomerantsev (Ed.), Nova Science Publishers, New York, 2005.
137. LUO, J.; XU, H.; LIU, Y.; ZHAO, Y.; DAEMEN, L. L.; BROWN, C.; TIMOFEEVA, T. V.; MA, S.; ZHOU, H. Hydrogen adsorption in a highly stable porous rare-earth metal-organic framework: sorption properties and neutron diffraction studies. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9626-9627, 2008.
138. KHAN, N. A.; HAQUE, M. M.; JHUNG, S. H. Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **31**, 4975-4981, 2010.
139. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 2005.
140. SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; RAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, E. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619, 1985.
141. PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev. J.*, **56**, 978-982, 1939.
142. CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chem. Eur. J.*, **18**, 13453-13459, 2012.
143. YANG, A.; LI, J.; ZHANG, C.; ZHANG, W.; MA, N. One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst. *Appl. Surf. Sci.*, **346**, 443-450, 2015.
144. MALVERN. Zetasizer Nano Series User Manual. User Manuals, England, 2004. Disponível: http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf >. Acesso em: 01/11/2020.
145. LI, W-H.; DENG, W-H.; WANG, G-E.; XU, G. Conductive MOFs. *Energy Chem.*, **2**, 100029, 2020.
146. MAROTI, R. E.; GIORGI, P.; MACHADO, G.; DALCHIELE, E. A. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90**, 2356-2361, 2006.

147. PARA, T. A.; RESHI, H. A.; PILLAI, S.; SHELKE, V. Grain size disposed structural, optical and polarization tuning in ZnO. *Appl. Phys. A*, **122**, 730-, 2016.
148. ABID; SEHRAWAT, P.; ISLAM, S. S.; MISHRA, P.; AHMAD, S. Reduced graphene oxide (rOG) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Nature*, **8**, 3537, 2018.
149. LI, T.; LIU, H. A simple synthesis method of nanocrystals CeO₂ modified rOG composites as electrode materials for supercapacitors with long time cycling stability. *Powder Technol.*, **327**, 275-281, 2018.
150. RAMACHANDRAN, R.; XUAN, W.; ZHAO, C.; LENG, X.; SUN, D.; LUO, D.; WANG, F. Enhanced electrochemical properties of cerium metal-organic framework based composite electrodes for high-performance supercapacitor application. *RSC Adv.*, **8**, 3462, 2018.
151. CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*, **29**, 796-804, 2006.
152. ZHANG, K.; ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S.; WU, J. 2010 Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Mater.* **22**, 1392-1401, 2010.
153. GAMBY, J.; TABERNA, P. L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F.; CHESNEAU, M. Studies and characteristics of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources*, **101**, 109-116, 2001.
154. FRANCO, J. P.; RIBEIRO, J. 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic Acid (HEDP) as a Corrosion Inhibitor of AISI 304 Stainless Steel in a Medium Containing Chloride and Sulfide Ions in the Presence of Different Metallic Cations. *Adv. Chem. Engineer. Sci.*, **10**, 225-257, 2020.
155. LI, X.; FANG, Y.; LIN, X.; TIAN, M.; AN, X.; FU, Y.; LI, R.; JIN, J.; MA, J. MOF Derived Co₃O₄ Nanoparticles Embedded in N-Doped Mesoporous Carbon Layer/MWCNTs Hybrids: Extraordinary Bi-functional Electrocatalysts for OER and ORR. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 17392-17402, 2015.
156. LI, Y.; WANG, H.; XIE, L.; LIANG, Y.; HONG, G.; DAI, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7296-7299, 2011.
157. DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Oxygen evolution at RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) electrodes from acid solution, *Electrochim. Acta*, **46**, 1369-1375, 2001.

158. GORODETSKII, V. V.; PECHERSKII, M. M.; YANKE, V.B.; SHUB, D. M.; LOSEV, V. V. Dissolution kinetics of oxide ruthenium-titanium anodes during chloride solutions electrolysis, *Soviet Electrochem.*, **15**, 471-474, 1979.
159. CONWAY, B. E.; TILAK, B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochim. Acta*, **47**, 3571-3594, 2002.
160. XIONG, L.; BI, J.; WANG, L.; YANG, S. Improving the electrocatalytic property of CoP for hydrogen evolution by constructing porous ternary CeO₂-CoP-C hybrid nanostructure via ionic exchange of MOF. *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 20372-20381, 2018.
161. WEN, X.; GUAN, J. Recent progress on MOF-derived electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Appl. Mater. Today*, **16**, 146-168, 2019.
162. GONZALEZ, I. L.; MOREIRA, J. A. B.; DE ANDRADE, A. R.; RIBEIRO, J. Estudo da Reação de Desprendimento de Oxigênio em Eletrodos do Tipo Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂. *Rev. Virtual Quim.*, **8**, 1347-1365, 2016.
163. FARID, S.; REN, S.; HAO, C. MOF-derived metal/carbon materials as oxygen evolution reaction catalysts. *Inorg. Chem. Commun.*, **94**, 57-74, 2018.

ANEXO 1: Síntese e caracterização de Cu-BTC e Cu-BTC-GO_{30%}

Trabalhos semelhantes ao anterior estão sendo desenvolvidos para a produção de compósitos com eficiência eletrocatalítica. Um MOF baseado no metal cobre e ligante BTC, nomeado de Cu-BTC, e um compósito de Cu-BTC com óxido de grafeno (OG), nomeado de Cu-BTC-GO_{30%} foram sintetizados e caracterizados a fim de testar suas eficiências eletroquímicas, além de confirmar a melhoria que o OG confere ao compósito e comparar com resultados já obtidos. Os resultados foram satisfatórios, assim como os resultados apresentados neste trabalho e em trabalhos já publicados em artigos (ANEXO 2).

O Cu-BTC, também conhecido como HKUST-1, é um dos MOFs mais explorados devido à sua preliminar descoberta em 1999 por Chui et al. (1999)¹ e suas aplicações. A maioria dos estudos sobre Cu-BTC são direcionados para a adsorção de gás, entre outros, porém pouco explorado na área eletroquímica. Como o cobre é um metal de transição com ótima condutibilidade elétrica, a utilização de seu íon juntamente com a estrutura do MOF e presença do OG tende a formar um compósito com bom comportamento eletroquímico.

O Cu-BTC foi produzido pelo método solvotermal, a partir da reação entre o sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e o ligante H_3BTC , em DMF como meio reacional, mantendo a proporção metal:ligante (2:1). Para a síntese do Cu-BTC-GO_{30%} utilizou-se óxido de grafeno (OG) *in situ*. Os MOFs foram sintetizados a 115 °C, por 24 h em mufla com aquecimento de 2 °C min⁻¹. Os produtos foram resfriados e lavados com DMF. O produto foi seco em estufa à vácuo, a 80 °C por 24 h.

Os compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} apresentaram rendimento reacional de 96% e 87%, respectivamente, baseando os cálculos na fórmula $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.^{1,2} Apresentaram aspecto cristalino, de coloração azul para o MOF puro e azul acinzentado para o MOF na presença de OG. Passaram por caracterização físico-química e foram avaliados por técnicas eletroquímicas através de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Caracterização físico-química e morfológica

Os difratogramas dos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} estão representados na Figura A1. Ambos apresentam os picos referentes ao perfil de DRX do Cu-BTC, onde são

formadas unidades chamadas de “*paddlewheel*” pelos íons Cu^{2+} coordenados pelo BTC, formando uma estrutura altamente cristalina $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, como descrito na literatura¹⁻³

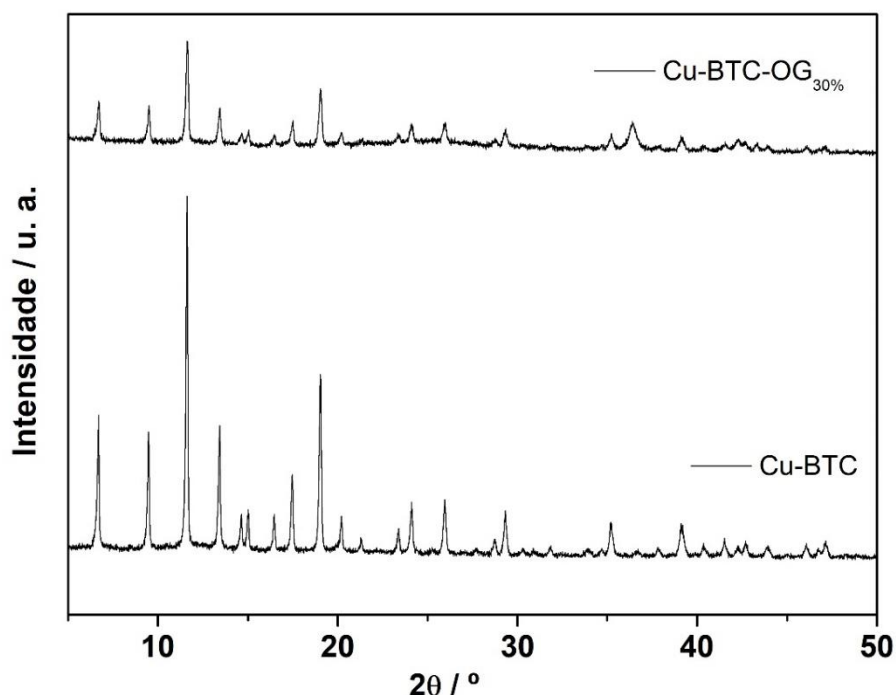


Figura A1. Difratogramas dos compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}.

Ambas as amostras são cristalinas, comprovado pela presença de picos finos e bem definidos. O Cu-BTC apresenta alta cristalinidade devido à alta intensidade do pico em 11.6° e demais picos, enquanto o Cu-BTC-OG_{30%} apresenta picos com menor intensidade que o MOF puro. A presença do OG no MOF gera um composto com menor cristalinidade devido à característica de material amorfo dos compostos carbonosos.⁴

Foram identificados em ambos os difratogramas picos em 6.7° , 9.5° , 11.6° , 13.4° , 14.7° , 16.5° , 17.5° , 19.0° , 20.2° , 24.1° , 25.9° , 29.3° , 35.3° e 39.1° correspondentes aos respectivos planos de difração cristalinos (200), (220), (222), (400), (420), (422), (511), (440), (442), (551), (731), (751), (773) e (882) característicos do Cu-BTC.¹⁻³

O tamanho médio dos cristalitos de Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} foram calculados a partir da equação de Scherrer (eq. A1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{eq. A1})$$

onde D : tamanho médio de cristalito, K : fator de forma, sendo 0,9 para cristalitos esféricos λ : comprimento de onda (1.5406 Å), β : largura do pico a meia altura e θ : ângulo de difração de Bragg.⁵

Na Tabela A1 estão os valores médios de tamanho de cristalito dos compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}. Foi calculado uma média de 68,61 nm ($\sigma = 4,25$ nm) para Cu-BTC e 52,04 nm ($\sigma = 3,69$ nm) para Cu-BTC-OG_{30%}. A presença de OG causa a redução das partículas devido à interferência no estágio de crescimento do cristal durante a síntese, além de alterar a morfologia em relação ao puro MOF. Quando o cristal, livre de impurezas, atinge um tamanho crítico, os núcleos de seus cristalitos continuam a crescer através da aglomeração desses cristais de pequeno tamanho. No entanto, na presença de outros materiais na solução, como o OG, a formação de cristais não segue o mesmo padrão de crescimento natural.⁶

Tabela A1. Valores do tamanho médio dos cristalitos de Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}.

Amostras	Plano de difração	(2 θ)	D (nm)
Cu-BTC	(200)	6,68	67,88
	(220)	9,47	73,87
	(222)	11,61	73,25
	(400)	13,42	68,32
	(511)	17,46	64,98
	(440)	19,03	63,38
Cu-BTC-GO _{30%}	(200)	6,70	52,92
	(220)	9,48	56,72
	(222)	11,62	54,79
	(400)	13,43	52,27
	(511)	17,47	48,64
	(440)	19,04	46,93

Para complementar as afirmações feitas anteriormente na análise de DRX, bandas de absorção características do Cu-BTC foram identificadas em ambos os espectros no infravermelho para o MOF puro (Cu-BTC) e para o composto (Cu-BTC-GO_{30%}), na Figura A2.

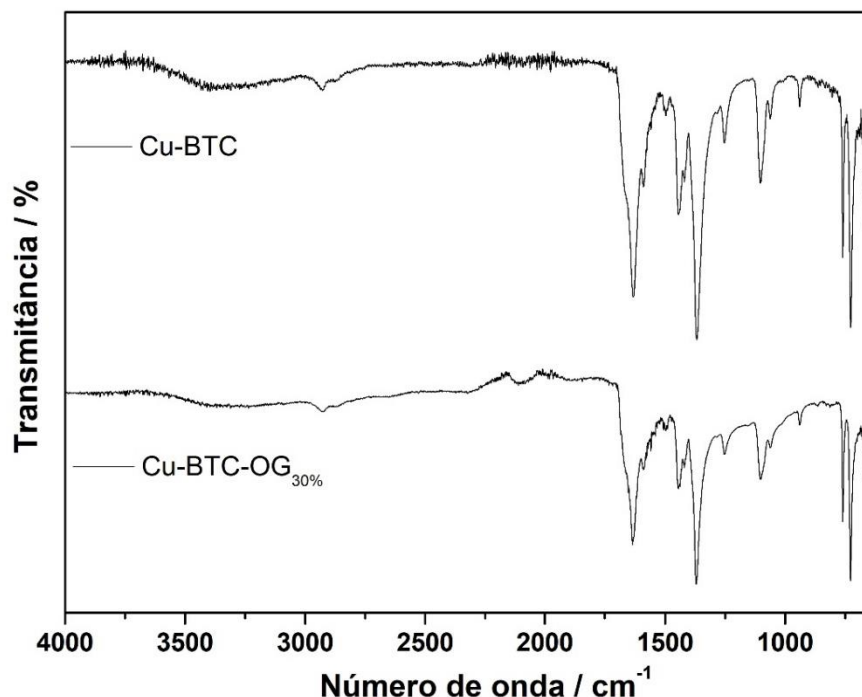


Figura A2. Espectro no infravermelho dos compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}.

Em ambos os compostos, uma banda de absorção intensa é observada em 721 cm^{-1} referente ao estiramento do $\nu(\text{Cu-O})$, o que indica a coordenação do íon metálico pelo oxigênio do ligante ou da água.² Bandas em 663 e 766 cm^{-1} são classificadas como vibração dentro e fora do plano do anel aromático do ligante BTC, o que indica a sua presença em ambas amostras.^{2,7} O íon carboxilato do ligante apresenta estiramento simétrico e assimétrico $\nu(\text{O-C=O})$ em 1645/1590 e 1450/1370 cm^{-1} , respectivamente.^{2,7,8} A banda em 2933 cm^{-1} se refere ao DMF e em 3346 cm^{-1} é associado a água adsorvida na superfície do compósito.² Todas as bandas de absorção apresentadas confirmam a composição do Cu-BTC em ambos os compostos analisados.

Além das bandas do MOF, o compósito Cu-BTC-OG_{30%} apresenta bandas de absorção que comprovam a presença do óxido de grafeno. O espectro no infravermelho do OG é apresentado na Figura 40 do trabalho anterior, onde é possível observar que uma banda por volta de 2100 cm^{-1} , característica do espectro de OG puro, é vista no espectro do Cu-BTC-OG_{30%}, porém ausente no espectro do Cu-BTC. A banda de absorção $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ em 1620 cm^{-1} referente à insaturação do carbono sp^2 que compõe a estrutura do OG também é vista claramente no espectro do OG puro,

porém é mascarada pelas bandas referentes ao anel aromático do ligante BTC no composto.⁹ Segundo Li et al. (2016)⁸, a banda em 1715 cm^{-1} é característica do BTC coordenado, porém quando esta banda está mais visível indica a presença de OG na amostra pois também se relaciona à vibração de grupos oxigenados do OG. E as bandas de maiores números de onda se tornam mais intensas com a presença de OG que corresponde a vibração de estiramento do O-H que compõe o OG.^{8,9}

Os compostos Cu-BTC e Cu-BTC-GO_{30%} foram analisados por MEV com aproximação de 800 e 3000 vezes, como apresentado na Figura A3. Os cristais de Cu-BTC exibiram morfologia de forma octaédrica, assim como encontrado na literatura.^{2,3,10} Cu-BTC-GO_{30%} apresentou significativa mudança em relação ao MOF puro, perdeu a homogeneidade da morfologia, apresentando formas esféricas entre as poucas octaédricas assim como folhas planares referentes às folhas de OG.⁸

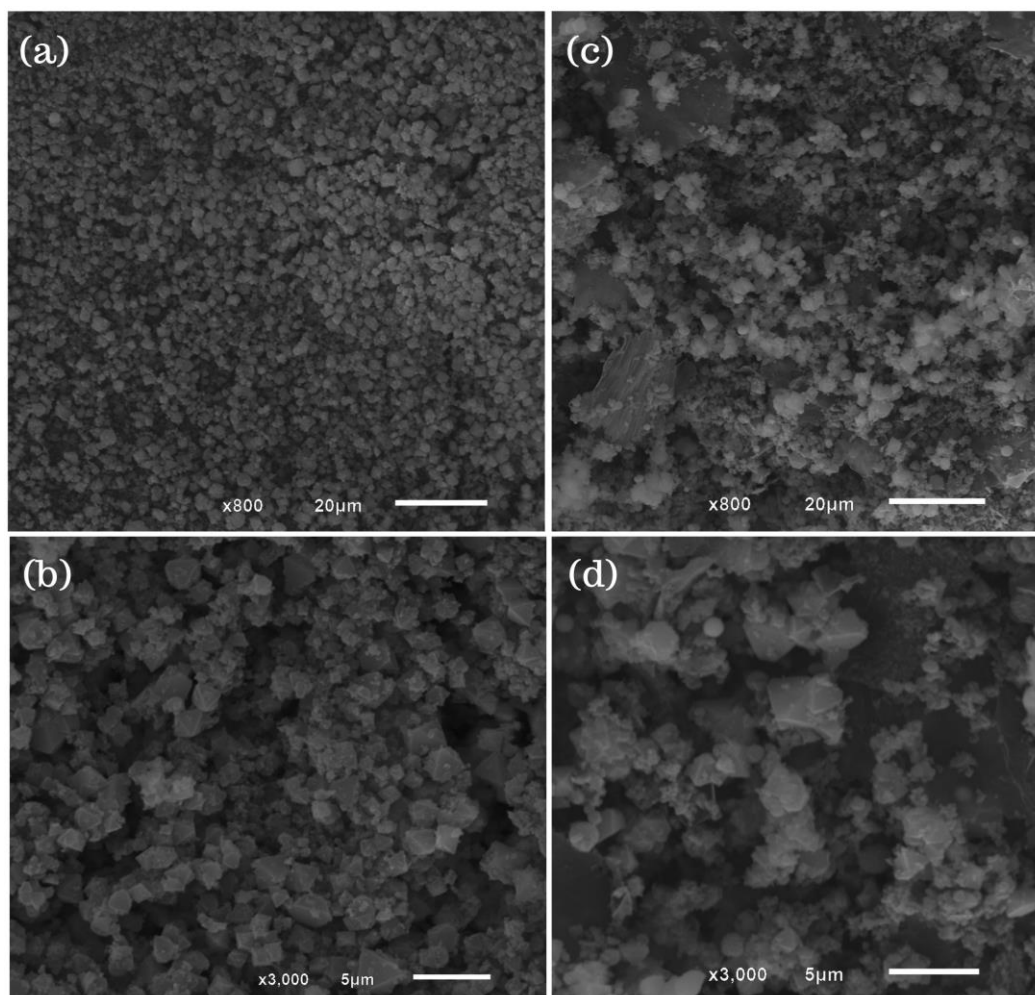


Figura A3. MEV dos compostos (a-b) Cu-BTC e (c-d) Cu-BTC-GO_{30%}.

À medida que se adiciona um composto durante a síntese, diferente dos reagentes que dão origem ao MOF, a morfologia original do produto final tende a ser modificada.¹¹ A presença de impurezas dissolvidas na solução mãe, como é o caso do OG, induz a formação de um cristal com diferente padrão de crescimento natural do MOF.⁶

Testes eletroquímicos

O comportamento eletroquímico do Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} foram estudados por Voltametria Cíclica em uma solução de H₂SO₄ 0,5 M, apresentados na Figura A4. Foram detectados 2 picos referentes ao processo redox que ocorrem devido ao centro metálico composto pelo íon Cu²⁺. Em 0,17 V ocorre a semi-reação de oxidação com o surgimento do pico anódico, enquanto em 0,11 V ocorre a semi-reação de redução com o surgimento do pico catódico.¹²

A presença do OG aumenta o alcance das densidades de corrente anódica, de 0,66 A g⁻¹ do Cu-BTC para 3,29 A g⁻¹ do Cu-BTC-OG_{30%}, e catódica, de 1,04 A g⁻¹ do Cu-BTC para 3,65 A g⁻¹ do Cu-BTC-OG_{30%}. São valores superiores aos obtidos para os compósitos de cério, devido às diferenças existentes entre os metais utilizados. Entretanto, os valores de densidades de corrente do Ce-BTC-OG_{30%} são valores próximos aos obtidos para o Cu-BTC.

A introdução do OG no Cu-BTC gera um compósito com maior capacidade de transferência elétrons, suprimindo a deficiência que o MOF puro apresenta em relação ao seu poro. O OG preenche os poros e se adere à superfície do MOF aumentando sua condutividade elétrica.¹³

Também pode-se observar nos voltamogramas (Figura A4) que a área ativa do Cu-BTC-OG_{30%} é maior que do Cu-BTC, o caracterizando como um bom material para eletrocatalisador. As densidades de carga anódica e catódica para cada um dos materiais foram calculadas: o Cu-BTC-OG_{30%} apresenta 0,88 mC g⁻¹ de carga anódica e 0,62 mC g⁻¹ de carga catódica; enquanto o Cu-BTC apresenta 0,32 mC g⁻¹ de carga anódica e 0,20 mC g⁻¹ de carga catódica. Os valores de carga do compósito são superiores aos valores de carga do composto puro, assim como esperado e visto no trabalho anterior de cério.

O comportamento capacitivo dos materiais é analisado pela razão q_a/q_c (densidade de carga anódica/densidade de carga catódica). O Cu-BTC-OG_{30%} apresenta q_a/q_c igual a 1,42, enquanto o Cu-BTC apresenta q_a/q_c igual a 1,6. A relação q_a/q_c de Cu-BTC-OG_{30%} está mais próxima de 1, portanto, exibe melhor comportamento capacitivo com a capacidade de reverter a reação redox do que Cu-BTC. Portanto, o OG melhora o comportamento capacitivo do compósito, assim como visto no trabalho anterior. Além disso, o Ce-BTC-OG_{30%} se aproxima mais de um bom capacitor, entre todos os compostos analisados, por apresentar q_a/q_c igual a 1,17.

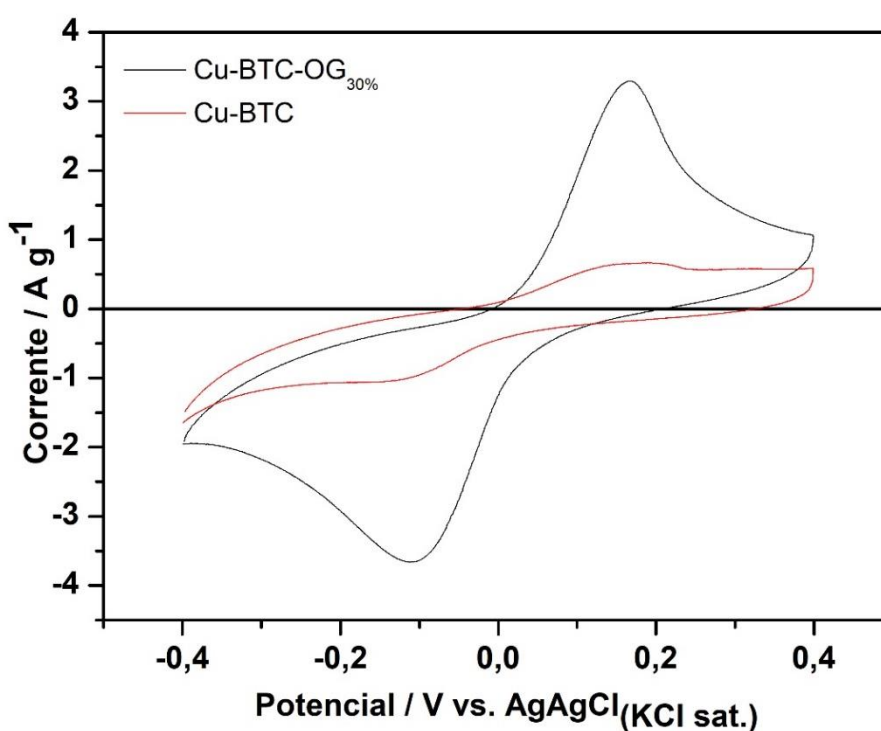
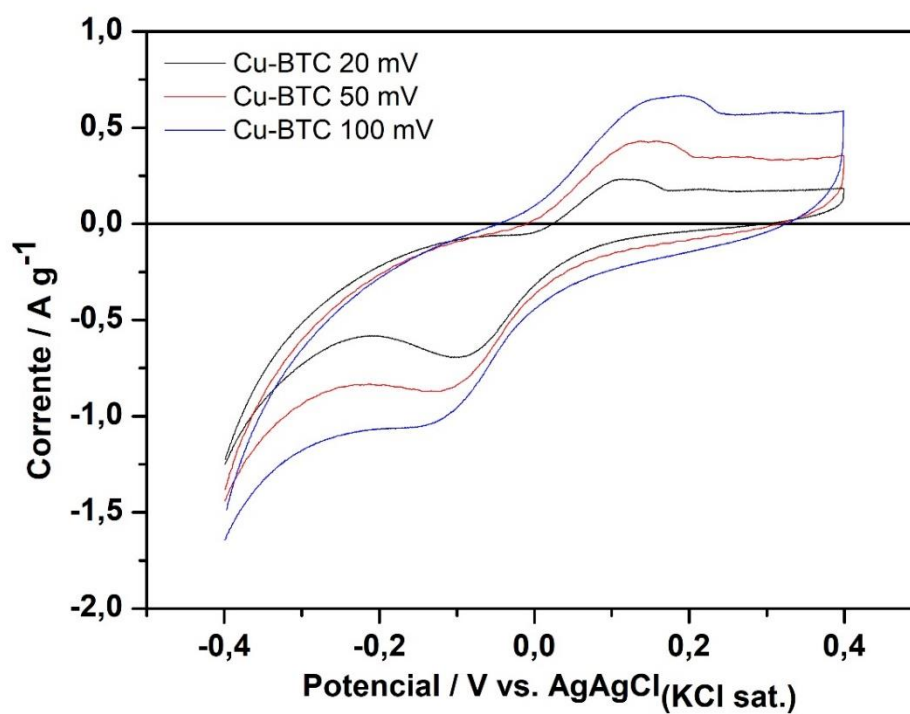


Figura A4. Voltamogramas dos compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}. Em meio ácido (H_2SO_4 , 0,5 mol L^{-1}), -0,4 a 0,4 V vs. Ag/AgCl_(sat. KCl), velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

À medida que aumenta a velocidade de varredura da leitura de uma análise de VC, as correntes de pico aumentam e os potenciais de pico se mantêm estáveis. Nas Figuras A5a-b, a densidade de corrente aumenta para ambos os compostos, porém é observado um leve deslocamento dos potenciais de pico. Este comportamento sugere que os eletrodos realizam um processo redox de forma quase reversível, o que está de acordo com os valores obtidos na razão q_a/q_c anteriormente.¹²

(a)



(b)

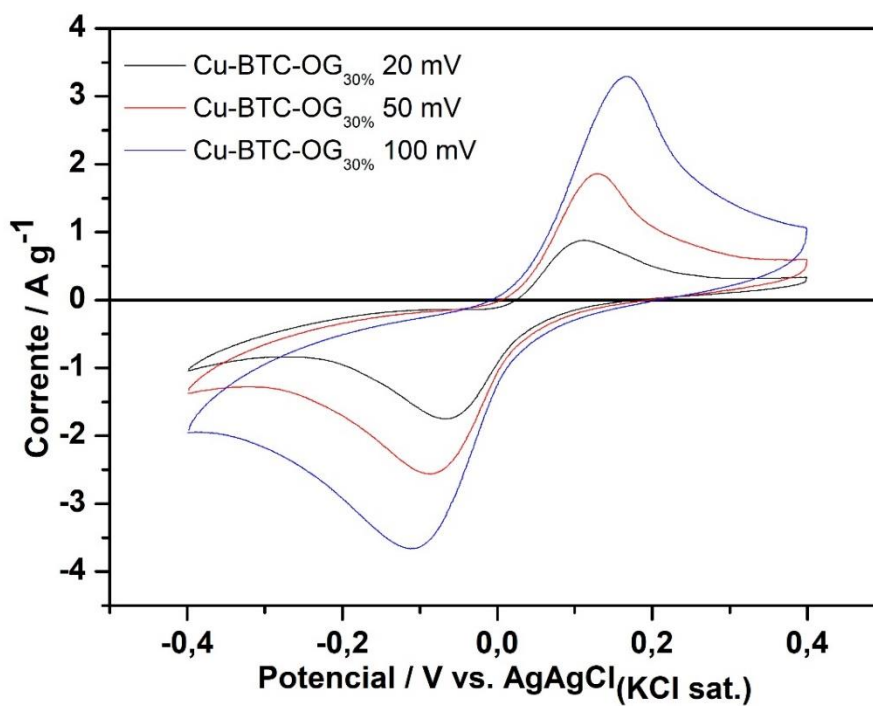


Figura A5. Voltamogramas dos compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} em diferentes velocidades. Em meio ácido (H₂SO₄, 0,5 mol L⁻¹), -0,4 a 0,4 V vs. Ag/AgCl_(sat. KCl), velocidades de varredura 20 (preto), 50 (vermelho) e 100 mV s⁻¹ (azul).

Os resultados de impedância dos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%} estão representados na Figura A6 e os valores dos componentes do circuito estão apresentados na Tabela A2. A resistência da solução (R_1), para ambos os componentes, é baixa. Enquanto o valor de resistência do eletrodo (R_2) varia de acordo com a composição do material que reveste o eletrodo de trabalho, 385,2 $\Omega \text{ cm}^2$ para Cu-BTC e 10,0 $\Omega \text{ cm}^2$ para Cu-BTC-OG_{30%}. A resistência do Cu-BTC-OG_{30%} se assemelha ao valor obtido para o Ce-BTC-OG_{30%}. Hu e colaboradores obtiveram resistência de 452 $\Omega \text{ cm}^2$ para o eletrodo revestido com o Cu-BTC, valor inferior ao obtido pelo eletrodo puro, porém um pouco maior do que o obtido no presente trabalho.¹²

Quanto menor a resistência do sistema, mais significativo será o fluxo de corrente causado por pequenas mudanças de potencial na interface polarizável.^{13,14} Portanto, é confirmado que a presença do OG facilita a passagem de corrente pelo eletrodo, concordando com os valores obtidos nos testes de VC e com a literatura.

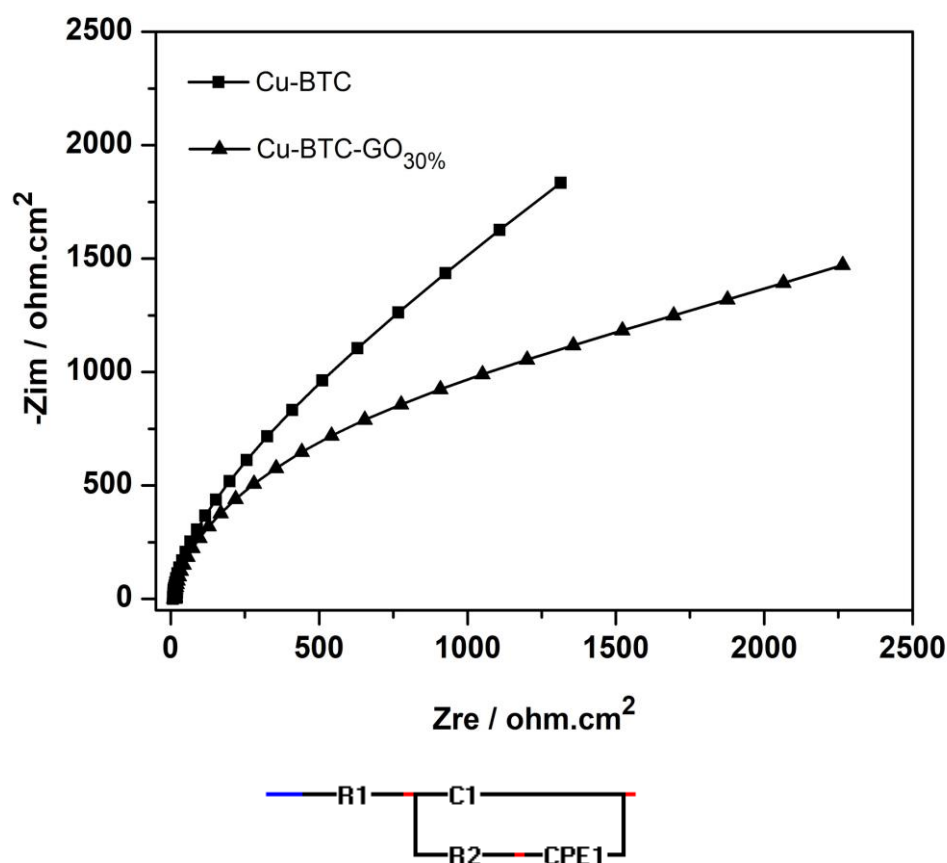


Figura A6. EIE dos compostos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}. Em potencial 0,1 V vs. AgAgCl_(KCl sat.), em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e ajustados pelo Software EIS Spectrum Analyzer.

Tabela A2. Valores dos componentes dos circuitos dos Cu-BTC e Cu-BTC-OG_{30%}, obtidos pelo ajuste dos Diagramas de Nyquist pelo Software EIS Spectrum Analyzer.

Composto	Chi-square	R ₁ (Ω.cm ²)	Erro %	R ₂ (Ω.cm ²)	Erro %	C ₁ (μF cm ⁻²)	Erro %	CPE (Fs ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾ cm ⁻²)	Erro %	n	Erro %
Cu-BTC	0,036	7,9	7,2	385,3	12,4	1052,6	2,2	846,8	7,2	0,5	11,9
Cu-BTC-OG _{30%}	0,037	4,0	8,4	10,0	4,4	700,0	7,7	800,0	8,8	0,3	9,9

Com este trabalho foi confirmado que a presença do OG é primordial para o melhoramento do comportamento eletrocatalítico dos MOFs. Os valores de densidade de corrente aumentam, a resistência à passagem de corrente diminui e o comportamento capacitivo é melhorado. Toda essa conclusão também foi alcançada com os compostos de cério. Comparando os metais, o cobre, como já esperado, apresentou melhor comportamento eletroquímico, porém a presença do OG gera um compósito de íons lantanídeos com capacidade eletroquímica semelhante a de um composto de metal de transição sem OG. Portanto, estudos de novos compósitos e da combinação sinérgica de características de cada componente do compósito é essencial para a obtenção de materiais com comportamentos melhorados para diversos setores, visando a substituição ou melhoramento daqueles já comercializados.

Referências Bibliográficas

1. CHUI, S. S.-Y.; LO, S. M.-F.; CHARMANT, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*, **283**, 1148-1150, 1999.
2. KAUR, R.; KAUR, A.; UMAR, A.; ANDERSON, W. A.; KANSALA, S. K. Metal organic framework (MOF) porous octahedral nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, properties and enhanced adsorption properties. *Mater. Res. Bull.*, **109**, 124-133, 2019.
3. VENU, B.; SHIRISHA, V.; VISHALI, B.; NARESH, G.; KISHORE, R.; SREEDHAR, I.; VENUGOPAL, A. A Cu-BTC metal-organic framework (MOF) as an efficient heterogeneous catalyst for the aerobic oxidative synthesis of imines from primary amines under solvent free conditions. *New J. Chem.*, **44**, 5972-5979, 2020.

4. CALIMAN, C. C.; MESQUITA, A. F.; CIPRIANO, D. F.; FREITAS, J. C. C.; COTTA, A. A. C.; MACEDO, W. A. A.; PORTO, A. O. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. *RCS Adv.*, **8**, 6136-6145, 2018.
5. PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev. J.*, **56**, 978-982, 1939.
6. SEOANE, B.; CASTELLANOS, S.; DIKHTIARENKO, A.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Multi-Scale Crystal Engineering of Metal Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 147-187, 2016.
7. PETIT, C.; LEVASSEUR, B.; MENDOZA, B.; BANDOSZ, T. J. Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **154**, 107-112, 2012.
8. LI, Y.; MIAO, J.; SUN, X.; XIAO, J.; LI, Y.; WANG, H.; XIA, Q.; LI, Z. Mechanochemical synthesis of Cu-BTC@GO with enhanced water stability and toluene adsorption capacity. *Chem. Eng. J.*, **298**, 191-197, 2016.
9. CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chem. Eur. J.*, **18**, 13453-13459, 2012.
10. NOBAR, S. N. Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies. *Mater. Chem. Phys.*, **213**, 343-351, 2018.
11. JAHAN, M.; LIU, Z.; LOH, K. P. A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional for HER, OER and ORR. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5363-5372, 2013.
12. HU, P.; ZHU, X.; LUO, X.; HU, X.; JI, L. Cathodic electrodeposited Cu-BTC MOFs assembled from Cu(II) and trimesic acid for electrochemical determination of bisphenol A. *Microchim. Acta*, **187**, 145-154, 2020.
13. RIZVI, S. A. M.; IQBAL, N.; HAIDER, M. D.; NOOR, T.; ANWAR, R.; HANIF, S. Synthesis and Characterization of Cu- MOF Derived Cu@AC Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEMFC. *Catal. Lett.*, **150**, 1397–1407, 2020.
14. WANG, Y.; CAO, W.; WANG, L.; ZHUANG, Q.; NI, Y. Electrochemical determination of 2,4,6-trinitrophenol using a hybrid film composed of a copper-based metal organic framework and electroreduced graphene oxide. *Microchim. Acta*, **185**, 315-324, 2018.

15. ZHANG, W.; MENG, S.; WANG, H.; HE, Y. Metal organic frameworks enhanced graphene oxide electrode for humidity sensor. *J. Phys. Conf. Ser.*, **986**, 1742-6596, 2018.

ANEXO 2: Trabalhos publicados

Artigos

AMORIM, I. H. S.; SANTOS, P. F.; FILGUEIRAS, P. R.; LUZ, P. P. Factorial Design and Evaluation of the Influence of Cu²⁺ Salts Counterions on the Synthesis of MOF 199. *Orbital: Electron. J. Chem.*, **10**, 543-551, 2018.

SANTOS, P. F.; LUZ, P. P. Synthesis of a Ce-Based MOF-76 with High Yield: A Study of Reaction Parameters Based on a Factorial Design. *J. Braz. Chem. Soc.*, **31**, 566-573, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190218>

SANTOS, P. F.; RIBEIRO, J.; LUZ, P. P. Physico-chemical and electrochemical characterization of Ce/carbonaceous matrices-based composites. *Solid State Sci.* **110**, 106479, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106479>

Congressos

SANTOS, P. F.; LUZ, P. P. Parameters study for Ce-BTC synthesis optimization. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, held in Fortaleza, Brazil, from September 24th - 28th, 2018.

SANTOS, P. F.; RIBEIRO, J.; LUZ, P. P. Hybrid compounds based on cerium and graphene oxide with potential application as electrocatalysts. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado em Ribeirão Preto, SP, de 01 a 05 de setembro de 2019.