



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUAN PEREIRA CAMARGO

**APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS:
EXPLORANDO AS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO E
REDUÇÃO DE N₂**

Londrina
2021

LUAN PEREIRA CAMARGO

**APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS:
EXPLORANDO AS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO E
REDUÇÃO DE N₂**

Dissertação apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia.

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Camargo, Luan Pereira.

Aplicação de estruturas metal-orgânicas: explorando as reações de descoloração e redução de N_2 / Luan Pereira Camargo. – Londrina, 2021. 92 f.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021. Inclui bibliografia.

1. Amônia - Tese. 2. Descoloração - Tese. 3. Estrutura metal-orgânica - Tese. 4. Fotoeletrocatalise - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

LUAN PEREIRA CAMARGO

**APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS:
EXPLORANDO AS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO E
REDUÇÃO DE N₂**

Dissertação de mestrado apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 25 de fevereiro de 2021.

Dedico este trabalho ...

A Deus, por sempre me iluminar, me abençoar e me dar forças para seguir em frente em todos os momentos, mesmo naqueles de maior dificuldade;

Aos meus pais, Laurení e Inês, exemplo de determinação, bondade, amor e perseverança. Pessoas que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando em minhas escolhas, aconselhando e sobretudo se esforçando ao máximo para que eu e meus irmãos tenhamos a oportunidade de sermos alguém melhor através da educação;

Aos meus irmãos, Lucas e Leandro, meus avós Lauredi e Enicia e minha tia Angela por existirem em minha vida e serem pessoas magníficas e extraordinárias, fundamentais para mais esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia, não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo por sua amizade, companheirismo, pelos conselhos, puxões de orelha, que contribuíram ao longo dos últimos 6 anos para minha formação profissional;

A todos os professores que estiveram presentes ao longo destes anos de UEL, contribuindo para meu conhecimento. Em especial, aos professores Dionísio Borsato, Roberto de Matos e Maria Inês Rezende, que foram marcantes em minha jornada graças a suas excelentes aulas e amizade incomparável a ser levada para toda vida;

Ao Dr. Paulo Rogério C. da Silva pelas análises, discussões, colaboração e dedicação;

Ao técnico Osvaldo Capelo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) pelas análises, discussões, colaboração e dedicação;

As técnicas Natalia R. de Oliveira e Aline D. Batista do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da PROPPG/UEL pelas análises, discussões, colaboração e dedicação;

A todos os alunos de graduação, pós-graduação e professores do grupo de pesquisa LEMA. Especialmente, ao prof. Dr. Marcelo R. S. Pelissari (UNESP – Bauru) pela constante confiança e colaboração. A mestre Daina D. A. Buelvas (Departamento de Física), por todo seu conhecimento em difração de raios-X compartilhados com nosso grupo de pesquisa. Aos alunos de mestrado Guilherme, Wallace e Julia por fazerem parte desta conquista. Agradeço também a minha colega e futura mestre Sannah K. C. Santos, por sempre me fazer companhia e por seu espírito jovial e alegre, que transforma nosso ambiente de trabalho em uma segunda família! Agradeço também as doutorandas do programa de pós-graduação em engenharia civil, Camila e Isabela, por acreditarem em nosso trabalho e permitir nossa colaboração em seus estudos.

Aos meus amigos de graduação e pós-graduação Caroline T. Lopes, Caroline Santana, Daniele Tashima, Gabriel Mattos, Kelly Barbosa, Mayara Araújo, Yara Costa e tantos outros.... Obrigado por proporcionarem momentos inesquecíveis ao longo destes últimos anos. Suas amizades, sem dúvidas, serão lembradas por toda vida;

Aos professores Juliano Alves Bonacin e Roberto de Matos por aceitarem meu convite de compor a banca avaliadora de apresentação desta dissertação de mestrado. Obrigado por dedicarem parte de seu tempo para enriquecer meu trabalho com seus

conhecimentos. Agradeço também os professores Dimas Augusto Morozin Zaia e Alexandre Urbano, membros suplentes desta banca;

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concebida;

À toda minha família;

Aos meus colegas e amigos;

À todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta contribuíram para tornar possível a realização deste trabalho.

*O sucesso não vem a nós devido a sorte ou acaso.
Mas sim através de muita luta, foco e dedicação!*

João Paulo Ávila

CAMARGO, Luan Pereira. **Aplicação de estruturas metal-orgânicas**: explorando as reações de descoloração e redução de N₂. 2021. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Devido os problemas ambientais associados ao descarte incorreto de resíduos industriais e a crescente dependência mundial pela síntese de amônia para utilização como fertilizante agrícola, no presente estudo foi avaliada a obtenção de duas estruturas metal-orgânicas: tereftalato de ferro (MOF-235) e cobalto (MOF-Co), a fim de explorar suas propriedades fotoeletrocatalíticas para as reações de descoloração de corante e redução do gás N₂. Tal classe de materiais tem chamado a atenção graças as suas propriedades excepcionais, destacando sua atividade catalítica associada à sua elevada área específica e porosidade. Porém, suas propriedades fotoeletroquímicas ainda são pouco exploradas, principalmente para a MOF-Co, onde os estudos estão voltados para a caracterização inorgânica e seu desempenho catalítico ainda é pouco compreendido. Neste sentido, para obtenção das amostras em estado sólido foram selecionadas duas técnicas: a síntese solvotérmica (MOF-235) e a reação de precipitação (MOF-Co). Em seguida, através da técnica de deposição drop-casting foram construídos eletrodos com diferentes números de camadas (5, 10 e 15 camadas), utilizando o substrato condutor óxido de estanho dopado com índio (ITO). Com as técnicas de caracterização físico-química comprovou-se a formação das estruturas desejadas. Os fotoânodos ITO/MOF-235 apresentaram maior densidade de portadores de carga à medida que o número de camadas aumentou. No entanto, o valor de fotocorrente obtido para o eletrodo de 5 camadas foi cerca de 15 % maior que o filme de 10 camadas, e 24 % maior quando comparado ao de 15 camadas. A justificativa está no aumento de resistência a transferência de carga com aumento de camadas. Em relação à reação de fotoeletrodegradação do corante azul de metileno (AM), todos os fotoânodos da MOF-235 apresentaram boa atividade fotoeletrocatalítica, alcançando cerca de 65 % de descoloração em apenas 70 minutos de reação. Além disso, uma considerável taxa de rendimento de formação de NH₃ foi obtido neste trabalho, 0,716 µg h⁻¹ cm⁻², sendo comparável a outros materiais. Com relação a MOF-Co, a caracterização eletroquímica indicou um comportamento de semicondutor, resultando em uma elevada densidade de corrente durante a incidência de radiação UV. Embora a percentagem de descoloração do AM tenha sido inferior a obtida com a MOF-235, (cerca de 34 % após 70 minutos de reação), o perfil apresentado durante a voltametria de varredura cíclica indicou um comportamento promissor para a reação de separação da água (geração de oxigênio). Dessa forma, este trabalho mostrou como materiais ainda pouco explorados obtidos através de técnicas simples e de custo baixo, podem apresentar resultados interessantes que permite a resolução de graves problemas da humanidade.

Palavras-chave: amônia; descoloração; estrutura metal-orgânica; fotoeletrocatalise; semicondutor.

CAMARGO, Luan Pereira. **Metal-organic application:** exploring the discoloration and N₂ reduction reactions. 2021. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Due to the environmental problems associated with the incorrect disposal of industrial waste and the growing worldwide dependence on ammonia synthesis for use as an agricultural fertilizer, the present study was evaluated to obtain two metal-organic structures: iron terephthalate (MOF-235) and cobalt (MOF-Co), to explore its photoelectrocatalytic properties for the reactions of dye discoloration and reduction of N₂ gas. Such a class of materials has attracted attention thanks to its exceptional properties, highlighting its catalytic activity provided by its high specific area and porosity. However, its photoelectrochemical properties are still little explored, especially for the MOF-Co, where studies are focused on inorganic characterization and its catalytic performance is still poorly understood. In this sense, to obtain solid-state samples two techniques were selected: the solvothermal synthesis (MOF-235) and the precipitation reaction (MOF-Co). Then, using the drop-casting deposition technique, electrodes were constructed with different numbers of layers (5, 10 and 15 layers), using the conductive indium oxide-doped tin (ITO) substrate. With the techniques of physical-chemical characterization, the formation of the desired structures was proven. The ITO/MOF-235 photoanodes showed a higher density of charge carriers as the number of layers increased. However, the photocurrent value obtained for the 5-layer electrode was about 15 % higher than the 10-layer film, and 24 % higher when compared to the 15-layer electrode. The justification is the increase in resistance to load transfer with increased layers. Regarding the methylene blue dye (AM) photoelectrodegradation reaction, all photoanodes showed good photoelectrocatalytic activity, reaching about 65 % of discoloration in just 70 minutes of reaction. In addition, a considerable rate of NH₃ formation yield was obtained in this work, 0.716 $\mu\text{g h}^{-1}\text{cm}^{-2}$, being comparable to other materials. Regarding MOF-Co, the electrochemical characterization indicated a semiconductor behavior, resulting in a high current density during the incidence of UV radiation. Although the percentage of AM discoloration was lower than that obtained with MOF-235, (about 34 % after 70 minutes of reaction), the profile presented during cyclic scanning voltammetry indicated a promising behavior for the water splitting reaction (oxygen generation). In this way, this work demonstrated how materials still little explored, obtained through simple and low-cost techniques, can present interesting results that allow the resolution of serious problems of humanity.

Key words: ammonium; discoloration; metal-organic framework; photoelectrocatalysis; semiconductor.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação de uma planta industrial para produção de amônia, destacando a etapa de produção dos gases N_2 e H_2 (primeira metade da imagem) necessário para o processo Haber-Bosch (segunda metade). Adaptado de (CHAGAS, 2007; RIBEIRO, 2013).20
- Figura 2** – Ilustração dos blocos de construção dos MOFs e da estrutura cristalina porosa resultante.22
- Figura 3** – Representação da síntese solvotérmica utilizada para a obtenção da estrutura metal-orgânica MOF-235.....26
- Figura 4** – Representação da síntese de precipitação utilizada para a obtenção da estrutura metal-orgânica MOF-Co.26
- Figura 5** – Representação do processo de deposição drop-casting utilizando a estrutura metal-orgânica e o substrato condutor óxido de estanho dopado com índio (ITO).....27
- Figura 6** – Estrutura cristalina para a célula unitária da MOF-235 (SUDIJK e colab., 2005).....34
- Figura 7** – Ilustração da lei de Bragg, com indicação dos planos adjacentes da rede cristalina com espaçamento d , e direcionamento do feixe incidente e refletido. Adaptado de Callister, 2012 (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).....38
- Figura 8** – (a) Difratoograma de Raios-X e, (b) espectro infravermelho de absorção por transformada de Fourier para a amostra de MOF-235 obtida por síntese solvotérmica.39
- Figura 9** – (a) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, usando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), e, (b) – espectros de refletância difusa para amostra MOF-235 obtida por síntese solvotérmica. Inserção em (a): Curva de distribuição do tamanho de poros a partir do ramo de dessorção pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a amostra MOF-235; (b): valor de energia de gap obtido pela equação de Wood-Tauc.....40
- Figura 10** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-235 obtida por síntese solvotérmica. As imagens foram adquiridas utilizando uma ampliação de (a) 12000 \times , e (b) 30000 \times42

- Figura 11** – Curva de distribuição do tamanho de partículas obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-235.42
- Figura 12** – Análise elementar por microscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) para a amostra de MOF-235 (esquerda). Quadro com elementos químicos identificados na análise, peso e proporção atômica (%) (direta).43
- Figura 13** – Voltamogramas de varredura linear (0 a + 0,45 V vs. Ag/AgCl) em solução $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ Fe}[\text{K}_4(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ nas velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1} . Medidas realizadas utilizando os eletrodos (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10, e, (c) ITO/MOF-235-15 durante a incidência do laser azul. (d) Dependência linear da variação de corrente do pico anódico (j_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v)^{1/2} para os eletrodos com 5, 10 e 15 camadas. Inserção em (d): equação de ajuste linear entre os valores de j_p em função (v)^{1/2}.44
- Figura 14** – Voltamogramas de varredura cíclica realizado para os eletrodos (a), ITO; ITO/MOF-235-5; -10 e -15 e (b), ITO e ITO-MOF-235-5. Medidas realizadas na janela de potencial de -0,2 a + 1,4 V (vs. Ag/AgCl), utilizando solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ durante a ausência e incidência de laser azul. Destaque em (b) para o voltamograma realizado na ausência de iluminação visível. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}45
- Figura 15** – Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10 e (c), ITO/MOF-235-15. Medidas realizadas na janela de potencial de -0,2 a + 1,4 V (vs. Ag/AgCl), em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ durante a ausência e incidência de laser azul, além da condição de luz pulsada (chopped). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}47
- Figura 16** – (a) Cronoamperograma obtido em condição de luz pulsada (chopped) por (a) 300 segundos (10 segundos on/off), e, 500 segundos para o eletrodo (b) ITO/MOF-235-5 e, (c) ITO/MOF-235-5, -10 e -15. (d) Curva de decaimento de corrente transiente fotoinduzida, com detalhe para $\ln D = -1$ (linha tracejada). Medidas realizadas utilizando solução

	0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . Inserção em (c): valores de densidade de corrente fotoinduzida normalizada pelo fluxo de fótons (j_{ph}).	48
Figura 17 –	(a) Gráficos de Nyquist e (b), valores de resistência a transferência de carga para as medições de impedância eletroquímica dos eletrodos ITO/MOF-235-5, -10 e -15 em diferentes condições. (c) Gráficos de Nyquist e (d), valores de resistência a transferência de carga para as medições de impedância eletroquímica dos eletrodos ITO/Nafion com 5, 10 e 15 camadas. Todas as medidas foram realizadas em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ com aplicação de + 1,08 V (vs. Ag/AgCl). Inserção em (a): modelo do circuito usado para ajustar os dados experimentais (circuito de Randles).	50
Figura 18 –	Gráfico de Nyquist e Bode para as medições de impedância eletroquímica dos eletrodos (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10 e, (c) ITO/MOF-235-15. Medições feitas na ausência e incidência do laser azul, utilizando solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . Inserção: modelo do circuito usado para ajustar os dados experimentais (circuito de Randles). Gráficos de Bode para as medidas realizadas com laser azul.	52
Figura 19 –	(a) Curvas de Mott-Schottky obtidas na frequência de 1,0 kHz para os eletrodos ITO/MOF-235-5, -10 e -15. Curvas de Mott-Schottky nas frequências de 250, 500 e 1000 Hz para os eletrodos (b) ITO/MOF-235-5, (c) ITO/MOF-235-10 e, (d) ITO/MOF-235-15. Todas as medidas foram realizadas na ausência de luz, e em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	54
Figura 20 –	Voltamograma de varredura cíclico para o eletrodo ITO/MOF-235-5. Medida realizada na janela de potencial de - 0,2 a + 1,4 V, utilizando a solução de 10 μmol L ⁻¹ azul de metileno + 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ durante a ausência e incidência de laser azul. Inserção: estrutura do corante utilizado. Velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹	55
Figura 21 –	Variações espectrais durante a reação de descoloração fotoeletrocatalítica do corante azul de metileno (10 μmol L ⁻¹) + 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , durante irradiação do laser azul utilizando os eletrodos: (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10 e (c), ITO/MOF-235-15. (d) Curvas cinéticas obtidas aplicando a lei de pseudo-primeira	

	ordem para a reação de descoloração fotoeletrocatalítica. (e) Gráfico de comparação dos valores de k_{obs} e porcentagem de descoloração para a reação de descoloração fotoeletrocatalítica. Medidas realizadas com os eletrodos ITO (puro), ITO/MOF-235-5, -10 e -15.....	57
Figura 22	– Curva analítica para determinação quantitativa do íon NH_4^+ . Curva construída com o padrão NH_4Cl	60
Figura 23	– (a) Espectro de absorção, e, (b) valores de absorção em 420 nm e taxa de rendimento de formação de NH_3 das reações em diferentes condições. Todas as medidas foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com inserção constante de N_2 gasoso (3 mL min^{-1}).	62
Figura 24	– (a) Espectro de absorção e (b), comparação entre o rendimento de formação de amônia (r_{NH_3}) com a eficiência faradaica (EF_{NH_3}), para diferentes condições da reação. Todas as medidas foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com inserção constante de N_2 gasoso (3 mL min^{-1}), e uma varredura espectral de 400 a 600 nm.	63
Figura 25	– Curva de voltametria de varredura linear para o eletrodo ITO/MOF-235-5 em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 saturada com os gases argônio e nitrogênio. Voltametrias obtidas na ausência e na presença de luz UV na faixa de potencial de 0 a - 0,70 V (vs. Ag/AgCl).	63
Figura 26	– Representação do sistema eletroquímico utilizado para as reações de produção de amônia e descoloração do corante azul de metileno (AM), em condição fotoeletrocatalítica, utilizando o eletrodo ITO/MOF-235.....	64
Figura 27	– Estrutura cristalina para a célula unitária da MOF-Co, com destaque para o cluster metálico de cobalto com coordenação octaédrica (KADUK, 2002).....	67
Figura 28	– Distribuição das microespécies do ácido tereftálico em função do pH do meio. Fonte: Chemicalize.org.	69
Figura 29	– (a) Difratoograma de Raios-X e, (b) espectro infravermelho de absorção por transformada de Fourier para a amostra de MOF-Co obtida por síntese de precipitação.	70
Figura 30	– (a) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, usando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), e, (b) – espectros de refletância difusa para amostra MOF-Co obtida por síntese de precipitação. Inserção em (a): Curva de distribuição do tamanho de poros a partir do ramo de	

	dessorção pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a amostra MOF-Co; (b): valor de energia de gap obtido pela equação de Kubelka Munk.	71
Figura 31	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-Co obtida por síntese de precipitação. As imagens foram obtidas utilizando uma ampliação de (a) 3000×, e (b) 12000×.	73
Figura 32	– Curva de distribuição do tamanho de partículas obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-Co.....	73
Figura 33	– Análise elementar por microscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) para a amostra de MOF-Co (esquerda). Quadro com elementos químicos identificados na análise, peso e proporção atômica (%) (direta).	73
Figura 34	– (a) Voltamograma de varredura linear (0 a + 0,55 V vs. Ag/AgCl) em solução $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ Fe}[\text{K}_4(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ nas velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1} . Medida realizada utilizando o eletrodo ITO/MOF-235-5. (b) Dependência linear da variação de corrente do pico anódico (j_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v) ^{1/2} . Inserção em (b): equação de ajuste linear entre os valores de j_p em função (v) ^{1/2}	74
Figura 35	– (a) Voltamograma de varredura cíclica realizado para os eletrodos ITO e ITO/MOF-Co-5. Medidas realizadas na janela de potencial de 0 a + 1,4 V (vs. Ag/AgCl), utilizando solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ durante a ausência e incidência da luz UV. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . Cronoamperograma obtido em condição de luz pulsada (chopped) por (b) 300 segundos (10 segundos on/off), e (c), 150 segundos para o eletrodo ITO/MOF-Co-5. (d) Curva de decaimento de corrente transiente fotoinduzida, com detalhe para $\ln D = -1$ (linha tracejada). Medidas realizadas utilizando solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	76
Figura 36	– Variações espectrais durante a reação de descoloração do corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, durante irradiação de luz UV, utilizando o eletrodo ITO/MOF-Co-5 aplicando + 1,08 V em condição (a) fotoeletrocatalítica e, (b), eletrocatalítica. Variações espectrais para a reação de descoloração utilizando	

+ 1,40 V (vs. Ag/AgCl) em condição (c) fotoeletrocatalítica e (d), eletrocatalítica. (e) Curvas cinéticas obtidas aplicando a lei de pseudo-primeira ordem para a reação de descoloração em diferentes condições. (f) Gráfico de comparação dos valores de k_{obs} e porcentagem de descoloração para a reação de descoloração em diferentes condições. Medidas realizadas com os eletrodos ITO (puro) e ITO/MOF-Co-5.....79

Figura 37 – Curva de corrente em função do tempo para as medidas de fotoeletrocatalise aplicando um potencial de (a) + 1,40 V, e (b) + 1,08 V (vs. Ag/AgCl), utilizando o corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, durante irradiação de luz UV, e o eletrodo ITO/MOF-Co-5 como eletrodo de trabalho. Inserção: valor de carga calculada para a reação de descoloração.80

Figura 38 – Representação esquemática do mecanismo de descoloração fotoeletrocatalítica do corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$ + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) pelo eletrodo ITO/MOF-Co-5, sob irradiação de luz UV e aplicação potencial elétrico.....81

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Parâmetros fotoeletroquímicos dos eletrodos ITO/MOF-235-5, -10 e -15 obtidos por síntese solvotérmica e depositados por drop-casting.49
- Tabela 2** – Parâmetros eletroquímicos para a reação de descoloração do corante azul de metileno em diferentes condições.58
- Tabela 3** – Parâmetros eletroquímicos para a reação de descoloração do corante azul de metileno em diferentes condições.80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Área eletroativa;
AM	Azul de metileno (corante);
BC	Banda de condução;
BET	Brunauer, Emmett e Teller;
BJH	Barret, Joyner e Halenda;
BV	Banda de valência;
DMF	N,N-Dimetilformamida;
DRX	Difração de Raios-X;
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia);
E_{fb}	Potencial de banda plana;
E_g	Energia de band gap;
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
eV	Elétrons volts;
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier);
H ₂ BDC	Ácido tereftálico (C ₆ H ₄ -1,4-(CO ₂ H) ₂);
ITO	Indium doped Tin Oxide (óxido de estanho dopado com índio);
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada);
j_N	Densidade de corrente normalizada pela área eletroativa;
j_{ph}	Densidade de corrente normalizado pelo fluxo de fótons;
KM	Kubelka e Munk;
k_{obs}	Constante de velocidade observada;

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MOF	Molecular-Organic Framework (estrutura metal-orgânica);
M-S	Mott-Schottky;
N_D	Densidade dos portadores de carga;
PBS	Tampão fosfato-salino;
R^2	Coefficiente de correlação;
R_{ct}	Resistencia a transferência de carga;
RHE	Reversible Hydrogen Electrode (eletrodo reversível de hidrogênio);
R_s	Resistencia da solução;
UV-vis	Ultravioleta-visível;
VC	Voltametria de varredura cíclica;
VL	Voltametria de varredura linear;
τ	Tempo de decaimento transiente;
v	Velocidade de varredura;

SUMÁRIO

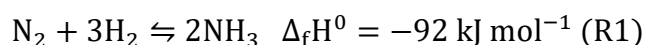
1	INTRODUÇÃO GERAL	19
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVOS GERAIS	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1	MATERIAIS	25
3.2	SÍNTESE DAS ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS.....	25
3.3	OBTENÇÃO DOS FOTOELETRODOS.....	27
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	27
3.4.1	Análise Textural.....	27
3.4.2	Difração de Raios-X (DRX)	28
3.4.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	28
3.4.4	Espectroscopia por Refletância Difusa.....	28
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
3.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	29
3.5.1	Cronoamperometria.....	29
3.5.1.1	Cronoamperometria em condição de luz pulsada (chopped).....	30
3.5.1.2	Reações fotoeletrocatalíticas.....	30
3.6	DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA (NH ₃).....	30
3.6.1	Preparo do Reagente de Nessler	31
3.6.2	Construção da Curva Analítica	32
C1 – 1	INTRODUÇÃO	34
C1 – 2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
C1 – 2.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	37
C1 – 2.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	43
C1 – 2.3	REAÇÕES FOTOELETROCATALÍTICAS	55

C1 – 3	CONCLUSÃO	65
C2 – 1	INTRODUÇÃO	67
C2 – 2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
C2 – 2.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	69
C2 – 2.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	74
C2 – 2.3	PERFORMANCE (FOTO)ELETROQUÍMICA.....	77
C2 – 3	CONCLUSÃO	82
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO GERAL

Com o elevado desenvolvimento tecnológico de diversos setores industriais, problemas relacionados ao tratamento de águas residuais são inevitáveis. O principal desafio está na baixa eficiência dos processos biológicos tradicionais e na necessidade de inúmeras etapas operacionais, especialmente para o tratamento de efluentes de corantes, produtos químicos, surfactantes, entre outros (SARASA e colab., 1998; WANG, Rui e colab., 2018). Assim, o uso de materiais fotocatalisadores representa uma importante ferramenta para uma solução ambientalmente amigável deste problema (GAYA e ABDULLAH, 2008; KUSMIEREK, 2020). Recentemente, inúmeros estudos demonstraram a eficiência de diversos materiais aplicados ao processo de oxidação fotocatalítica (FC) e fotoeletrocatalítica (FEC), especialmente ZrO_2 , $BiVO_4/TiO_2$, $WO_3/BiVO_4$, Ti/Co_3O_4 , $rGO/\alpha-Fe_2O_3$ e $Cu_2V_2O_7$ (CAMARGO e colab., 2020; LEÃO-NETO e colab., 2020; LIU, Lu e colab., 2020; NAREEJUN e PONCHIO, 2020; PRATOMO e colab., 2020; REDDY e colab., 2020). Todos esses trabalhos contribuíram com amplas discussões, avanços científicos e tecnológicos, destacando a importância do desenvolvimento e estudo de novos materiais para reações FC e FEC.

Além disso, devido ao elevado crescimento populacional e o esgotamento de área cultiváveis, a produção mundial de alimentos pode estar comprometida. Segundo relatório publicado pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2019, a taxa de crescimento da população está próxima a 1,1 % ao ano, e dessa forma, a população global estimada para 2100 é de no mínimo 10,9 bilhões de habitantes, podendo alcançar 15,6 bilhões (UNITED NATIONS, 2019). Nesse sentido, a necessidade de produção de alimentos em maior quantidade torna-se cada vez mais importante, e para tal, se faz necessário a utilização de fertilizantes agrícolas. Estima-se que 80 % da produção mundial de amônia, aproximadamente 200 milhões de toneladas por ano, seja utilizada para obtenção de fertilizantes, especialmente na forma de sais de amônio (nitrato, fosfato, sulfato), ureia, etc (CHAGAS, 2007; SMIL, 2001). Quando se fala em síntese de amônia, é imprescindível falar do processo de Haber-Bosch (H-B), ainda dominante para a produção de NH_3 em escala industrial (Figura 1) (SMIL, 1999, 2001; YAN e colab., 2020). Esse processo requer a utilização dos gases H_2 e N_2 de alta pureza, passando por catalisadores à base de ferro ou rutênio em condições de temperatura e pressão controlados (SMIL, 1999, 2001; YAN e colab., 2020):



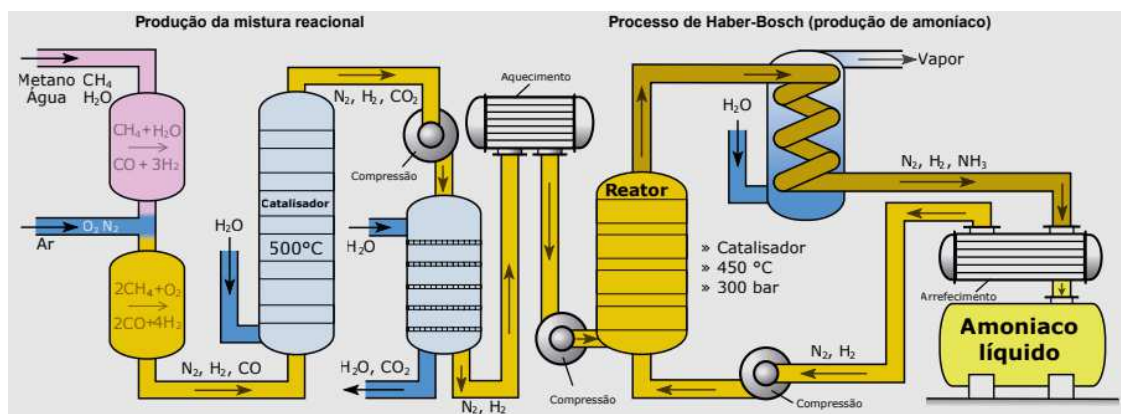


Figura 1 – Representação de uma planta industrial para produção de amônia, destacando a etapa de produção dos gases N_2 e H_2 (primeira metade da imagem) necessário para o processo Haber-Bosch (segunda metade). Adaptado de (CHAGAS, 2007; RIBEIRO, 2013).

Ainda que essa reação seja favorável em termos energéticos ($\Delta_f H^\circ = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f G^\circ = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$), e o aperfeiçoamento do processo tenha resultado em condições mais “brandas”, ainda é necessário a utilização de temperaturas superiores a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e altas pressões ($150 - 300 \text{ atm}$) para que a reação tenha uma cinética favorável (CHAGAS, 2007; SMIL, 2001; YAN e colab., 2020). Além disso, devido a etapa de obtenção dos gases precursores, estima-se que a produção de NH_3 pelo processo H-B seja responsável por cerca de 1,5 % de todas as emissões de gases do efeito estufa (LIU, Guoqiang e colab., 2019). Os gases utilizados podem ser obtidos de diferentes formas, no entanto, a utilização do metano proveniente do gás natural ou nafta (petróleo), como fonte de H_2 ainda é frequentemente empregado, que acaba resultando na liberação de CO e CO_2 (LIU, Guoqiang e colab., 2019). Dessa forma, fica evidente a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para síntese da amônia. No entanto, existem uma série de desafios a serem superados, especialmente do ponto de vista energético (dado a elevada estabilidade da ligação $N\equiv N$), ecológico e ao mesmo tempo, a viabilidade em escala industrial.

Nesse sentido, as reações fotoeletrocatalíticas podem ser consideradas um aspecto importante a ser considerado para a intensificação de processos, pois possibilita a diminuição do volume dos equipamentos, da quantidade de energia consumida, bem como dos resíduos gerados (LUTZE, 2015). Utilizando moléculas de água como fonte de H_2 ao invés do metano (processo H-B), é possível reduzir as fontes de emissão de CO e CO_2 (LIU, Guoqiang e colab., 2019; YAN e colab., 2020). Além disso, sistemas eletroquímicos podem ser utilizados para obtenção de amônia sob demanda em praticamente qualquer localização, diferentemente das plantas industriais complexas e de alto custo necessárias no processo H-B. A fim de reduzir os

custos energéticos do processo, a utilização de fontes naturais de energia para sensibilização de materiais fotoativos também é um dos benefícios da utilização das reações FEC.

Nesse contexto, a busca por materiais com melhores desempenhos fotoeletrocatalíticos encontra nas estruturas metal-orgânicas (do inglês: *Metal Organic Framework – MOF*), uma interessante classe de materiais. São caracterizados como sólidos cristalinos nanoporosos, constituídos por íons metálicos ou clusters, também conhecidos como unidades de construção secundárias, unidos por um ligante orgânico em um arranjo tridimensional altamente ordenado (Figura 2) (FURUKAWA e colab., 2013; LEE e colab., 2009). Por se tratarem de compostos de coordenação, a ligação química para formação das MOFs é de natureza predominantemente covalente, do tipo ácido/base de Lewis, (íon/cluster metálico e ligante orgânico, respectivamente) (FREM e colab., 2018). Suas promissoras propriedades em comparação a outros materiais existentes incluem uma elevada área específica, alta cristalinidade, estabilidade térmica e química, além da presença de sítios ativos na estrutura e poros que podem ser ajustados dependendo da aplicação desejada (FREM e colab., 2018; FURUKAWA e colab., 2013; LEE e colab., 2009). Comparando as propriedades das MOFs com outros materiais inorgânicos microporosos largamente utilizados, como as zeólitas, elas se destacam por sua flexibilidade e pela possibilidade de funcionalização dos poros (LI, Hailian e colab., 1999). Além disso, comparando ainda com semicondutores inorgânicos convencionais, tais como o TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO etc., a capacidade de sintonia estrutural das MOFs oferece grande oportunidade de estender a resposta à luz em uma ampla faixa (XIAO e JIANG, 2019). Ligantes carboxilato aromáticos com grupos $-\text{NH}_2$, porfirinas e outras estruturas, são frequentemente empregados para aprimorar a absorção da luz solar (XIAO e JIANG, 2019). As MOFs ainda possibilitam o emprego de estratégias para minimizar a recombinação dos portadores de carga fotogerados (e^-/h^+), por meio da incorporação de espécies capturadoras de elétrons ou cocatalisadores em sua estrutura. Um exemplo é apresentado no trabalho desenvolvido por Yang et al., onde o efeito sinérgico da MOF UiO-66- NH_2 com nanopartículas de platina foi importante para o maior tempo de vida dos portadores e^-/h^+ (YANG e colab., 2017). Devido a esses méritos, as principais aplicações das MOFs estão centralizadas na área de armazenamento e separação de gases (FURUKAWA e colab., 2013; SONG e colab., 2016), catálise heterogênea (LE e colab., 2016), eletrocatalise (SINGH e colab., 2021), sensor eletroquímico (BATISTA e colab., 2020; WANG, Yang e colab., 2013), liberação controlada de fármacos (ERUCAR e KESKIN, 2016), fotocatalise (XIAO e JIANG, 2019), entre inúmeras outras aplicações.

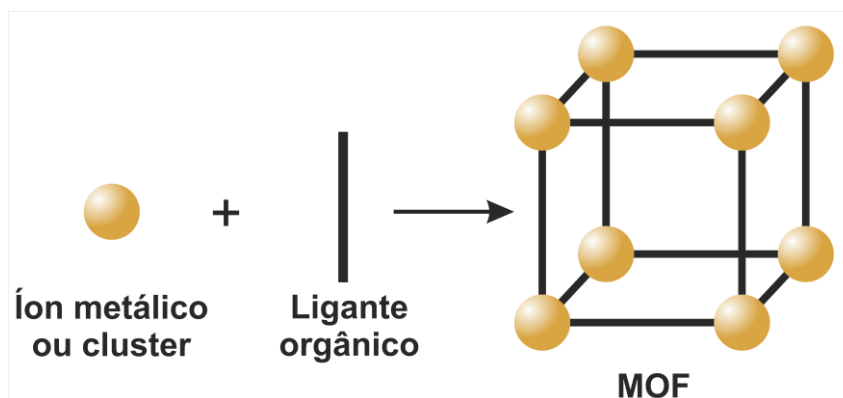


Figura 2 – Ilustração dos blocos de construção dos MOFs e da estrutura cristalina porosa resultante.

Do ponto de vista histórico, o primeiro estudo acerca de uma estrutura metal-orgânica ocorreu em 1959, através do trabalho desenvolvido por Kinoshita e colaboradores (KINOSHITA e colab., 1959). Neste artigo foi relatado a obtenção de uma estrutura cristalina formada entre íons Cu (I) tetraédrico, coordenados através de ligações covalentes com a adiponitrila, utilizada como ligante orgânico. No entanto, somente mais tarde, em 1989, que os pesquisadores Hoskins e Robson introduziram e mostraram a viabilidade na obtenção de estruturas poliméricas porosas formadas a partir de ligações covalente entre uma espécie metálica e um ligante orgânico (HOSKINS e ROBSON, 1989). Segundo os autores, essas estruturas poderiam gerar uma série regular de cavidades, interconectadas, permitindo a obtenção de materiais com propriedades e aplicações sem precedentes (HOSKINS e ROBSON, 1989). No entanto, as MOFs só ganharam destaque e se tornaram conhecidas mundialmente no meio acadêmico após os estudos de Li et al. (LI, Hailian e colab., 1999), durante obtenção do composto de coordenação conhecido como MOF-5: $[Zn_4O(BDC)_3] \cdot (DMF)_8(C_6H_5Cl)$, em que BDC representa o ligante 1,4-benzenodicarboxilato (ácido tereftálico) e DMF a N,N'-dimetilformamida. A partir de então inúmeras MOFs foram descritas na literatura, sendo estimado a existência de mais de 20 mil tipos diferentes (FREM e colab., 2018). No que diz respeito a nomenclatura dessa nova classe de materiais, devido à complexidade de muitas estruturas, é muito comum que elas possuam um nome que esteja relacionado ao local onde foram originalmente obtidas, seguida de um algarismo arábico que atribui a ordem cronológica de sua descoberta (FREM e colab., 2018). Como exemplo, as MOFs que apresentam a indicação “MIL-n” foram sintetizadas primeiramente no *Matériaux de l’Institut Lavoisier* na França, e “n” representa a ordem de sua descoberta. Outro exemplo é o prefixo “HKUST”, que indica que a MOF foi originalmente obtida no *Hong-Kong University of Science and Technology* na China, e “UiO-n” corresponde a *Universitetet i Oslo* na Noruega (FREM e colab., 2018).

Dessa forma, tomando como base todos os estudos que demonstraram as atraentes propriedades e características das estruturas metal-orgânicas, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a fotoeletroatividade de duas diferentes amostras formadas a partir do ligante orgânico ácido tereftálico e dos íons metálicos Fe (II) e Co (II). A caracterização físico-química do material foi realizada por meio das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, imagens de microscopia eletrônica de varredura e através da técnica de espectroscopia UV-Vis por refletância difusa. Além disso, as propriedades fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas desses materiais também foram avaliadas através da obtenção de eletrodos pela técnica de drop-casting, em substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com índio (ITO). As técnicas de caracterização fotoeletroquímica utilizadas incluíram as curvas de voltametria de varredura linear, cíclica, cronoamperometria, curvas de Mott-Schottky e espectroscopia de impedância eletroquímica, realizadas durante a incidência e ausência de luz (laser azul ou lâmpada UV). Além disso, o desempenho fotoeletrocatalítico dos eletrodos de MOF em diferentes condições foram avaliados por meio da reação de descoloração da molécula modelo azul de metileno, além da avaliação do processo de produção fotoeletrocatalítica de amônia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Síntese, caracterização físico-química e eletroquímica, e avaliação da performance fotoeletrocatalítica de duas estruturas metal-orgânicas, conhecidas como tereftalatos de ferro (MOF-235) e cobalto (MOF-Co).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho dos procedimentos de síntese solvotermal e precipitação para obtenção de estruturas metal-orgânicas;
- Caracterizar as amostras obtidas através das técnicas de análise textural, difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia por refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar o desempenho da técnica de deposição drop-casting para obtenção de fotoeletrodos com 5, 10 e 15 camadas, utilizando como substrato condutor o óxido de estanho dopado com índio (ITO);
- Caracterizar os eletrodos obtidos através de diferentes técnicas eletroquímicas, como a voltametria de varredura cíclica, linear, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de Mott-Schottky, durante a ausência e presença de radiação (laser azul e lâmpada de Hg – UV);
- Avaliar o desempenho dos fotoeletrodos frente as reações de descoloração do corante azul de metileno e produção de amônia, em diferentes condições (eletrocatalíticas e fotoeletrocatalíticas).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os reagentes ácido tereftálico (H_2BDC) ($C_6H_4-1,4-(CO_2H)_2$ – Sigma-Aldrich, 98,0 %), cloreto de ferro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – Vetec, 98 – 102,0 %), cloreto de cobalto hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – Synth, 98,0 – 102,0 %), N,N-Dimetilformamida (DMF) ($HCON(CH_3)_2$ – Sigma-Aldrich, 99,8 %), sulfato de sódio (Na_2SO_4 – Biotec, 99,0 %), cloreto de potássio (KCl – Fmaia, 99,0 %), cloreto de amônio (NH_4Cl – Merck, 99,8 %), hexacianoferrato de potássio (III) ($K_4[Fe(CN)_6]$ – Fmaia, 99,0 %) e o corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ – Reagen, 98,0 %; $\epsilon_{664nm} = 39.299 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), foram todos de grau analítico e usados sem purificação prévia. As massas dos reagentes foram medidas com uma balança analítica Shimadzu (AY 220). As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura, com resistividade maior que $18,00 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, filtradas no ultrapurificador Elga (modelo USF CE). Placas de vidro do tipo óxido de estanho dopado com índio (ITO) (Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co – resistência da folha $<10 \text{ }\Omega \text{ cm}^{-2}$, transmitância $> 83 \%$) foram utilizadas como substrato condutor. Para obtenção dos eletrodos, uma solução de resina perfluorada (NAFION[®] - Sigma Aldrich – 15 - 20 % água), foi utilizada.

3.2 SÍNTESE DAS ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS

A amostra MOF-235 foi obtida pelo processo de síntese solvotérmica, adaptação do trabalho desenvolvido por Li et al., (LI, Yingjie e colab., 2016). Preparou-se inicialmente uma solução contendo 0,1025 g (0,62 mmol) H_2BDC em 30 mL de DMF ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), mantida em ultrassom por 10 minutos. Na sequência, foram adicionados 0,1 g (0,37 mmol) de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Essa mistura ficou por mais 10 minutos em ultrassom até completa dissolução, resultando em uma solução amarela. Posteriormente, 30 mL de álcool etílico foram adicionados, e a mistura resultante conduzida a um reator hidrotermal de aço com um frasco de reação de teflon de 100 mL. O reator foi mantido em estufa por 24 horas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao fim do período, a amostra de coloração laranja foi centrifugada e lavada $3\times$ com uma mistura de DMF/etanol (1:5, v/v). Por último a amostra foi dispersa em etanol e ativada em estufa a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Para o tratamento térmico uma estufa Brasdonto (Model 5) foi utilizada. Na Figura 3 é apresentado um esquema do processo de síntese utilizado.

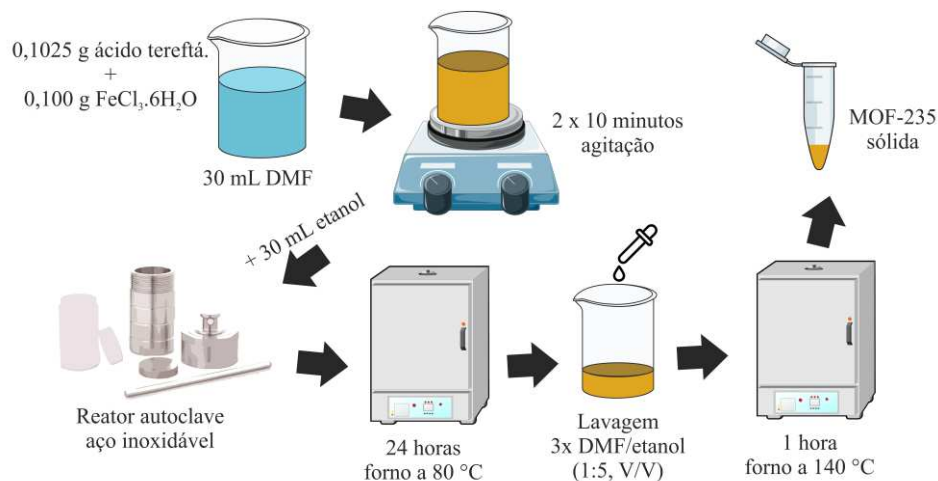


Figura 3 – Representação da síntese solvotérmica utilizada para a obtenção da estrutura metal-orgânica MOF-235.

Para obtenção da estrutura metal-orgânica de cobalto (MOF-Co), foi realizada uma adaptação do estudo desenvolvido por Ma et al. (MA e colab., 2019). Primeiramente, 0,75 g de H_2BDC (4,5 mmol), foram dissolvidos em 60 mL de água deionizada. O pH desta solução foi ajustado a 11,00, gota-a-gota, com uma solução de NaOH (2 mol L^{-1}) (solução A). Posteriormente, outra solução foi preparada contendo 2,62 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9,0 mmol) em 60 mL de água deionizada (solução B). Ambas as soluções foram misturadas e deixadas em agitação vigorosa por 24 horas a temperatura ambiente. Após a síntese, a amostra obtida de coloração rosa foi centrifugada e lavada 3× com uma mistura de DMF/etanol (1:5, v/v). Por último a amostra foi dispersa em etanol e ativada em estufa a 80 °C por 8 horas (Figura 4). Para o tratamento térmico uma estufa Brasdonto (Model 5) foi utilizada.

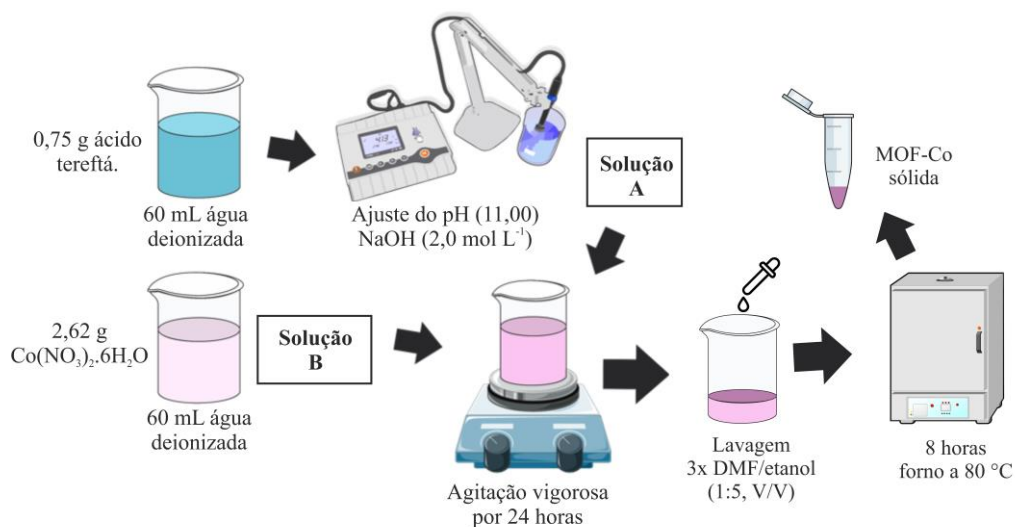


Figura 4 – Representação da síntese de precipitação utilizada para a obtenção da estrutura metal-orgânica MOF-Co.

3.3 OBTENÇÃO DOS FOTOELETRODOS

A deposição das MOFs sobre o substrato condutor ITO foi realizada através da técnica de drop-casting. Preparou-se uma suspensão do material, contendo cerca de 10,0 mg em 5,0 mL da mistura de álcool etílico/Nafion, na proporção 1000:1 (v/v). A solução permaneceu em ultrassom por 5 minutos. Logo após, 20 μL da dispersão foi transferida para o substrato condutor com área geométrica fixa em 1 cm^2 . Este procedimento foi repetido por 5, 10 e 15 vezes para avaliar os efeitos do número de camadas na superfície do substrato (Figura 5). Entre cada ciclo de deposição os eletrodos foram secos com auxílio de um jato de ar quente. Os eletrodos foram identificados como ITO/MOF-235-X ou ITO/MOF-Co-X, onde X corresponde ao número de camadas (5, 10 e 15 camadas para a MOF-235 e 5 camadas para a MOF-Co). Após a deposição, os eletrodos foram tratados a 80 $^{\circ}\text{C}$ por cerca de 30 minutos para evaporação do solvente e fixação do material sobre o eletrodo.

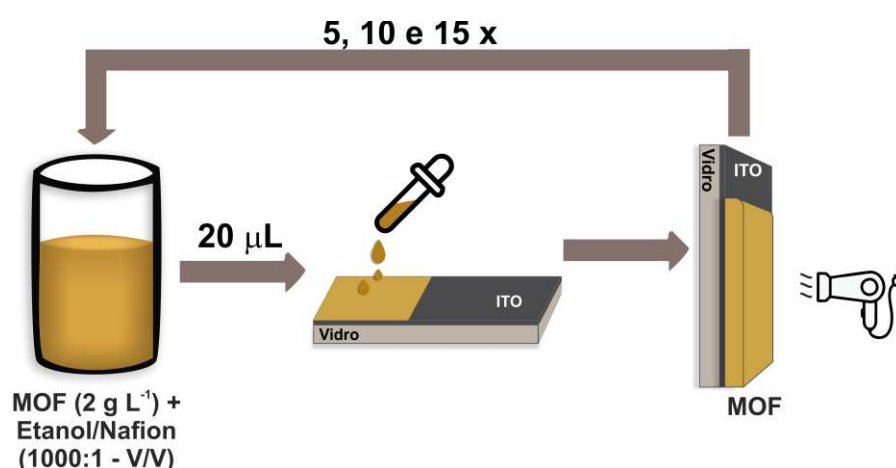


Figura 5 – Representação do processo de deposição drop-casting utilizando a estrutura metal-orgânica e o substrato condutor óxido de estanho dopado com índio (ITO).

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

3.4.1 Análise Textural

Neste trabalho, as isotermas de fisissorção de N_2 foram obtidas em um Quantachrome NovaWin versão 10.0. A estrutura metal-orgânica de ferro teve como etapa de pré-tratamento o aquecimento a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 5 horas em vácuo, enquanto que a estrutura de cobalto foi ativada a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 6 horas em vácuo. Os valores de áreas específica e o volume de poros foram determinadas através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e do modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH – ramo de dessorção), respectivamente.

3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho, os padrões de difração das amostras em pó foram obtidos a temperatura ambiente em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica conhecida como θ - 2θ . A tensão e a corrente usadas foram 40 KV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de $0,04^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s.

3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Neste trabalho, o espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21, foi utilizado para obtenção dos espectros de caracterização. A amostra foi preparada em KBr e a varredura realizada de 400 a 4000 cm^{-1} . Através desta técnica foi possível comprovar os grupos funcionais presentes nas estruturas metal-orgânicas avaliadas neste trabalho.

3.4.4 Espectroscopia por Refletância Difusa

A espectroscopia por refletância difusa UV-vis se baseia na detecção da fração de energia que um objeto emite ao ser irradiado por uma dada fonte de luz, em um determinado comprimento de onda. Através desta técnica torna-se possível estimar o valor da energia de band gap para um material (KORTUM, 1969; MIRABELLA, 1998). Neste trabalho, o espectro de refletância difusa foi obtido diretamente das amostras em estado sólido, utilizando o espectrofotômetro UV-vis Shimadzu 2600, na faixa de 200 a 800 nm.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com auxílio de um equipamento Philips Quanta 200, avaliando-se os elétrons secundários e utilizando uma tensão de 25 kV para geração de elétrons. As amostras foram dispersas em solução de etanol 70 % (v/v) e mantidas em ultrassom por 5 minutos. Posteriormente, cerca de 100 μL da solução foram transferidas para o porta amostras de alumínio (stubs), sobre uma fita de carbono, e em seguida, as amostras passaram por um processo de metalização com ouro.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Todos os procedimentos eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de quartzo (20 mL), de único compartimento. Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl), como eletrodo auxiliar, um fio de platina de 10 cm de comprimento por 0,5 mm de diâmetro, e, como eletrodo de trabalho empregou-se os eletrodos ITO/MOF-235-X ou ITO/MOF-Co-X. Como fonte de radiação, quando necessário, utilizou-se um laser azul modelo FA02 ($\lambda = 405\text{nm}$, 500 mW) ou uma lâmpada de mercúrio (emissão UV). A solução 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de sódio foi empregada como solução eletrolítica para os procedimentos de voltametria de varredura linear (VL), voltametria cíclica (VC), cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de Mott-Schottky (M-S), controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab 84057, versão 4.9. Além disso, uma solução 0,1 mol L⁻¹ do tampão fosfato-salino (PBS) pH 7,02 também foi utilizada para os experimentos de produção de amônia. O estudo da área eletroativa dos eletrodos foi realizado por VL em uma solução $6,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} contendo 0,1 mol L⁻¹ de KCl, na faixa de potencial de 0 a + 0,45 V (vs. Ag/AgCl), nas velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s⁻¹. O cálculo foi realizado de acordo com a equação de Randles-Sevcik (ALLEN e LARRY, 2000). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com varreduras de - 0,20 a + 1,40 V (vs. Ag/AgCl), na ausência e na presença de radiação. A cronoamperometria em condição de luz contínua e picada (chopped), foi realizado através da aplicação de + 1,08 ou + 1,40 V (vs. Ag/AgCl), incidência do laser ou lâmpada de Hg, em intervalos de 10 e 50 segundos. As curvas de Nyquist também foram utilizadas para a caracterização eletroquímica, na faixa de frequências de 0,05 a 10 kHz, por meio da EIE. Curvas de Mott-Schottky foram construídas variando o potencial de - 0,25 a + 1,40 V (vs. Ag/AgCl) em diferentes frequências (1000, 500 e 250 Hz).

Para conversão do potencial obtido ($E_{\text{Ag/AgCl}}$ vs. Ag/AgCl 3,0 mol L⁻¹ KCl) para eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), a seguinte equação foi usada (ZHANG e CHENG, 2017):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \times \text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}$ (3,0 mol L⁻¹ KCl) = 0,197 V a 25 ° C.

3.5.1 Cronoamperometria

Diferentemente da voltametria cíclica, a técnica de cronoamperometria baseia-se no monitoramento da corrente faradaica em função do tempo durante a aplicação de um potencial

constante ou pulsado (SKOOG e colab., 2002). Neste trabalho, a cronoamperometria foi utilizada para avaliar as respostas eletroquímicas dos diferentes eletrodos obtidos com as estruturas metal-orgânicas de ferro (MOF-235) e de cobalto (MOF-Co), aplicação de + 1,08 V e + 1,40 V (*vs.* Ag/AgCl), respectivamente. Além disso, a cronoamperometria também foi empregada para os procedimentos de descoloração do corante azul de metileno e para a reação de produção fotoeletrocatalítica de amônia. Os ensaios foram realizados na presença e ausência de diferentes fontes de iluminação (laser azul e lâmpada de Hg).

3.5.1.1 Cronoamperometria em condição de luz pulsada (chopped)

Além dos experimentos realizados com incidência ou ausência constante de luz, também foram realizados ensaios sob condição de luz pulsada (chopped). Durante esse procedimento a incidência de luz sobre a superfície dos eletrodos é controlada em intervalos regulares. Neste trabalho foi realizado o bloqueio da luz em intervalos de 10, 50 e 300 segundos, dependendo do experimento.

3.5.1.2 Reações fotoeletrocatalíticas

Para os estudos de descoloração fotoeletrocatalítica do corante azul de metileno (AM), foi utilizada a técnica de cronoamperometria (+ 1,08 V e + 1,40 V *vs.* Ag/AgCl) em 10 mL de uma solução $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ AM + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 . O tempo total de reação foi de 70 minutos utilizando o laser azul ou uma lâmpada de Hg como fonte de luz. O laser foi posicionado a cerca de 40 cm da célula eletroquímica, direcionada para superfície condutora do fotoânodo, enquanto a lâmpada de Hg foi mantida a cerca de 5 cm, dentro de uma caixa de reação de $30 \times 10 \times 5$ cm. Para estabilização, os eletrodos foram mantidos na solução por 15 minutos antes do início da reação. Durante a descoloração, cerca de 1,5 mL da solução foi coletada nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 50 e 70 minutos, e o espectro visível adquirido em um espectrofotômetro Ocean Optics USB4000. A taxa de descoloração k_{obs} foi determinada graficamente a partir da reta de ajuste no gráfico do logaritmo natural da absorbância do corante em função do tempo de irradiação, em condição de pseudo-primeira ordem.

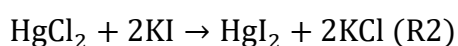
3.6 DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA (NH_3)

A técnica de cronoamperometria também foi utilizada para a reação de produção fotoeletrocatalítica de NH_3 . A reação foi conduzida no mesmo sistema eletroquímico descrito na seção 3.5, aplicando os potenciais de - 0,70 V ou - 0,60 V (*vs.* AgCl) (dependendo do experimento), por 90 minutos. Antes do início da reação de produção de amônia, 5 mL da

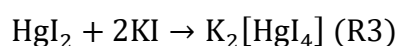
solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, foi saturada por 30 minutos com gás N_2 em uma vazão aproximada de 3 mL min^{-1} . Além disso, durante toda a reação foi mantido o borbulhamento do gás na solução em vazão constante. Para excitação eletrônica da MOF-235 nestes ensaios, foi utilizado uma lâmpada de vapor de Hg (lâmpada UV). Para análise quantitativa da formação de amônia, o método colorimétrico do reagente de Nessler foi utilizado (MORITA e ASSUMPÇÃO, 2007; ZHAO e colab., 2019). Cerca de $250 \mu\text{L}$ deste reagente foi adicionado em $5,0 \text{ mL}$ da solução de interesse. Após 10 minutos de reação em constante agitação, o espectrofotômetro Ocean Optics USB4000 foi utilizado para monitorar a formação do complexo amarelo (420 nm). Uma curva analítica foi construída com NH_4Cl na faixa de concentração de 0 a $0,9 \text{ mg L}^{-1}$.

3.6.1 Preparo do Reagente de Nessler

O preparo do reagente Nessler ocorreu de acordo com informações contidas no livro “Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos” (MORITA e ASSUMPÇÃO, 2007). Inicialmente foram preparadas três soluções. Na primeira, cerca de $4,4 \text{ g}$ de HgCl_2 foi dissolvido em 70 mL de água ultrapura. Nessa etapa também foi necessário o aquecimento da solução para completa solubilização do reagente. Em outro recipiente, $11,0 \text{ g}$ de KI foi dissolvido na menor quantidade possível de água, graças a elevada solubilidade do iodeto em água. Logo após, em uma nova solução, $8,0 \text{ g}$ de NaOH foi dissolvido em 40 mL de água ultrapura, dando origem a uma solução $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após obtenção das soluções, foi realizado a adição gota a gota da solução saturada de KI naquela contendo a solução saturada de HgCl_2 . Durante essa etapa ocorre a formação de um precipitado laranja, característico para o HgI_2 . A seguinte reação de dupla troca pode ser utilizada para representar essa etapa:



No entanto, quando a razão molar de ambos os reagentes alcançam a proporção de 1:4 ($\text{HgCl}_2:\text{KI}$), ocorre a dissolução do precipitado laranja, dando origem ao complexo $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, solúvel em água e de coloração levemente amarelada:



Na sequência, a solução de NaOH foi adicionada a solução acima e o volume final ajustado a 200 mL através da adição de água ultrapura, dando origem ao reagente de Nessler.

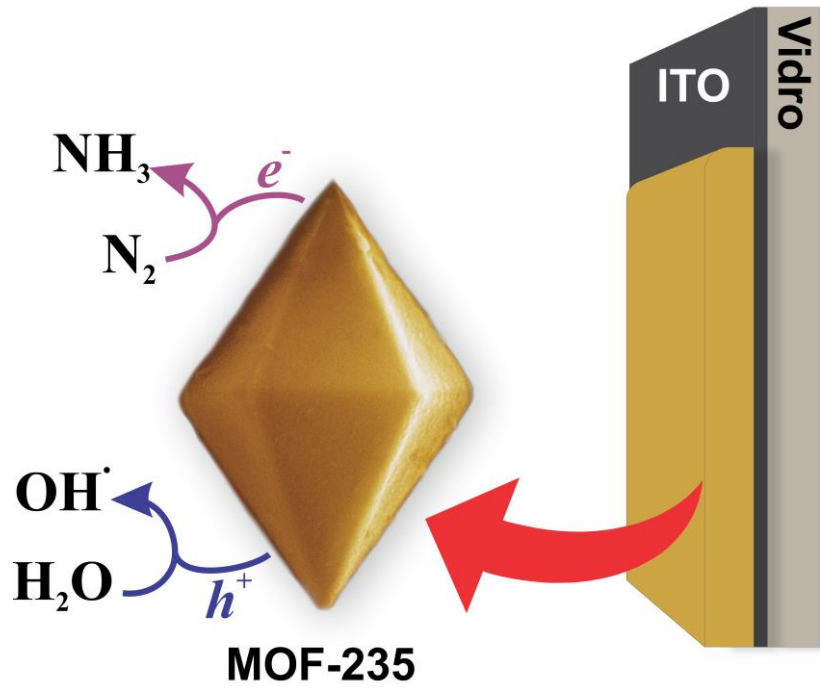
3.6.2 Construção da Curva Analítica

A curva analítica utilizada para determinação da concentração de amônia formada durante a reação fotoeletrocatalítica foi realizada na faixa de concentração de 0 a 0,9 mg L⁻¹. Preparou-se inicialmente uma solução padrão de NH₄Cl (0,50 g L⁻¹), utilizada como fonte de íons NH₄⁺. Após diluição e preparo das soluções de NH₄Cl com 0, 0,1, 0,2, 0,35, 0,5, 0,75 e 0,9 mg L⁻¹, cerca de 5,0 mL destas soluções foram misturados com outros 250 µL do reagente Nessler. A mistura foi mantida em agitação por cerca de 10 minutos, condição otimizada por Zhao et al., (ZHAO e colab., 2019), e posteriormente, uma alíquota de 1,5 mL das soluções foram conduzidas até um espectrofotômetro UV-vis, e os valores de absorbância monitorados em 420 nm utilizados para construção de uma curva analítica (varredura de 400 – 600 nm). Os resultados foram ajustados com base na equação de ajuste linear, modelo $y = ax + b$.

CÁPITULO I

DESEMPENHO FOTOELECTROCATALÍTICO DA MOF-235:

EXPLORANDO A REAÇÃO DE DESCOLORAÇÃO E A REDUÇÃO DE N_2



C1 – 1 INTRODUÇÃO

A primeira estrutura metal-orgânica escolhida para estudo nessa dissertação foi a tereftalato de ferro, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{1,4-H}_2\text{BDC})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4](\text{DMF})_3$, também conhecida como MOF-235. Esse material foi obtido pela primeira vez pelo grupo de pesquisa de Yaghi em 2005, através da síntese solvotérmica (SUDIJK e colab., 2005). Neste trabalho, os autores relataram a construção de duas MOFs diferentes, MOF-235 e MOF-236, a partir de unidades de construção secundárias trigonais prismáticos de ferro trinuclear oxo-centrado ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6$), organizados na estrutura por ligantes benzenodicarboxilato (1,4-benzenodicarboxilato para a MOF-235 ou 1,3-benzenodicarboxilato para a MOF-236). No caso da MOF-235 a estrutura catiônica geral (+1) por unidade de fórmula, é balanceada pelo contra-íon tetracloroferrato (FeCl_4^-) (SUDIJK e colab., 2005). Na Figura 6 é apresentada a estrutura cristalina para a célula unitária da MOF-235, alvo deste trabalho.

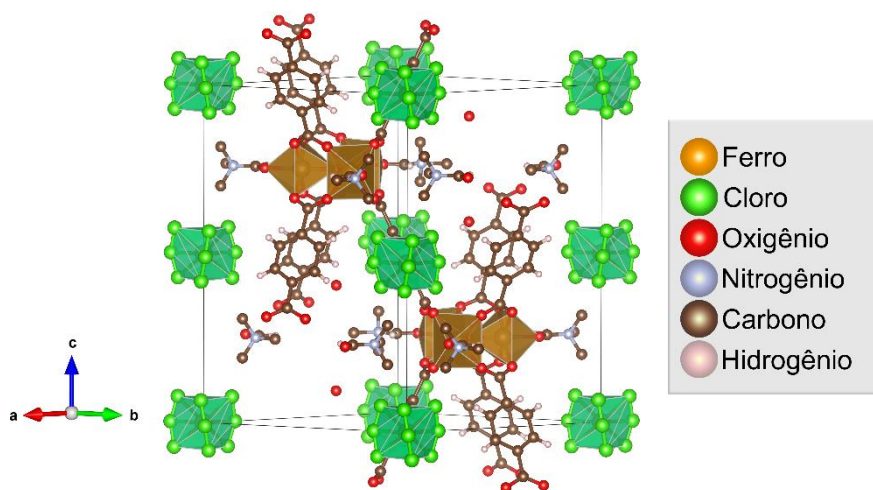


Figura 6 – Estrutura cristalina para a célula unitária da MOF-235 (SUDIJK e colab., 2005).

Após a descoberta da MOF-235 realizada por Sudik et al. em 2005, outros estudos surgiram para explorar as promissoras propriedades desta estrutura metal-orgânica. Dois anos mais tarde, Yoon e colaboradores estudaram as propriedades da MOF-235 em experimentos de sorção dos gases N_2 e H_2 (YOON e colab., 2007). Embora os resultados obtidos por eles tenham indicado uma elevada superfície de Langmuir ($635 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), foi identificada uma baixa capacidade de adsorção de H_2 em condições de baixa pressão (YOON e colab., 2007). No entanto, seus estudos foram importantes para ampliar o conhecimento desse material. Na sequência, tendo ciência dos resultados de Yoon, o grupo de pesquisa de Haque et al. explorou a capacidade adsorativa da MOF-235 para a remoção dos corantes alaranjado de metila e azul

de metileno de forma simultânea (HAQUE e colab., 2011). Os resultados obtidos por eles revelaram uma alta capacidade de adsorção dos corantes em meio aquoso, favorecida por efeito de entropia e associado a interações eletrostáticas. A estrutura da MOF-235, por apresentar uma carga positiva, foi a responsável pela adsorção do alaranjado de metila, enquanto o íon balanceador (FeCl_4^-), interagiu com o corante catiônico azul de metileno (HAQUE e colab., 2011). No ano seguinte, o grupo de Anbia et al. foi importante por discutir as propriedades da MOF-235 na sorção dos gases metano, hidrogênio e dióxido de carbono (ANBIA e colab., 2012). Neste trabalho, os autores conseguiram obter a estrutura tereftalato de ferro com uma elevada área específica, $974 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (modelo de BET), e alto volume de poros, $0,93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (modelo BJH). Tais características juntamente do grande número de sítios ativos, comum para essa classe de materiais, foram responsáveis por uma elevada capacidade e seletividade na adsorção do gás metano ($1,8 - 2,7 \text{ mmol g}^{-1}$) frente a outros gases como H_2 e CO_2 (ANBIA e colab., 2012). Os autores compararam ainda os resultados obtidos com outras MOFs de ferro, como a MIL-100, que em condições experimentais semelhantes apresentou uma menor capacidade de adsorção de CH_4 (ANBIA e colab., 2012). Em outro importante estudo a eficiência da MOF-235 foi colocada a prova e comparada com outros materiais durante ensaios de adsorção dos compostos bentazon, clopyralid e isoproturon, pesticidas utilizados na agricultura que apresentam elevada capacidade de contaminação de águas subterrâneas (DE SMEDT e colab., 2015). De modo geral, os resultados obtidos pelos autores indicaram uma alta capacidade de adsorção dos pesticidas pela MOF-235, que não só foi capaz de adsorver mais rapidamente os pesticidas em comparação com o carvão ativado e diferentes tipos de resinas carbonáceas, mas também resultou em adsorções de 100 % em curto espaço de tempo (para maiores informações consulte referência (DE SMEDT e colab., 2015)). Outra importante aplicação e prova das excepcionais propriedades da MOF-235 foi apresentada nos estudos de Le et al. (LE e colab., 2016). Neste trabalho, a MOF-235 foi utilizada de forma eficiente como um catalisador heterogêneo durante a síntese do 1,5-benzodiazepina via ciclocondensação de 1,2-diaminas com cetonas (LE e colab., 2016). Os autores realizaram um estudo detalhado da atividade desta MOF em diferentes condições de temperatura, concentração do catalisador, solvente, além de comparar com a performance de outras MOFs e realizar estudos de reciclagem do catalisador utilizado na conversão. Todos os resultados indicaram um excelente desempenho catalítico da MOF tereftalato de ferro (LE e colab., 2016). Mais recentemente, dois trabalhos destacaram a atividade fotocatalítica da MOF-235. Nos trabalhos de Li (LI, Yingjie e colab., 2016) e Tran (TRAN e colab., 2019), juntamente de seus colaboradores, a estrutura tereftalato de ferro foi eficientemente obtida e investigada na reação de descoloração

fotocatalítica sob luz visível dos corantes rodamina b e azul de metileno. Em ambos os trabalhos foram obtidos bons resultados, no entanto, nos estudos de Li et al., a percentagem de descoloração alcançou 100 % em apenas 20 minutos de reação (LI, Yingjie e colab., 2016). Este resultado foi associado ao efeito sinérgico existente entre o fotocatalisador, o H_2O_2 adicionado e a irradiação de luz visível. Segundo os autores, a adição do peróxido levou a supressão da recombinação do par elétron/buraco, uma vez que os elétrons fotoexcitados da MOF são capturados pelo H_2O_2 , e conseqüentemente, a maior quantidade de lacunas foi responsável pela formação dos radicais hidroxila, que favoreceram a eficiência fotocatalítica do material (LI, Yingjie e colab., 2016). Além dos estudos apresentados acima, duas novas aplicações para a MOF-235 foram descritas no último ano. Na primeira delas, Deng et al. (DENG e colab., 2020), estudaram a eficiência da MOF-235 como anodo para baterias de íon K^+ , alvo de recentes pesquisas. No estudo os autores constataram uma baixa eficiência no armazenamento de K^+ pela MOF, além de uma baixa condutividade eletrônica, prejudicial ao processo. No entanto, este problema foi facilmente contornado com a obtenção do compósito MOF-235 + grafeno. Segundo eles, o compósito obtido forneceu uma capacidade de 180 mAh g^{-1} a uma densidade de corrente de 200 mA g^{-1} , o que foi considerado um excelente resultado, abrindo caminho para futuros estudos na área (DENG e colab., 2020). Outra crescente vertente de aplicação da MOF-235 é como sensores eletroquímicos. Dois trabalhos recentemente publicados por Batista e colaboradores estudaram a detecção do catecol em água (BATISTA e colab., 2021), e chumbo (BATISTA e colab., 2020), utilizando eletrodos de pasta de carbono preparados com a MOF-235. Em ambos os trabalhos foram obtidos resultados interessantes e comparáveis a outros eletrodos frequentemente utilizados (BATISTA e colab., 2020, 2021). Além disso, os autores destacaram a importância deste tipo de aplicação devido ao menor custo relativo a outros métodos analíticos, menor toxicidade, além da facilidade no preparado do material e obtenção dos eletrodos (BATISTA e colab., 2020, 2021).

Com base em todos os trabalhos descritos acima fica claro as propriedades promissoras que a MOF-235 apresenta, especialmente no campo da adsorção física, catálise heterogênea, fotocatalise e como sensor eletroquímico. No entanto, com o melhor do conhecimento do autor, ainda não foi descrito na literatura nenhum trabalho explorando as propriedades fotoeletrocatalíticas desta MOF. Além disso, outro fator decisivo na escolha desta estrutura metal-orgânica para estudo se deve a abundância do elemento químico ferro. Não é recente a descoberta de que o ferro é o elemento químico mais abundante em massa na Terra, ocupando cerca de 32,1 % de uma massa aproximada de $5,98 \times 10^{24} \text{ kg}$ do planeta (MORGAN e ANDERS, 1980; SUESS e UREY, 1956; TUCK, 2020). No entanto, considerando apenas a

crosta terrestre o ferro fica com o posto de segundo lugar dentre os metais mais abundantes, ficando atrás apenas do alumínio (MORGAN e ANDERS, 1980; SUESS e UREY, 1956). Isso reflete em seu custo, tornando-o acessível para grande parte da população (TUCK, 2020). Conseqüentemente, estudos envolvendo sua aplicação são de extrema importância. Dessa forma, neste capítulo da dissertação as discussões foram centralizadas nas propriedades fotoeletroquímicas da MOF-235, utilizando para isso diferentes técnicas como a voltametria de varredura cíclica, linear, além das técnicas de cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de Mott-Schottky. A performance desta MOF em reações de descoloração fotoeletrocatalítica do corante azul de metileno e produção fotoeletrocatalítica de amônia também foram exploradas.

C1 – 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

C1 – 2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Uma das principais e mais empregadas técnicas de caracterização de materiais é a difração de raios-X (DRX). Essa técnica pode ser descrita pelo espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de raios-X (radiação incidente) com os elétrons dos átomos de um determinado material, formando um feixe difratado que posteriormente é detectado pelo equipamento. Em uma estrutura cristalina, os átomos estão ordenados e periodicamente arranjados no espaço, onde o fenômeno da difração da radiação incidente ocorre somente se a lei de Bragg for satisfeita,

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{ (Eq. 2)}$$

Em que d representa a distância interplanar, θ o ângulo de incidência dos raios sobre o plano, λ o comprimento de onda da radiação incidente e n a ordem de difração correspondendo um número inteiro do comprimento de onda, λ , conforme pode ser observado na Figura 7. Cada material irá apresentar um padrão de difração único e característico para sua estrutura cristalina, assim, a difração de raios-X torna possível descrever qualitativamente uma amostra desconhecida, desde que padrões de difração para compostos esteja idêntico ao da amostra desconhecida (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; SKOOG e colab., 2002).

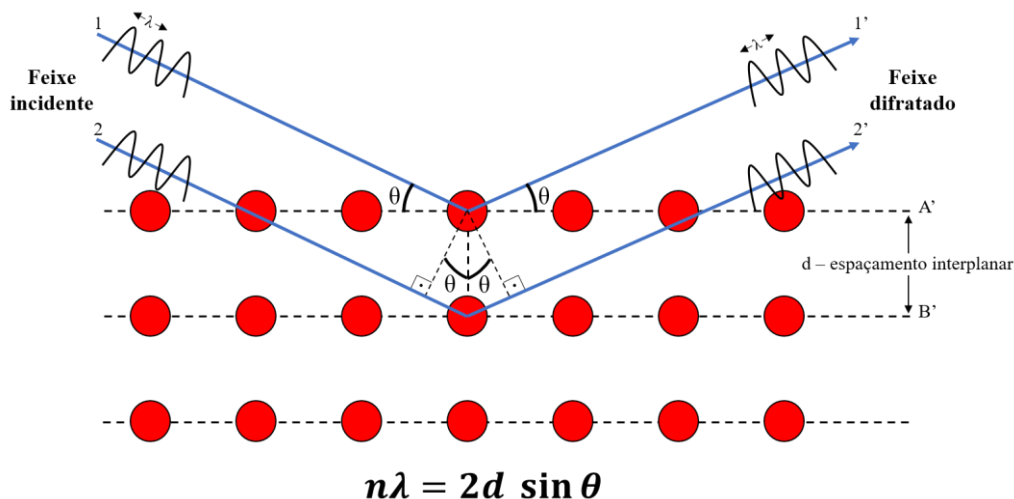


Figura 7 – Ilustração da lei de Bragg, com indicação dos planos adjacentes da rede cristalina com espaçamento d , e direcionamento do feixe incidente e refletido. Adaptado de Callister, 2012 (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

O método de refinamento de Rietveld corresponde a um tratamento matemático que pode ser aplicado aos difratogramas de raios-X obtidos experimentalmente, de modo a aproximar o difratograma calculado com base na estrutura cristalina do difratograma observado. Com isso, torna-se possível o acesso a informações a respeito da estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e análise da microestrutura do material. Durante o processo de refinamento, faz-se o uso do método dos mínimos quadrados a partir do perfil das intensidades dos picos de raios-X (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; SKOOG e colab., 2002).

Os resultados de DRX para a amostra de MOF-235 em pó na faixa de 0 a 40° (2θ), Figura 8 (a), revelaram a formação predominante da estrutura metal-orgânica $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{1,4-H}_2\text{BDC})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4](\text{DMF})_3$. Os picos de difração em 9,42° (101); 12,58° (102); 16,18° (200); 16,58° (103); 17,02° (201); 18,86° (202); 19,30° (004); 20,94° (104); 21,38° (210); 22,02° (3-11); 25,98° (213); 26,26° (302) e 28,47° (303) estão em concordância com a ficha cristalográfica JCPDS 96-110-0723. O padrão identificado está de acordo com outros trabalhos na literatura (HAQUE e colab., 2011; LI, Yingjie e colab., 2016; SUDIJK e colab., 2005), e não foram verificados picos característicos de outras MOFs de ferro, como a MIL(88) e MIL(101), que podem ser obtidas a partir de reagentes e procedimentos semelhantes. Além disso, não existem picos referentes a estruturas de óxido de ferro, como Fe_2O_3 e Fe_3O_4 (LEÃO-NETO e colab., 2020).

A técnica de FTIR também foi utilizada para caracterizar a estrutura molecular e identificar as funções presentes na estrutura da amostra. Conforme pode ser observado, Figura 8 (b), a banda larga em torno de $\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associada a vibrações do tipo alongamento

da ligação O-H da água, adsorvida na superfície. A banda fraca em 2930 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento C-H do DMF. E a região compreendida entre $\sim 1690 - 715\text{ cm}^{-1}$, apresenta as bandas características de vibrações do grupo carboxilato ligado ao cluster de ferro. Em $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ está presente a banda de vibração assimétrica ($v_{as}(\text{C-O})$), e em $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ a vibração simétrica ($v_s(\text{C-O})$). Além disso, também foi identificado a banda em $\sim 750\text{ cm}^{-1}$, comumente associada a flexão C-H do anel benzênico. Todas as bandas apresentadas estão coerentes com outros trabalhos, confirmando a formação da MOF-235 (ANBIA e colab., 2012; HAQUE e colab., 2011; LI, Yingjie e colab., 2016; MAO e colab., 2018).

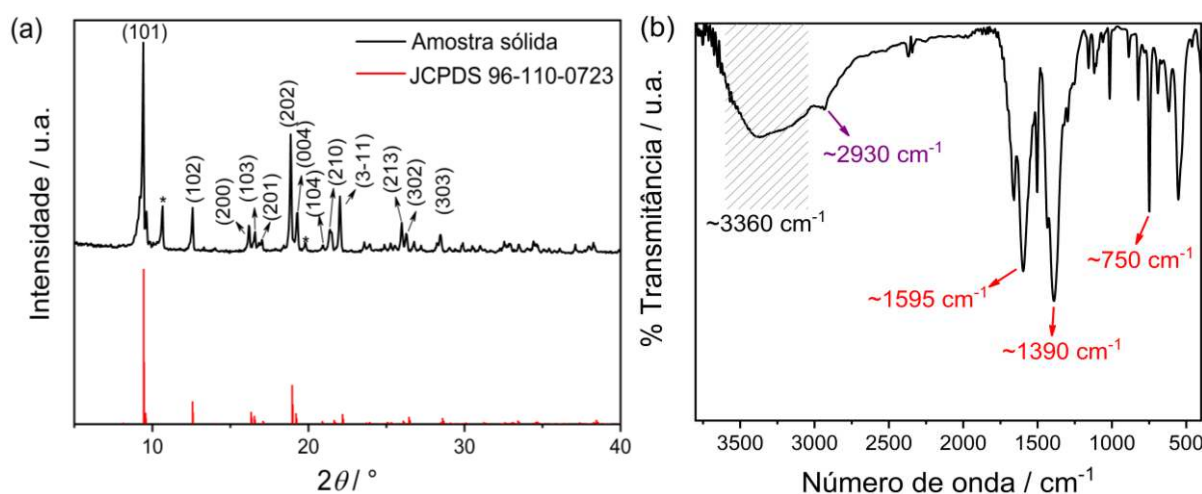


Figura 8 – (a) Difratoograma de Raios-X e, (b) espectro infravermelho de absorção por transformada de Fourier para a amostra de MOF-235 obtida por síntese solvotérmica.

Em seguida, foi realizado um estudo das características superficiais da amostra de MOF-235 através da técnica de fisissorção de gás N_2 (Figura 9 (a)). O estudo de superfície de materiais é uma importante ferramenta para diversas áreas da ciência, especialmente para as áreas de adsorção, catálise, cromatografia, entre outras. O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (LOWELL e colab., 2004; ROUQUEROL e colab., 1999) é um dos métodos frequentemente empregados para determinação da área específica de materiais. Utilizado para a descrição do processo de fisissorção de moléculas de um gás (N_2 , Ar, CO_2 , N-butano) sobre a superfície sólida de um material, o método de BET pode ser visto como um aperfeiçoamento da teoria de adsorção proposta por Langmuir em 1916. Segundo Langmuir, a adsorção pode ser descrita apenas pela formação de monocamadas, diferentemente do modelo de BET, que se baseia na adsorção de infinitas camadas moleculares sobrepostas que não irão interagir entre si, sob uma superfície homogênea (LOWELL e colab., 2004).

Outra importante informação que pode ser extraída das isotermas de fisissorção de gás N_2 é a distribuição dos poros de um material. Inicialmente desenvolvida por Barret, Joyner e Halenda em 1951 (BARRETT e colab., 1951), a técnica baseia-se na equação de Kelvin e pode ser aplicada para estimar o volume e área dos poros, além da distribuição dos tamanhos dos poros (Figura 9 (a) – inserção). Pode ser utilizada com o ramo de adsorção ou de dessorção da isoterma, entretanto, para que a teoria seja válida se faz necessário que o decréscimo da pressão se inicie na condição de completo preenchimento dos poros, que normalmente ocorre com P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95 % da pressão de saturação (BARRETT e colab., 1951), fazendo com que o método seja frequentemente aplicado ao ramo de dessorção.

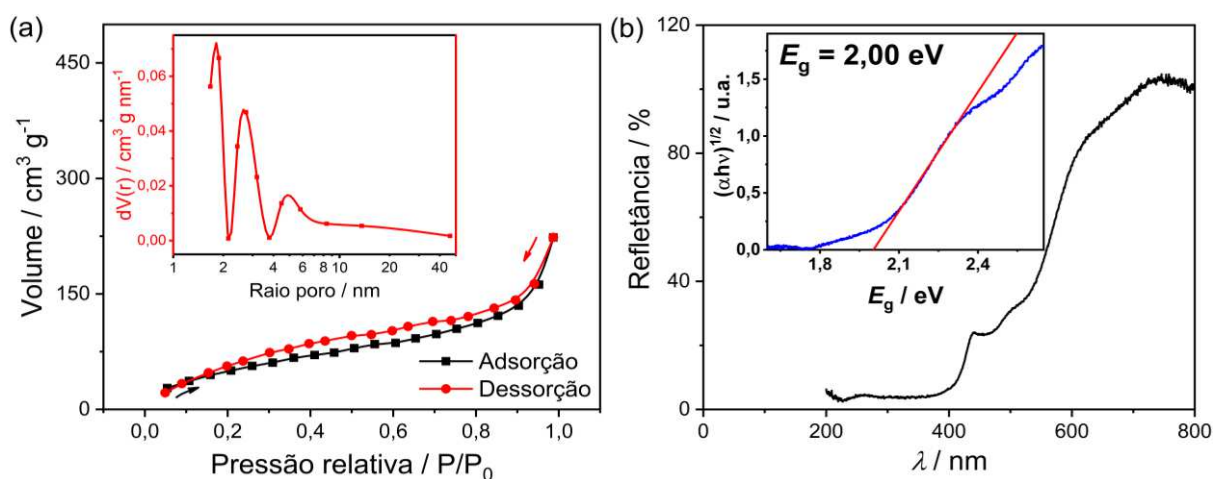


Figura 9 – (a) Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio, usando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), e, (b) – espectros de refletância difusa para amostra MOF-235 obtida por síntese solvotérmica. Inserção em (a): Curva de distribuição do tamanho de poros a partir do ramo de dessorção pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a amostra MOF-235; (b): valor de energia de gap obtido pela equação de Wood-Tauc.

De acordo com o preconizado pela IUPAC, a isoterma obtida permitiu classificá-la como isoterma do tipo IV, com histerese típica para material mesoporoso, cujos poros apresentaram um diâmetro variando de 1,5 a 40 nm (Figura 9 (a) – inserção) (THOMMES e colab., 2015). Além disso, também foi observado no gráfico de distribuição de tamanho de poros, a formação de poros com tamanho inferior a 2 nm, característico de material microporoso (Figura 9 (a) – inserção). O valor de área específica calculado foi de aproximadamente $204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um resultado próximo a outros trabalhos descritos na literatura. Como exemplo, utilizando a técnica solvotérmica com aquecimento por micro-ondas, a S_{BET} obtida por Li et al. foi de $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LI, Yingjie e colab., 2016). Em outro estudo, desenvolvido por Mao et al., a área específica obtida por eles foi de $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MAO e colab., 2018). E no trabalho de Tran et al., partículas de MOF-235 foram obtidas para aplicação na reação de descoloração do

corante azul de metileno em condição fotocatalítica (TRAN e colab., 2019). Neste trabalho a área obtida foi de $463 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (TRAN e colab., 2019).

Uma vez que as estruturas metal-orgânicas podem apresentar transições energéticas favoráveis em condições específicas, i.e., durante excitação eletrônica, estimar a energia de band gap é uma importante ferramenta para estudos de aplicação fotocatalítica desta amostra. Assim, um estudo por espectroscopia de refletância difusa foi realizado para estudar as propriedades ópticas da amostra. Foi utilizado o modelo proposto por Wood-Tauc, que considera o tipo de transição eletrônica que ocorre no material (WOOD e TAUC, 1972):

$$\alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que, α representa o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, α_0 e h são constantes, E_g corresponde ao valor de energia de band gap e n está associado ao tipo de transição eletrônica de menor energia para o material. Para a MOF-235, estudos desenvolvidos por Li et al. identificaram a transição do tipo permitida indireta como a mais favorável energeticamente, com $n = 2$ (LI, Yingjie e colab., 2016). Assim, a energia E_g pode ser estimada a partir da extrapolação da região linear decrescente do gráfico $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de E_g .

O valor encontrado neste trabalho foi de 2,00 eV (Figura 9 (b) – inserção). Esse resultado sugere que a energia mínima necessária para excitação eletrônica dos cristais da MOF-235 compreende a região visível do espectro, em torno de 620 nm. Assim, este material deve apresentar boas propriedades fotocatalíticas nessa região. Na literatura outros autores também utilizaram luz visível para excitação deste material (LI, Yingjie e colab., 2016; TRAN e colab., 2019). Nos estudos de Tran et al. e Li et al., foram utilizadas as lâmpadas de mercúrio e de xênon, respectivamente, com emissão na região visível (LI, Yingjie e colab., 2016; TRAN e colab., 2019). No trabalho de Li et al., também foi calculado a energia de band gap para essa MOF, resultando em um valor próximo ao encontrado neste trabalho: 1,98 eV (LI, Yingjie e colab., 2016).

Em seguida, a morfologia da amostra foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 10 apresenta as imagens típicas de MEV, onde é possível observar por toda a amostra uma formação homogênea de partículas do tipo bi-pirâmide hexagonal com uma superfície lisa. As ampliações foram de $12000\times$ (Figura 10 (a)) e $30000\times$ (Figura 10 (b)). A morfologia obtida foi consistente com os trabalhos de Sudik e Tran (SUDIK e colab., 2005; TRAN e colab., 2019).

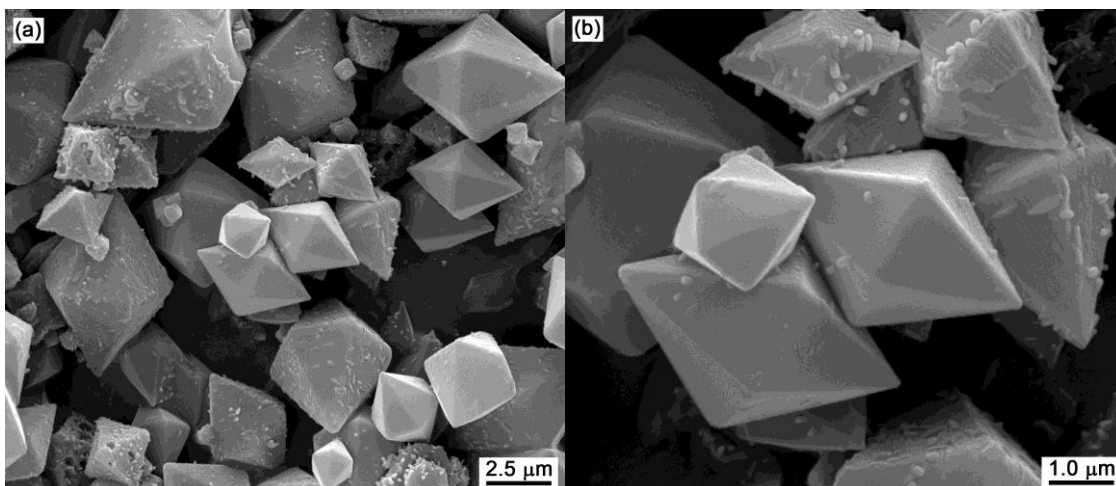


Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-235 obtida por síntese solvotérmica. As imagens foram adquiridas utilizando uma ampliação de (a) 12000×, e (b) 30000×.

A partir das imagens de MEV foi possível construir um gráfico da distribuição do tamanho das partículas (Figura 11). De acordo com a distribuição, observou-se que as partículas possuem um tamanho que varia de 2 a 6,5 μm , com predominância de partículas de 4 a 4,5 μm . Através da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), também foi possível identificar, de forma qualitativa, a presença dos elementos carbono, oxigênio, ferro e cloro (Figura 12), característicos da amostra. A presença do ouro indicado no EDS está associada ao processo de metalização das amostras, conforme descrito na seção 3.4.6 deste trabalho. A ausência dos elementos cloro e nitrogênio pode ser associada a baixa sensibilidade do equipamento.

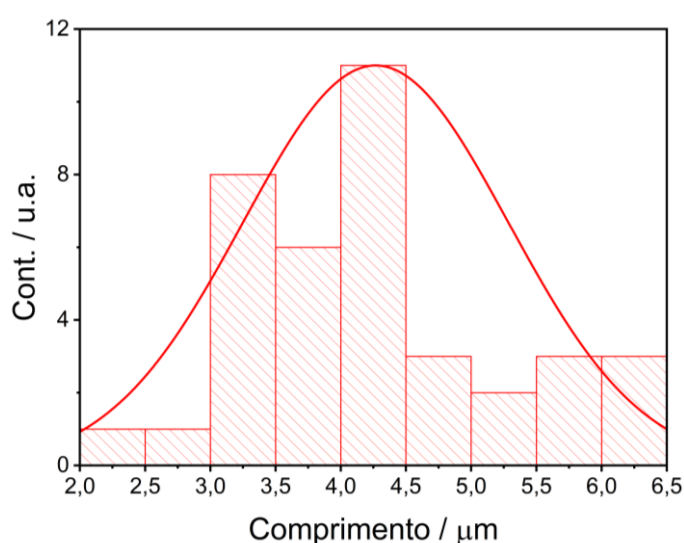
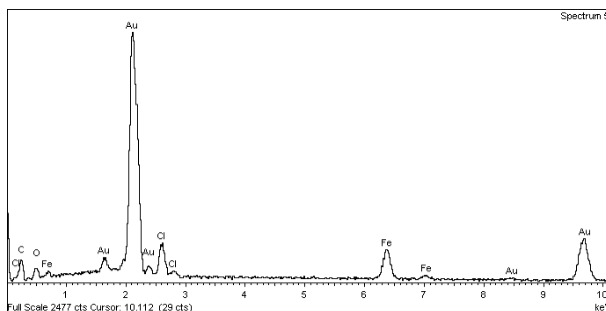


Figura 11 – Curva de distribuição do tamanho de partículas obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-235.



Elementos	Peso / %	Proporção átomos / %
Carbono	15,4 (±1,1)	60,86
Oxigênio	6,2 (±0,6)	18,39
Cloro	3,8 (±0,2)	5,01
Ferro	5,3 (±0,2)	4,47
Ouro	46,9 (±0,8)	11,27

Figura 12 – Análise elementar por microscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) para a amostra de MOF-235 (esquerda). Quadro com elementos químicos identificados na análise, peso e proporção atômica (%) (direita).

C1 – 2.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Para o estudo das propriedades eletroquímicas da MOF-235, foram empregadas as técnicas de voltametria de varredura cíclica (VC), voltametria de varredura linear (VL), cronoamperometria, além da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e das curvas de Mott-Schottky (M-S). Como eletrodo de trabalho, foi estudado a influência do número de camadas da MOF-235 (5, 10 e 15 camadas), depositada sobre o substrato de óxido de estanho dopado com índio (ITO). As medidas foram realizadas durante a incidência e ausência do laser azul, utilizado para simulação da luz.

Inicialmente, a área eletroativa dos eletrodos foi determinada através da técnica de VL utilizando uma solução de ferrocianeto de potássio ($6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), na velocidade de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1} , em uma janela de potencial de 0 a + 0,5 V (vs. Ag/AgCl) (Figura 13 (a-c)). Para cálculo da área eletroativa, os voltamogramas foram tratados de acordo com a equação de Randles-Savickik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 D^{1/2} n^{3/2} C A v^{1/2} \text{ (Eq. 4)}$$

Em que, I_p corresponde a corrente de pico (A), D coeficiente de difusão do ânion em solução ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), n número de elétrons envolvidos na reação redox, C concentração do ânion em solução (mol cm^{-3}), A área eletroativa (cm^2) e v a velocidade de varredura da janela de potencial (V s^{-1}). A partir da relação linear entre os valores de corrente anódica (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e do coeficiente angular da reta de correlação linear, foi possível estimar a área eletroativa dos eletrodos (Figura 13 (d) e Tabela 1) (ALLEN e LARRY, 2000).

Os resultados de VL indicaram um aumento de corrente próximo ao potencial de + 0,28 V (vs. Ag/AgCl), característico da oxidação da espécie eletroativa $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) (Figura 13 (a-c)) (BATISTA e colab., 2021). As maiores correntes

anódicas foram registradas para os eletrodos com maior quantidade de camadas de MOF-235, diferença associada a área eletroativa dos eletrodos, que variou de 0,83; 1,30 a 3,12 cm² para os eletrodos ITO/MOF-235-5; -10 e -15, respectivamente (Tabela 1). Além disso, foi observado um pequeno deslocamento no potencial de pico anódico a medida que a velocidade de varredura se torna maior (Figura 13 (a-c)), comportamento característico para processo quase irreversível. A partir da relação linear entre os valores de corrente do pico anódico (j_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v)^{1/2} (Figura 13 (d)), foi possível identificar ainda um processo de transferência de massa controlada por difusão para os três eletrodos.

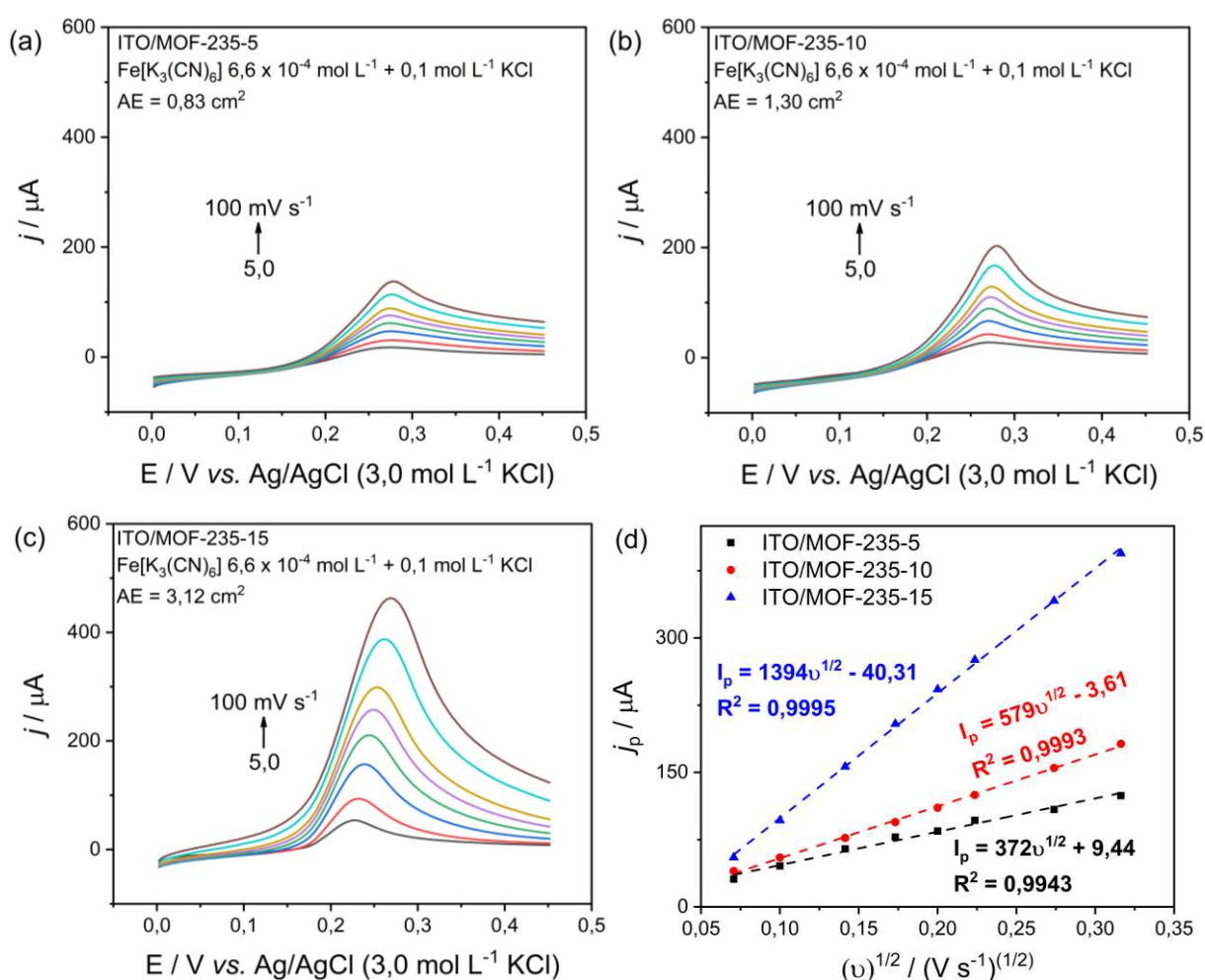


Figura 13 – Voltamogramas de varredura linear (0 a +0,45 V vs. Ag/AgCl) em solução $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}[\text{K}_4(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ nas velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s⁻¹. Medidas realizadas utilizando os eletrodos (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10, e, (c) ITO/MOF-235-15 durante a incidência do laser azul. (d) Dependência linear da variação de corrente do pico anódico (j_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v)^{1/2} para os eletrodos com 5, 10 e 15 camadas. Inserção em (d): equação de ajuste linear entre os valores de j_p em função (v)^{1/2}.

Na sequência, a técnica de VC foi empregada utilizando uma solução de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O resultado da voltametria utilizando o eletrodo de ITO puro revelou uma baixa densidade de corrente para a região analisada ($< 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$), que pode ser desprezada (Figura 14 (a-b)). Agora com os eletrodos de MOF-235, faixa $-0,2$ a $+1,4 \text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl), foi observado um aumento considerável da densidade de corrente a partir de $+0,3 \text{ V}$ (Figura 14 (a)), especialmente durante a incidência do laser azul sobre a superfície dos eletrodos. Conforme a varredura de potencial alcançou valores mais positivos, maior foi a corrente monitorada e com uma maior quantidade de material depositado (eletrodos com 10 e 15 camadas), a densidade de corrente também foi superior. Dado as propriedades fotoativas do material, durante a aplicação de potencial elétrico e absorção da radiação incidente, o elétron presente na banda de valência da MOF é excitado para banda de condução, e conseqüentemente, ocorre o aumento na densidade de corrente (BACCARO e GUTZ, 2017). O aumento expressivo de corrente próximo ao potencial limite de $+1,4 \text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl) para todos os eletrodos pode ser associado a reação de oxidação eletroquímica da água (ALLEN e LARRY, 2000). Durante a varredura inversa, também foi observado um aumento de corrente nos voltamogramas. Próximo ao potencial de $+0,1 \text{ V}$ foi registrado um pico de redução para os três eletrodos. Essa variação pode ser associada ao processo de redução do íon ferro presente na estrutura da MOF-235, e conforme observado, trata-se de um processo reversível (SHRIVER e ATKINS, 2008).

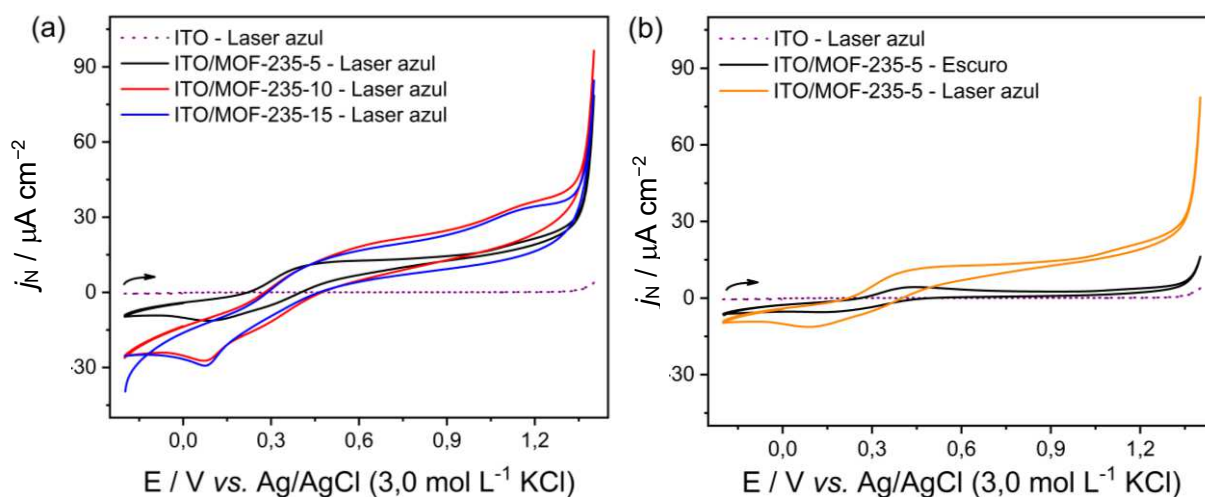


Figura 14 – Voltamogramas de varredura cíclica realizado para os eletrodos (a), ITO; ITO/MOF-235-5; -10 e -15 e (b), ITO e ITO-MOF-235-5. Medidas realizadas na janela de potencial de $-0,2$ a $+1,4 \text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl), utilizando solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ durante a ausência e incidência de laser azul. Destaque em (b) para o voltamograma realizado na ausência de iluminação visível. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Em seguida, a VL foi utilizada com os eletrodos de 5, 10 e 15 camadas (ITO/MOF-235-5; -10 e -15) (Figura 15). A técnica foi aplicada em três diferentes condições. Na primeira delas, a varredura - 0,2 a + 1,4 V (vs. Ag/AgCl) foi realizada em condição de luz contínua, ou seja, com incidência constante da luz na superfície condutora dos eletrodos. Também foi realizado a VL na ausência e em condição de luz pulsada (chopped), onde a incidência de luz é bloqueada em períodos regulares, neste caso a cada 5 segundos.

Ao longo da varredura anódica, ou seja, varredura para potenciais positivos, quando a luz é ligada a densidade de corrente da curva em condição de luz pulsada (chopped – curva azul), atinge aproximadamente o mesmo valor da curva obtida com luz contínua (curva em vermelho), Figura 15 (a-c). No entanto, quando a luz é desligada, a densidade de corrente decai para o mesmo valor da curva contínua no escuro (curva em preto). Esta variação está associada ao processo de excitação eletrônica, tipicamente observado para semicondutores. No entanto, esse comportamento também pode ser constatado em MOFs (XIAO e JIANG, 2019). Durante a incidência de luz, o elétron adquire energia suficiente para superar a barreira de energia, E_g , e assim ser promovido do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), resultando no aumento da corrente e na formação do par elétron/buraco (e^-/h^+) (XIAO e JIANG, 2019). Assim, foi possível observar um comportamento típico de semicondutor tipo-n para a MOF-235, além de uma elevada estabilidade e reprodutibilidade de resposta. Perfil similar foi obtido para os eletrodos montados com 10 e 15 camadas (Figura 15 (b-c)), entretanto, durante a varredura a densidade de corrente alcançada com os eletrodos de 10 e 15 camadas foi maior, dada a maior quantidade de material fotoativo e a uniformidade do filme produzido.

Por meio da cronoamperometria também foi possível estudar as propriedades eletroquímicas da MOF-235. Aplicando um potencial de + 1,08 V (vs. Ag/AgCl) durante 300 segundos e bloqueando a luz irradiada na superfície dos eletrodos ITO/MOF-235 em intervalos de 10 segundos, foi possível verificar que o tempo necessário para a fotocorrente atingir seu valor máximo logo após a exposição à radiação é dependente do número de camadas do eletrodo (Figura 16 (a)). O eletrodo ITO/MOF-235-5 foi o que apresentou o menor tempo de resposta, na ordem de 0,3 segundo. Esse resultado indica ao eletrodo uma ótima propriedade de portadores de carga (BACCARO e GUTZ, 2017; CAMARGO e colab., 2020; DA SILVA e colab., 2016). Entretanto, para os eletrodos com 10 e 15 camadas da MOF-235 existe um atraso para alcançar o máximo de resposta dentro destas condições avaliadas. Esse comportamento pode ser atrelado as propriedades de transferência de carga dos eletrodos, pois com um maior número de camadas (consequentemente maior espessura), os elétrons fotoexcitados podem se

recombinar mais facilmente antes de alcançar o substrato condutor. Esse comportamento também foi identificado em outros trabalhos do grupo de pesquisa utilizando outros materiais, como na heterojunção n-ZnO/p-Cu₂O (ARCHELA e colab., 2019) e nos eletrodos de rGO/ α -Fe₂O₃ (LEÃO-NETO e colab., 2020). Porém, após atingir o maior valor de densidade de corrente a recombinação dos portadores de carga torna-se inevitável, o que justifica a diminuição de corrente observada (Figura 16 (a)), até mesmo ao eletrodo com 5 camadas.

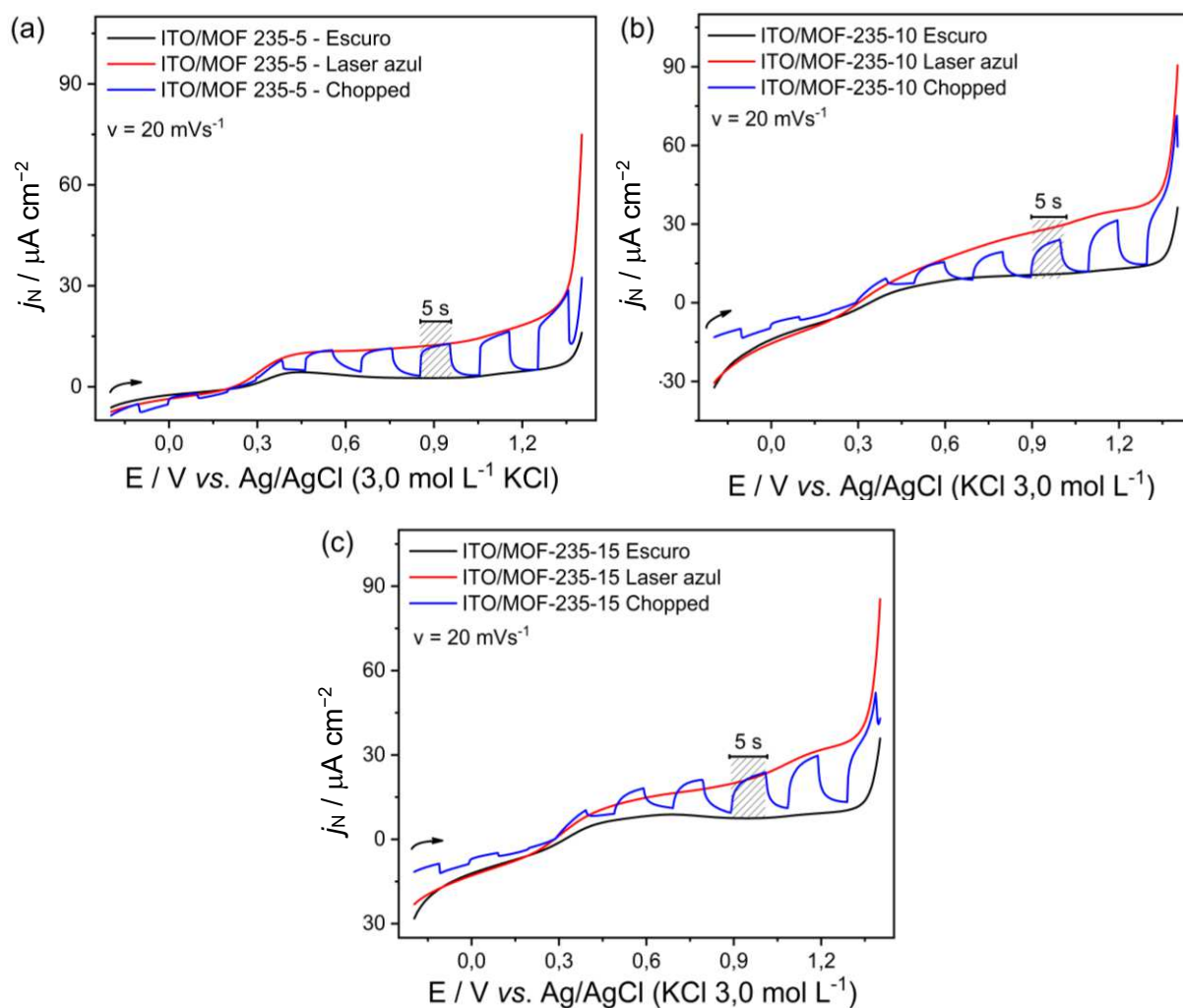


Figura 15 – Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10 e (c), ITO/MOF-235-15. Medidas realizadas na janela de potencial de -0,2 a +1,4 V (vs. Ag/AgCl), em solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ durante a ausência e incidência de laser azul, além da condição de luz pulsada (chopped). Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹.

Na sequência, o tempo de cronoamperometria foi prolongado para 500 segundos (Figura 16 (b-c)). Com um maior tempo torna-se possível avaliar a influência do número de camadas de MOF-235 sobre o substrato ITO na resposta de longo prazo dos eletrodos. Além disso, foi possível estimar o valor da densidade de corrente normalizada do fluxo de fótons (j_{ph}),

calculado através da diferença entre a densidade de corrente alcançada durante a incidência e ausência de iluminação. Os valores encontrados foram 7,6; 6,5 e 5,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para os eletrodos com 5, 10 e 15 camadas, respectivamente, (Tabela 1). Pode-se observar que o filme de 5 camadas possui uma densidade de corrente cerca de 15 % maior que o eletrodo com 10 camadas, e 24 % superior ao eletrodo de 15 camadas. Esse resultado sugere que embora um maior número de camadas resulte em uma maior quantidade de material sobre o eletrodo e em maiores valores de densidade corrente imediatamente após a incidência do laser, as propriedades de transferência eletrônica foram afetadas de forma negativamente, bem como a corrente normalizada do fluxo de fótons.

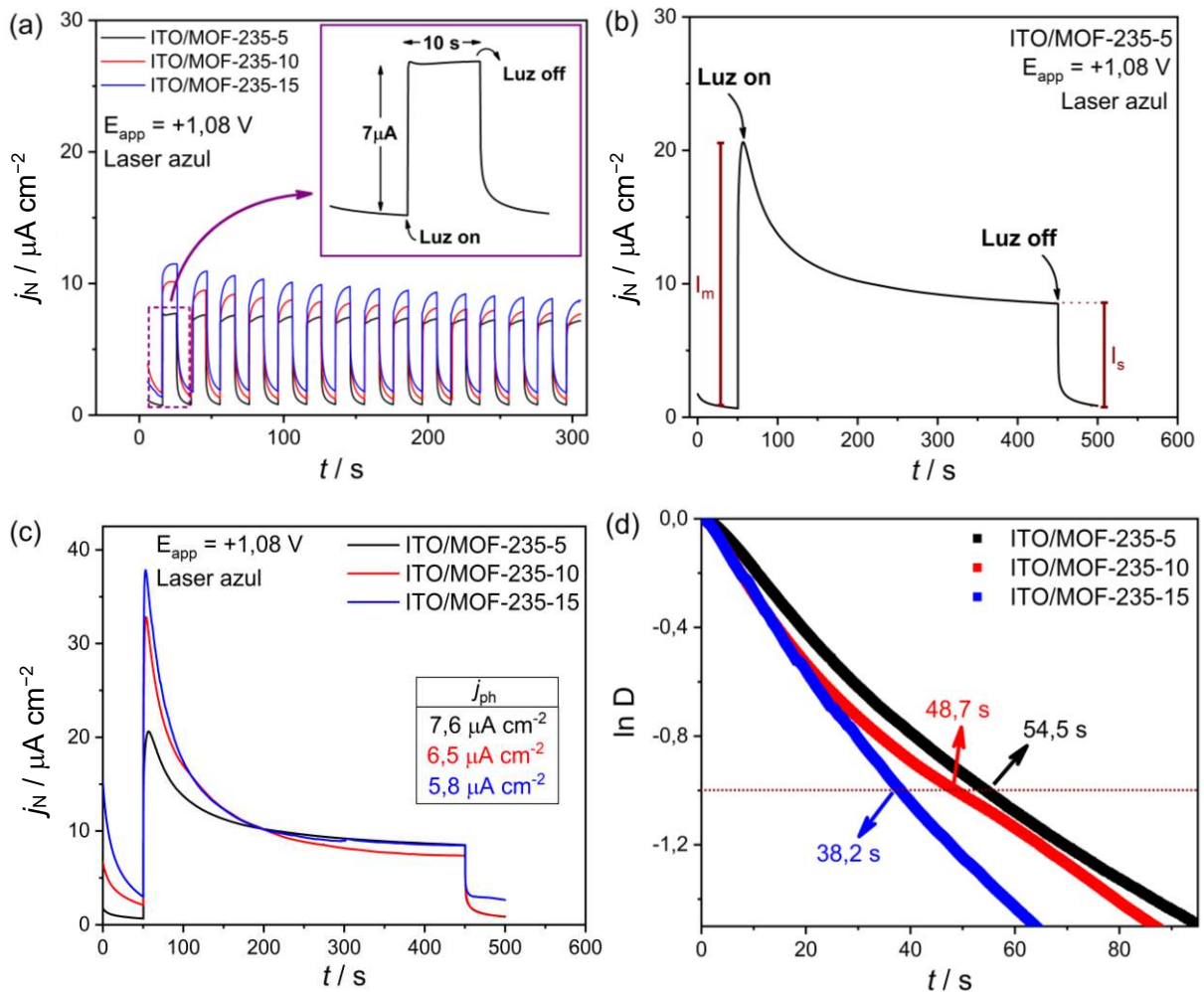


Figura 16 – (a) Cronoamperograma obtido em condição de luz pulsada (chopped) por (a) 300 segundos (10 segundos on/off), e, 500 segundos para o eletrodo (b) ITO/MOF-235-5 e, (c) ITO/MOF-235-5, -10 e -15. (d) Curva de decaimento de corrente transiente fotoinduzida, com detalhe para $\ln D = -1$ (linha tracejada). Medidas realizadas utilizando solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Inserção em (c): valores de densidade de corrente fotoinduzida normalizada pelo fluxo de fótons (j_{ph}).

Tabela 1 – Parâmetros fotoeletroquímicos dos eletrodos ITO/MOF-235-5, -10 e -15 obtidos por síntese solvotérmica e depositados por drop-casting.

Eletrodo	$\Delta E^{[a]}$ / cm^2	$J_N /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\tau /$ s	$R_{ct}^{[a]} / \text{k}\Omega$	$E_{fb}^{[b]} / \text{V}$
ITO/MOF-235-5	0,83	7,6	54,5	30,3	-0,39
ITO/MOF-235-10	1,30	6,5	48,7	32,7	-0,25
ITO/MOF-235-15	3,12	5,8	38,2	43,6	-0,25

Os resultados das cronoamperometrias após 500 segundos também corroboraram para estudar o comportamento de recombinação dos portadores de carga fotogerados (Figura 16 (b-d)). O pico de corrente registrado após a incidência de luz ocorre devido ao carregamento capacitivo da interface do eletrodo. Após alguns segundos a intensidade da corrente fotoinduzida diminui atingindo um valor constante devido ao equilíbrio na formação dos portadores de carga e sua recombinação. Nessas condições, o tempo de decaimento transiente (τ), pode ser estimado conforme o número de camadas foi alterado. Na fotoeletroquímica o tempo de decaimento transiente, ou simplesmente tempo transiente, indica a capacidade de transporte de carga anterior ao processo de recombinação. Sua determinação pode ser realizada através do gráfico de $\ln(D)$ (eixo y), em função do tempo t (eixo x), obtido a partir da seguinte equação (HAGFELDT e colab., 1995):

$$\ln D = -\tau / t \quad (\text{Eq. 5})$$

$$D = \frac{I_t - I_s}{I_m - I_s} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que, I_t corresponde à corrente no tempo t , I_s a corrente estabilizada e, I_m a corrente de pico, registrada logo após a incidência da radiação. O tempo de decaimento transiente (τ) pode ser estimado quando $\ln(D) = -1$, e uma taxa de recombinação dos pares elétron/buraco mais baixa significa a um tempo de decaimento transiente mais longo (HAGFELDT e colab., 1995). Comparando os resultados obtidos para os três eletrodos, verificou-se que quanto maior o número de camadas, menor τ e, portanto, maior a taxa de recombinação (Tabela 1 e Figura 16 (d)). Assim, o tempo de vida do par e^-/h^+ foi influenciado pelo número de camadas depositadas sobre o substrato condutor ITO.

Posteriormente, a influência do número de camadas foi avaliada pela técnica de EIE. Gráficos de Nyquist foram tratados utilizando o circuito equivalente de Randles (Figura 17 (a) e (d) – inserção). A partir do ajuste foi possível estimar os valores de resistência a transferência de carga (R_{ct}) na interface eletrodo/solução, resistência da solução (R_s), capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e impedância de Warburg (Z_w) – transporte de massa por difusão semi-infinita. A fim de avaliar o comportamento dos eletrodos, as medidas foram conduzidas na ausência e durante a incidência do laser azul, aplicando um potencial de

+ 1,08 V (vs. Ag/AgCl) (Figura 17 (a-b)). Também foi estudado a influência da resina Nafion nas propriedades de transferência de carga dos eletrodos. Para isso, foram construídos eletrodos com 5, 10 e 15 camadas da solução etanol/Nafion, proporção 1000:1 (v/v) (Figura 17 (c-d)).

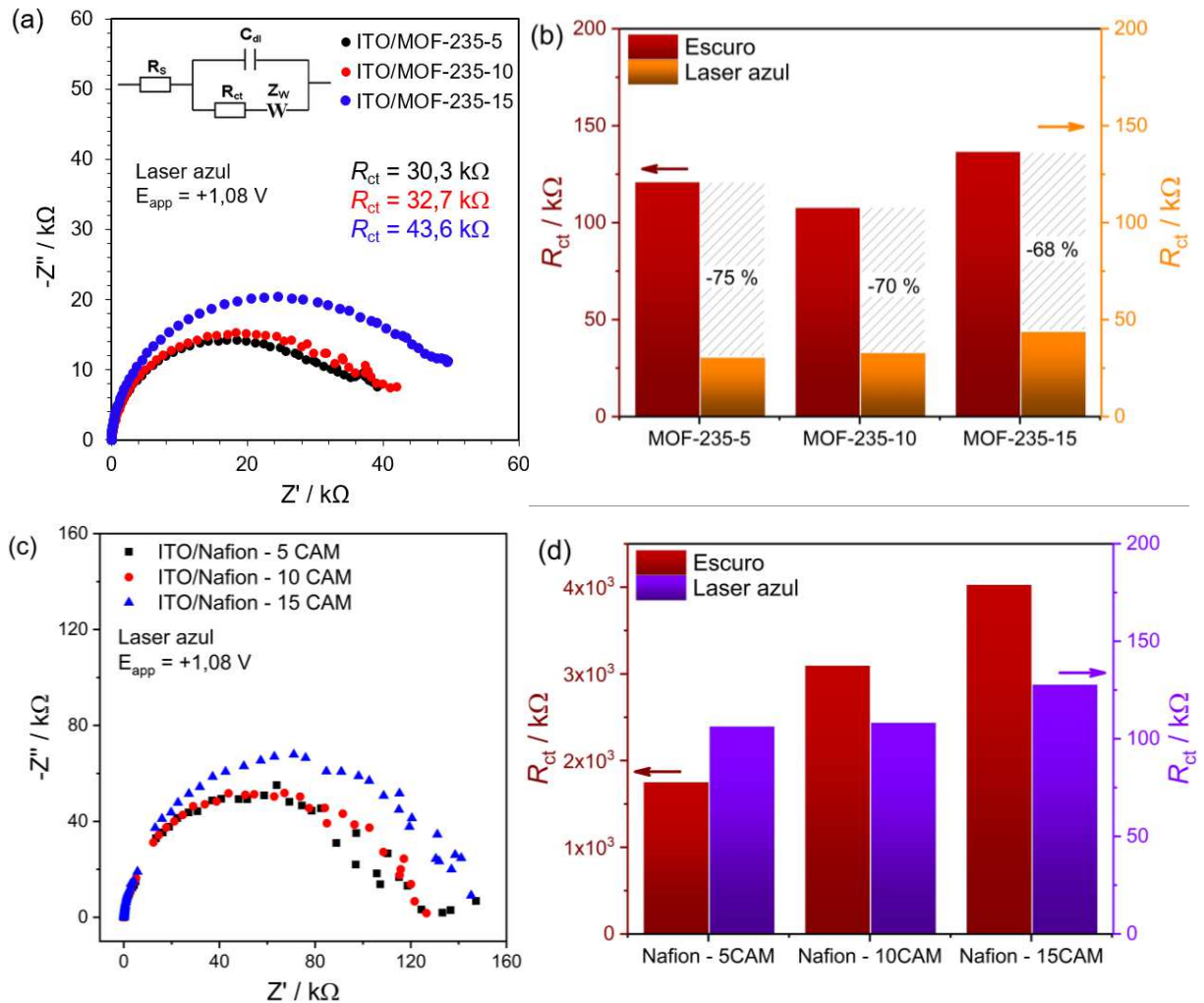


Figura 17 – (a) Gráficos de Nyquist e (b), valores de resistência a transferência de carga para as medições de impedância eletroquímica dos eletrodos ITO/MOF-235-5, -10 e -15 em diferentes condições. (c) Gráficos de Nyquist e (d), valores de resistência a transferência de carga para as medições de impedância eletroquímica dos eletrodos ITO/Nafion com 5, 10 e 15 camadas. Todas as medidas foram realizadas em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ com aplicação de + 1,08 V (vs. Ag/AgCl). Inserção em (a): modelo do circuito usado para ajustar os dados experimentais (circuito de Randles).

Analisando os resultados obtidos durante a incidência do laser, verifica-se um aumento no tamanho do semicírculo à medida que o número de camadas se torna maior, consequentemente, a resistência à transferência de carga também é maior (Figura 17 (a) e Tabela 1). O eletrodo ITO/MOF-235-5 apresentou o menor valor, 30,3 k Ω , que foi aproximadamente 31 % menor que o eletrodo de 15 camadas. Nos gráficos de Bode (Figura 18

(a)), foi observado a existência de um único pico dentro da faixa de frequência estabelecida, que pode ser associado à transferência de carga na interface ITO/MOF-235/eletrólito. Portanto, a menor espessura do filme e a iluminação do eletrodo contribuíram para um processo de transferência de carga mais eficiente.

Além disso, os resultados de EIE revelaram uma redução de aproximadamente 75 % na R_{ct} para o eletrodo ITO/MOF-235-5 comparando a medida realizada no escuro com a realizada durante a incidência do laser (Figura 17 (b) e Figura 18 (a-c)). Para os demais eletrodos foi obtido resposta semelhante, uma diminuição de cerca de 70 % e 68 % para os eletrodos ITO/MOF-235-10 e ITO/MOF-235-15, respectivamente (Figura 17 (b)). Tal variação está associada a foto sensibilidade da MOF-235, que favorece a transferência eletrônica na interface eletrodo/solução durante a incidência de radiação com energia próxima a E_g do material. Os resultados de R_s foram praticamente constantes para todas as medidas, uma vez que estão relacionadas a solução eletrolítica utilizada, obtendo $\approx 31,0 \Omega$.

Utilizando os eletrodos preparados a partir da solução de Nafion, foi possível identificar uma elevada R_{ct} em todos os casos. Conforme pode ser observado, Figura 17 (c-d), a utilização de um material com baixa condutividade fez com que os eletrodos ITO/Nafion com diferentes camadas apresentassem uma baixa capacidade de transferência eletrônica, especialmente durante a ausência do laser. À medida que o número de camadas aumentou, a resistência variou de aproximadamente $2 \times 10^6 \Omega$ para 4×10^6 , para os eletrodos com 5 e 15 camadas, respectivamente (medidas realizadas no escuro). Dessa forma, devido aos menores valores identificados na presença da MOF, acredita-se que as propriedades fotoativas da estrutura metal-orgânica sejam pouco influenciadas pela resistência da resina, atuando apenas na aderência da MOF no substrato condutor ITO.

Utilizando as curvas de Mott-Schottky (M-S) foi possível obter informações qualitativas a respeito das propriedades de transportador de carga dos eletrodos de MOF-235. Como exemplo, o potencial de banda plana (E_{fb}), e a influência do número de camadas na densidade dos portadores de carga (N_D), foram estimados através da seguinte equação (GELDERMAN e colab., 2007):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_b T}{e} \right) \text{ (Eq. 7)}$$

Em que ϵ representa a constante dielétrica do material, ϵ_0 a permissividade do vácuo, A corresponde a área superficial, e a carga do elétron, N_D a densidade dos portadores de carga, E o potencial aplicado, E_{fb} representa o potencial de banda plana, k_b a constante de Boltzmann, e , T e C descrevem a temperatura absoluta e a capacitância interfacial, respectivamente. Assim,

o valor E_{fb} pode ser determinado por extrapolação da região linear do gráfico $1/C^2$ vs. E , com o eixo x , e N_D pode ser obtido a partir de um rearranjo matemático da equação 7.

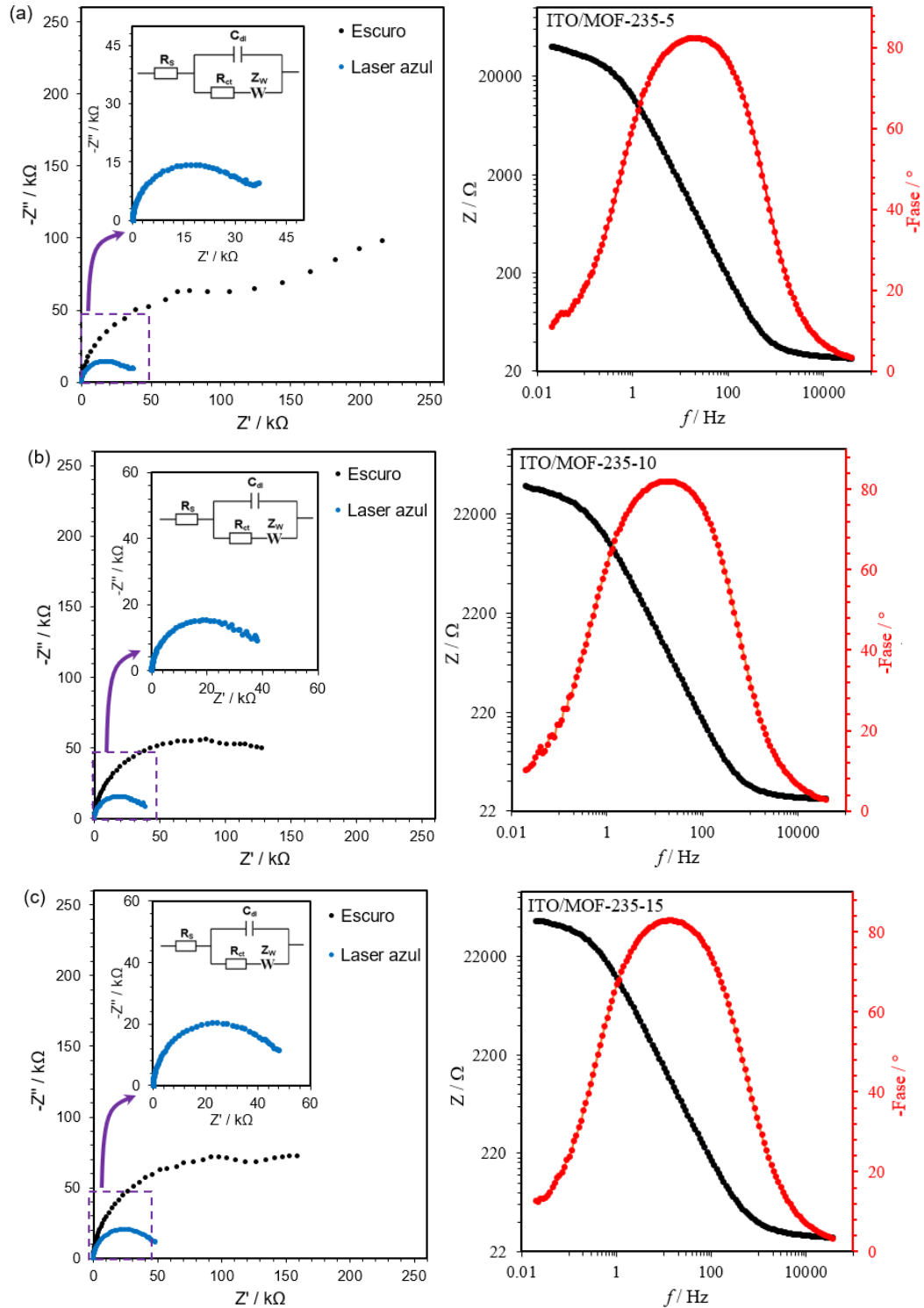


Figura 18 – Gráfico de Nyquist e Bode para as medições de impedância eletroquímica dos eletrodos (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10 e, (c) ITO/MOF-235-15. Medições feitas na ausência e incidência do laser azul, utilizando solução eletrolítica $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Inserção: modelo do circuito usado para ajustar os dados experimentais (circuito de Randles). Gráficos de Bode para as medidas realizadas com laser azul.

Para cada eletrodo os gráficos M-S foram obtidos na ausência de iluminação e em diferentes frequências (1000, 500 e 250), Figura 19. Como pode ser observado no gráfico de M-S fixando a frequência de 1 kHz, Figura 19 (a), todos os eletrodos apresentaram uma inclinação positiva na região linear, (linha reta violeta), comprovando comportamento característico de semicondutor tipo-n para a MOF-235. Nesse caso, os elétrons são os principais portadores de carga. Posteriormente o E_{fb} foi determinado, obtendo - 0,28 V para o eletrodo ITO/MOF-235-5; - 0,19 V para o ITO/MOF-235-10 e - 0,10 V (vs. Ag/AgCl) para o eletrodo ITO/MOF-235-15 (Figura 19 (b-d) e Tabela 1). O potencial de banda plana relaciona a posição das bandas de energia do material com o potencial redox das espécies eletroativas no eletrólito (GELDERMAN e colab., 2007). Dessa forma, o aumento no valor de E_{fb} sugere um efeito desfavorável as propriedades eletroquímicas da MOF-235 à medida que o número de camadas se torna maior. Entretanto, aplicando a equação de Mott-Schottky e comparando a inclinação das três retas presentes na curva M-S, Figura 19 (b), é possível ainda afirmar de forma qualitativa que o aumento no número de camadas aumentou a densidade dos portadores de carga. Além disso, os resultados obtidos estão de acordo com trabalhos que obtiveram materiais semicondutores com características semelhantes (BAI e colab., 2020; SOLTANI e LEE, 2020; SU e colab., 2011).

Assim, dentre as condições avaliadas neste trabalho verificou-se que eletrodos com menor número de camadas, como o eletrodo ITO/MOF-235-5, apresentam a melhor resposta fotoeletroquímica. Este resultado pode estar relacionado à maior absorção de luz incidente, além da espessura e homogeneidade do material sobre a superfície do substrato. Com uma espessura menor, os elétrons fotoexcitados formados na superfície da MOF podem migrar mais facilmente para o substrato e, posteriormente, para o eletrodo auxiliar, diminuindo a taxa de recombinação dos portadores e^-/h^+ (BACCARO e GUTZ, 2017; ZAREI e OJANI, 2017). Porém, o aumento na densidade dos portadores de carga não refletiu em melhores propriedades aos eletrodos. Isso sugere que o aumento da espessura teve uma influência mais significativa na estabilidade da carga fotogerada, principalmente no que diz respeito à resistência à transferência de carga, que foi maior para o eletrodo de maior número de camadas.

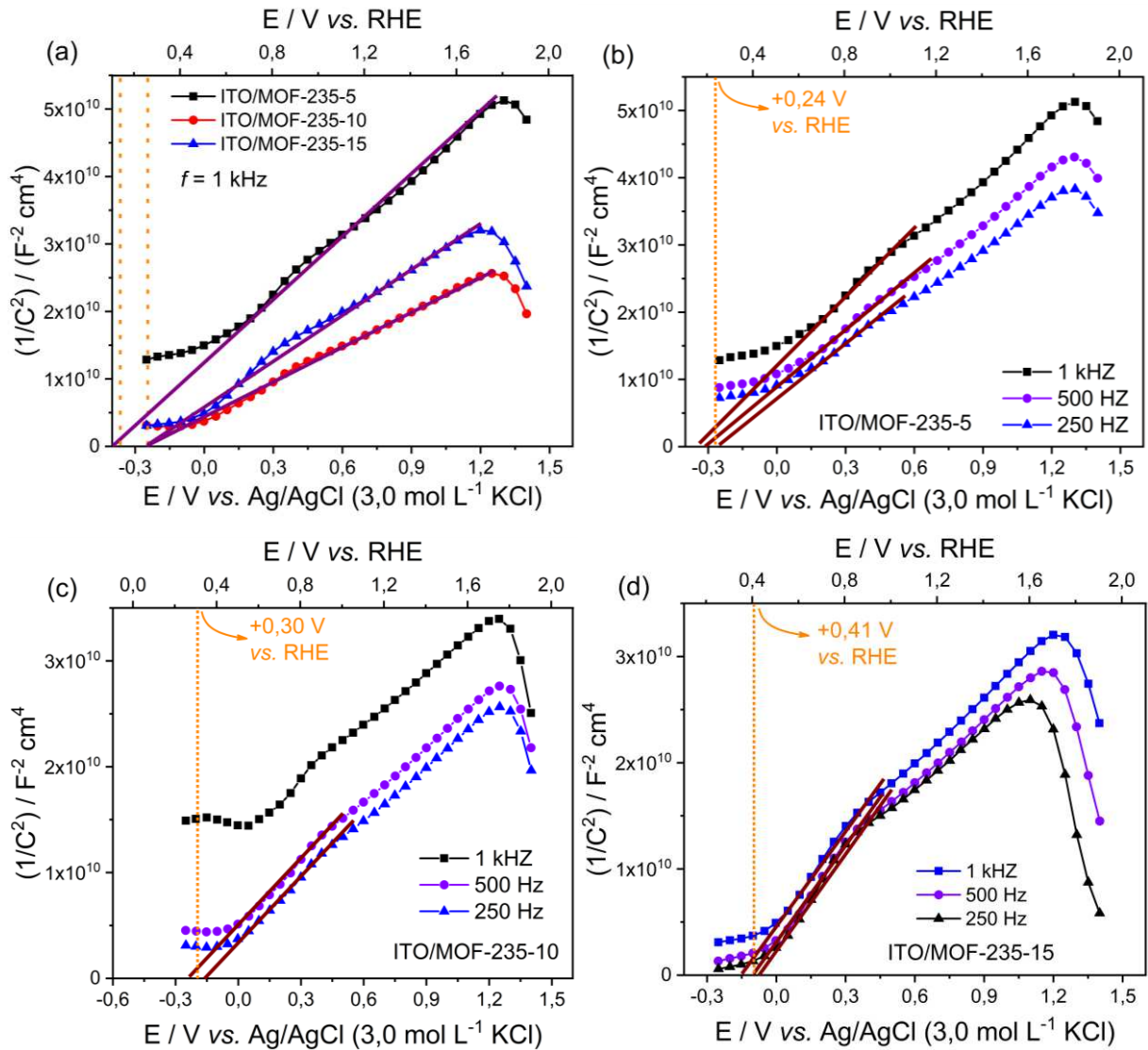


Figura 19 – (a) Curvas de Mott-Schottky obtidas na frequência de 1,0 kHz para os eletrodos ITO/MOF-235-5, -10 e -15. Curvas de Mott-Schottky nas frequências de 250, 500 e 1000 Hz para os eletrodos (b) ITO/MOF-235-5, (c) ITO/MOF-235-10 e, (d) ITO/MOF-235-15. Todas as medidas foram realizadas na ausência de luz, e em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. Destaque para valor de potencial de banda plana (em laranja), utilizando o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) (pH = 6,98).

C1 – 2.3 REAÇÕES FOTOELECTROCATALÍTICAS

Posteriormente, a atividade fotoeletrocatalítica da MOF-235 foi investigada diante da reação de descoloração do corante azul de metileno (AM). Entretanto, para uma maior performance do material foi realizado primeiramente uma voltametria cíclica utilizando o eletrodo ITO/MOF-235-5 na solução do corante AM ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, na faixa de $-0,2$ a $+1,40 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) (Figura 20). Durante a varredura, foi observado o surgimento de um pico em torno do potencial de $+1,08 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), indicativo de um processo de oxidação irreversível, favorecido nessa região e durante a incidência do laser. Dessa forma, este potencial foi escolhido para as caracterizações eletroquímicas descritas anteriormente (cronoamperometria, M-S e EIE), e fixado para a reação de descoloração fotoeletrocatalítica.

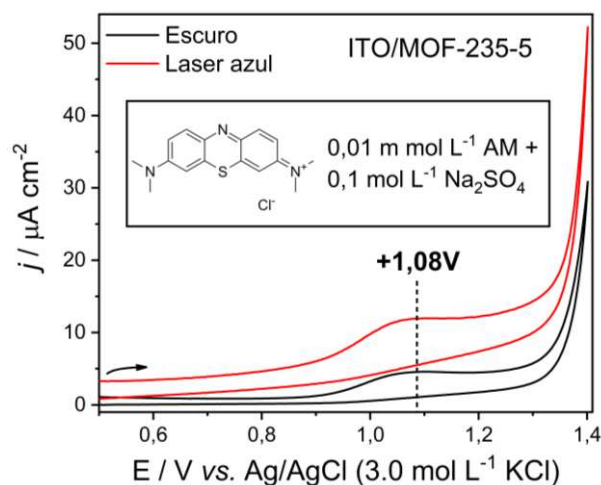


Figura 20 – Voltamograma de varredura cíclica para o eletrodo ITO/MOF-235-5. Medida realizada na janela de potencial de $-0,2$ a $+1,4 \text{ V}$, utilizando a solução de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ azul de metileno + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ durante a ausência e incidência de laser azul. Inserção: estrutura do corante utilizado. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

Para a descoloração a técnica de cronoamperometria foi novamente empregada. O procedimento ocorreu com a aplicação de $+1,08 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) durante irradiação contínua do laser azul por 70 minutos. O estudo cinético permitiu o cálculo da constante de velocidade (k_{obs}), considerando uma reação de pseudo-primeira ordem e a absorbância máxima do corante AM em 664 nm (espectro UV/vis). O cálculo pode ser realizado usando a equação 8 abaixo (ATKINS e colab., 2017):

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k_{\text{obs}} \times t \text{ (Eq. 8)}$$

Em que, A_t representa a absorvância da solução em um dado tempo t , A_0 corresponde a absorvância tempo zero, e k_{obs} a constante cinética.

Os espectros de absorção para a solução de AM durante a descoloração fotoeletrocatalítica podem ser observados na Figura 21 (a-c), utilizando os eletrodos com 5, 10 e 15 camadas. Através destes espectros e da absorção em 664 nm, curvas de decaimento do logaritmo natural da concentração em função do tempo foram traçadas (Figura 21 (d)). Com base na inclinação do ajuste linear, o valor da constante cinética foi estimada, obtendo 14,1; 10,2 e $9,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os fotoânodos ITO/MOF-235-5, ITO/MOF-235-10 e ITO/MOF-235-15, respectivamente (Figura 21 (d-e) e Tabela 2). Esses valores de k_{obs} estão em concordância com os demais parâmetros eletroquímicos descritos anteriormente, corroborando com a fotoeletroatividade dos fotoânodos na reação de descoloração do AM. Além disso, o percentual de descoloração calculado pela relação A_t/A_0 foi de 64,9; 54,6 e 50,5 % para os eletrodos com 5, 10 e 15 camadas, respectivamente (Figura 21 (e) e Tabela 2). Os resultados obtidos neste trabalho foram consistentes com outros estudos na literatura. Considerando o manuscrito de Tran et al., os autores obtiveram uma resposta fotocatalítica inferior a obtida neste trabalho. Após um período de 8 horas, apenas 10 % do corante AM foi degradado em condição fotocatalítica utilizando a MOF-235 (TRAN e colab., 2019). Além disso, quando a atividade catalítica da MOF-235 é comparada a outros semicondutores amplamente estudados, é verificado resultados semelhantes. A partir dos estudos de Guo et al. (GUO e colab., 2020) e Josephine et al. (JOSEPHINE e colab., 2020), amostras de BiVO_4 foram obtidas pelo método de precipitação e co-precipitação, respectivamente. Essas amostras quando aplicadas à descoloração do corante rodamina b resultaram em um desempenho fotocatalítico inferior a obtida no presente estudo. Considerando a aplicação fotoeletrocatalítica, os resultados podem ser comparados a de amostras de vanadato de cobre ($\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$) e óxido de ferro (Fe_2O_3), obtidas em outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (CAMARGO e colab., 2020; LEÃO-NETO e colab., 2020). Os resultados indicaram percentagens de descoloração, em condição semelhante, muito próximas a obtida com a MOF-235 (CAMARGO e colab., 2020; LEÃO-NETO e colab., 2020).

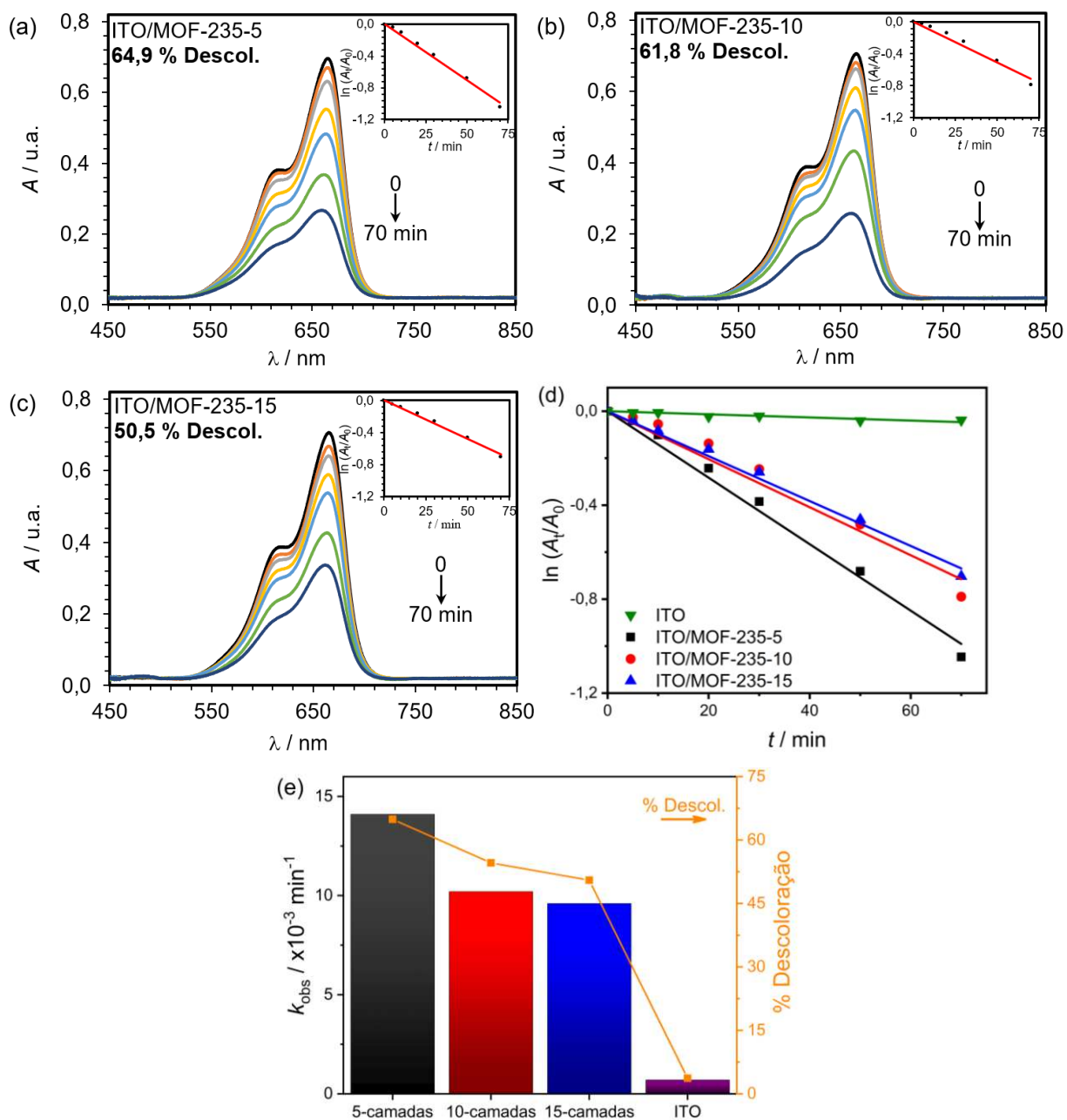


Figura 21 – Variações espectrais durante a reação de descoloração fotoeletrocatalítica do corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, durante irradiação do laser azul utilizando os eletrodos: (a) ITO/MOF-235-5, (b) ITO/MOF-235-10 e (c), ITO/MOF-235-15. (d) Curvas cinéticas obtidas aplicando a lei de pseudo-primeira ordem para a reação de descoloração fotoeletrocatalítica. (e) Gráfico de comparação dos valores de k_{obs} e porcentagem de descoloração para a reação de descoloração fotoeletrocatalítica. Medidas realizadas com os eletrodos ITO (puro), ITO/MOF-235-5, -10 e -15.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos para a reação de descoloração do corante azul de metileno em diferentes condições.

Condição – Eletrodo		$k_{\text{obs}} / \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R^2	% descoloração
Fotoeletrocatalise ^[a]	ITO	0,70	0,944	3,7
	ITO/MOF-235-5	14,10	0,994	64,9
	ITO/MOF-235-10	10,20	0,998	54,6
	ITO/MOF-235-15	9,60	0,992	50,5
Eletrocatalise	ITO/MOF-235-5	1,40	0,901	10,8
	ITO/MOF-235-10	1,10	0,890	9,1
	ITO/MOF-235-15	0,60	0,920	4,6
Adsorção	ITO/MOF-235-5	*	*	2,4 ^[b]
Fotoeletrocatalise ^[c]	ITO/MOF-235-5	2,70	0,995	17,9

^[a] Medidas realizadas utilizando potencial de + 1,08 V (vs. Ag/AgCl).

^[b] Para esta entrada o termo “descoloração” (título da coluna) deve ser interpretado como “adsorção”.

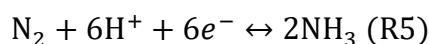
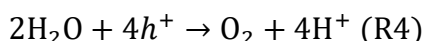
^[c] Medida realizada utilizando potencial de + 1,40 V (vs. Ag/AgCl).

Para confirmar as respostas obtidas com os eletrodos de MOF-235, experimentos controle foram realizados (Tabela 2). Considerando apenas o efeito do substrato utilizado, o eletrodo ITO resultou em uma baixa descoloração fotoeletrocatalítica em condições semelhantes, apenas 4,0 % após 70 minutos ($k_{\text{obs}} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,944$). Por outro lado, utilizando os três fotoânodos em condição eletrocatalítica, a descoloração também foi baixa. A medida realizada com estes eletrodos durante a aplicação de potencial (+ 1,08 V (vs. Ag/AgCl)) mas na ausência do laser, reduziu a descoloração para 10,8; 9,1 e 4,6 % utilizando os eletrodos ITO/MOF-235-5, ITO/MOF-235-10 e ITO/MOF-235-15, respectivamente. Além disso, devido a elevada S_{BET} da amostra de MOF-235, um estudo de adsorção física foi realizado. Conforme pode ser observado, (Tabela 2), utilizando o eletrodo de 5 camadas (melhor resultado), a adsorção foi baixa, aproximadamente 2,4 % após 70 minutos. A fim de confirmar a escolha do potencial utilizado nas descolorações, uma nova fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo ITO/MOF-235-5 foi realizada. Dessa vez, o potencial aplicado foi de + 1,40 V (vs. Ag/AgCl), mantendo as condições experimentais anteriormente descritas. O resultado encontrado indicou uma percentagem de descoloração de apenas 17,9 %. A menor eficiência na descoloração em + 1,40 V pode ser justificada com base na reação de evolução de oxigênio na superfície do eletrodo de trabalho. Conforme mencionado anteriormente, o aumento expressivo de densidade de corrente pode ter levado a formação de bolhas de oxigênio, afetando a interação das moléculas do corante com a MOF, e conseqüentemente em sua performance fotoeletrocatalítica.

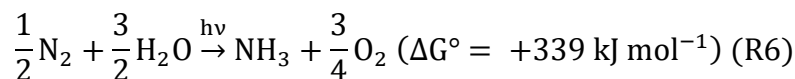
Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram como o procedimento fotoeletrocatalítico pode ser útil para aprimorar as propriedades catalíticas de um material.

Como descrito por Zarei et al. (ZAREI e OJANI, 2017), a recombinação dos portadores de carga pode ser considerada o principal fator que diminui o desempenho fotocatalítico de um semicondutor. Portanto, a aplicação de potencial atua minimizando tal recombinação (ZAREI e OJANI, 2017).

Na sequência, o eletrodo de melhor resposta para a reação de descoloração do corante AM, foi utilizado para um estudo de produção fotoeletrocatalítica de amônia. Foi empregado novamente a técnica de cronoamperometria por 90 minutos, utilizando uma solução 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de sódio e uma lâmpada de Hg para excitação eletrônica do fotoeletrodo. Vale ressaltar que substituição do laser azul pela lâmpada de Hg com emissão na região UV, ocorreu devido a alterações nas condições experimentais, como o maior tempo reacional para obtenção de NH₃ em quantidade apreciável. No entanto, tal substituição não afetou a performance do material, uma vez que a emissão da lâmpada ocorre em uma região de maior energia que a E_g da MOF-235. Neste método de produção de amônia, a luz é responsável pela sensibilização do material fotoativo, dando origem aos portadores de carga fotogerados (e^-/h^+ - mencionado anteriormente). Os buracos ou lacunas presentes na banda de valência são responsáveis pela oxidação das moléculas de água (R4), dando origem ao gás oxigênio e íons H⁺ (SHIRAIISHI e colab., 2020). Enquanto os elétrons na banda de condução são importantes para a redução do gás N₂ (R5), dando origem na formação de amônia com grande ganho de energia livre (R6) (SHIRAIISHI e colab., 2020; THACKER e colab., 1941). O potencial aplicado durante a cronoamperometria foi de -0,70 V (vs. Ag/AgCl), associado ao potencial termodinâmico de redução do N₂ a NH₃, (R5) (SHIRAIISHI e colab., 2020; VAN DER HAM e colab., 2014):



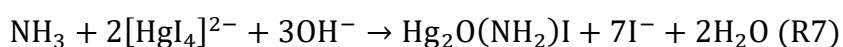
$$E^0 = -0,148 \text{ V vs. RHE}$$



Anteriormente ao início da reação, a solução eletrolítica foi saturada com N₂ gasoso por 30 minutos, a um fluxo aproximado de 3 mL min⁻¹. Além disso, durante todo o experimento o fluxo foi mantido constante.

Como método de detecção e quantificação da amônia produzida, foi utilizado um método colorimétrico simples, rápido e de baixo custo quando comparado aos métodos cromatográficos tradicionais (ZHAO e colab., 2019). Os experimentos foram otimizados baseando-se em estudos prévios realizados pelo grupo de Zhao et al. (ZHAO e colab., 2019).

Construiu-se inicialmente uma curva analítica na faixa de 0 a 0,9 mg L⁻¹, utilizando como padrão uma solução estoque 0,5 g L⁻¹ de NH₄Cl (Figura 22). Os dados obtidos foram ajustados por regressão linear, resultando na equação $y = 0,3741x + 0,06833$ ($R^2 = 0,9994$), em que x representa a concentração de NH₄Cl (mg L⁻¹) e y o valor da absorbância monitorado pelo espectrofotômetro UV-vis. Com este método é possível detectar as formas NH₄⁺ e NH₃, a partir da complexação da espécie com o reagente de Nessler, uma solução alcalina de tetraiodomercurato(II) de potássio, dando origem a um complexo de coloração amarelo-acastanhado que apresenta um máximo de absorção em 420 nm. A reação de formação do complexo pode ser representada da seguinte forma (ZHAO e colab., 2019):



Após a determinação da concentração pelo método colorimétrico, foi calculado a taxa de rendimento de formação de amônia (r), além da eficiência faradaica (EF) do processo. As equações utilizadas são apresentadas a seguir:

$$r(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3] \times V}{t \times A} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\text{EF}(\text{NH}_3) = \left(\frac{3 \times F \times [\text{NH}_3] \times V}{M_{\text{NH}_3} \times Q} \right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que $[\text{NH}_3]$ refere-se à concentração de amônia obtida pelo método do reagente de Nessler, V o volume do eletrólito (5,0 mL), t o tempo de eletrólise (90 min), A representa a área eletroativa do eletrodo, F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), M_{NH_3} a massa molar da amônia (17,03 g mol⁻¹) e por último, Q representa a carga total passada através do fotocátodo durante a reação.

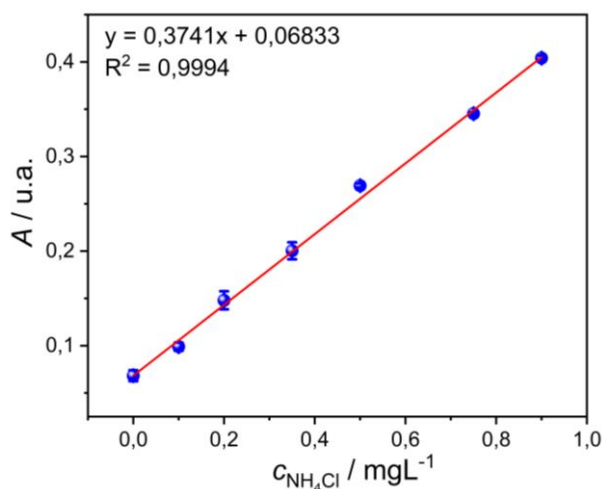


Figura 22 – Curva analítica para determinação quantitativa do íon NH₄⁺. Curva construída com o padrão NH₄Cl.

Utilizando o eletrodo ITO/MOF-235-5 como fotocátodo para a obtenção de NH_3 , foi investigado o efeito de diferentes condições de reação. Na Figura 23 (a) são apresentados os espectros de absorção das medidas realizadas em condição fotoeletrocatalítica e eletrocatalítica. Além disso, dois experimentos controles foram realizados: branco e fotólise. A varredura foi realizada de 400 a 600 nm, o qual, pode-se verificar o surgimento de uma banda de absorção na região de 420 nm, para as soluções contendo amônia.

Considerando os ensaios realizados em condição eletrocatalítica e fotoeletrocatalítica (medidas realizadas em triplicata), foi observado uma taxa de rendimento de formação da NH_3 de 0,344 e 0,716 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, respectivamente (Figura 23 (b)). Além disso, a eficiência faradaica do processo foi estimada em 6,4 e 21,0 %, onde a medida realizada com aplicação de potencial elétrico e luz UV, resultou na maior eficiência. Esse resultado destaca novamente as propriedades catalíticas da MOF-235, ficando evidente como o sinergismo dos processos eletroquímicos e fotocatalíticos são fundamentais para a melhorar eficiência de um material. Ainda, tanto a taxa de rendimento de formação de amônia quanto a eficiência faradaica obtidas com a MOF-235 foram comparáveis a outros estudos na literatura. Trabalhando em condições semelhantes Manjunatha et al., avaliou a obtenção eletroquímica de amônia usando liga de rutênio-platina à pressão ambiente (MANJUNATHA e SCHECHTER, 2018). A r e EF obtidas por eles foram 5,1 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e 13,2 %, respectivamente. Outros exemplos podem ser encontrados nos trabalhos de Liu et al. (LIU, Guoqiang e colab., 2020), Licht et al. (LICHT e colab., 2014) e Xie et al. (XIE e colab., 2019), ou ainda nos trabalhos apresentados no artigo de revisão de Singh et al. (SINGH e colab., 2021), com respostas muito semelhantes as obtidas aqui. Para os experimentos branco e fotólise, o fluxo de N_2 também foi mantido constante por 90 minutos. No entanto, diferentemente do experimento fotólise, na condição branco não foi utilizado a lâmpada de UV. Verificou-se uma resposta muito semelhante para os dois experimentos: não foram identificados a formação de quantidade apreciável de amônia no meio.

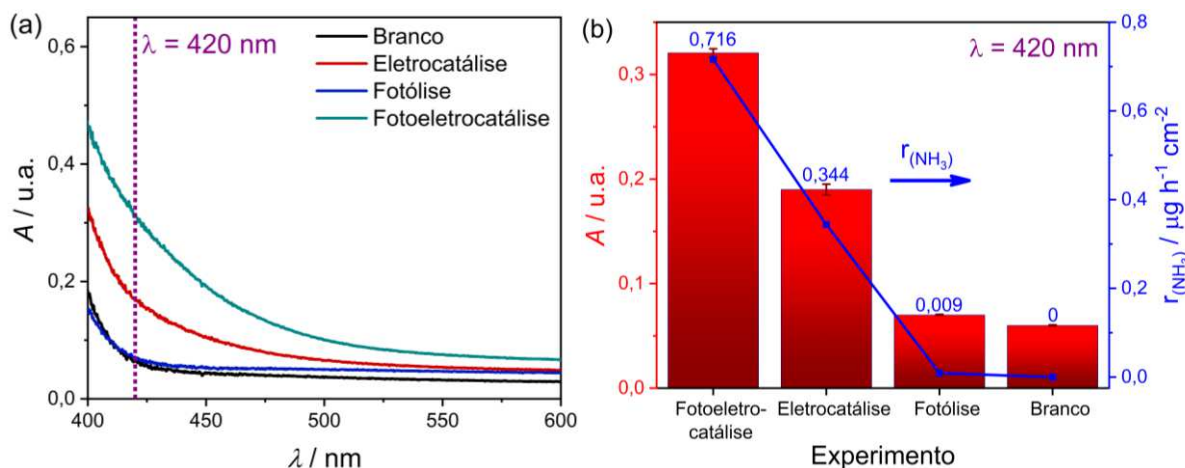


Figura 23 – (a) Espectro de absorção, e, (b) valores de absorção em 420 nm e taxa de rendimento de formação de NH₃ das reações em diferentes condições. Todas as medidas foram realizadas em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ com inserção constante de N₂ gasoso (3 mL min⁻¹).

Em seguida, para aprimorar o conhecimento do comportamento da MOF-235 na produção amônia, outras condições foram avaliadas. Na primeira delas o potencial de -0,60 V (*vs.* Ag/AgCl) foi utilizado para a produção de NH₃ em condição fotoeletrocatalítica (Figura 24 (a-b)). Como pode ser observado, aplicando um potencial de redução menor, a taxa de produção foi ligeiramente superior, alcançando 0,880 μg h⁻¹ cm⁻². No entanto, a eficiência faradaica da reação foi inferior a primeira condição avaliada, variando de 21 para 10,5 % (Figura 24 (b)). A justificativa está na maior carga necessária para a formação do produto. Conforme mencionado anteriormente, a EF do processo é inversamente proporcional a carga total utilizada pelo sistema, e consequentemente a energia necessária. Logo, o processo tornou-se desfavorecido com um menor potencial de redução e a energia despendida ao processo não foi totalmente utilizada para formação de NH₃. Além disso, a produção fotoeletrocatalítica também foi conduzida em outra solução eletrolítica: tampão fosfato-salino, pH 7,02 (0,1 mol L⁻¹), utilizando o potencial de -0,70 V (*vs.* Ag/AgCl). Porém, a performance do eletrodo foi reduzida drasticamente, resultando em uma taxa de rendimento de formação de 0,22 μg h⁻¹ cm⁻², com uma eficiência de apenas 2,13 %. Esse resultado pode ser atribuído a disponibilidade de íons H⁺ do meio. Como mencionado anteriormente, a reação de produção de amônia é dependente da presença desta espécie no meio (R5), e neste caso, devido ao controle de pH proporcionado pela solução tampão, a produção acabou sendo comprometida. Neste sentido, quando a disponibilidade de íons H⁺ é levada em consideração, verificou-se que em Na₂SO₄ o meio apresentava-se com características levemente ácidas, pH 5,80, favorecendo a produção de NH₃.

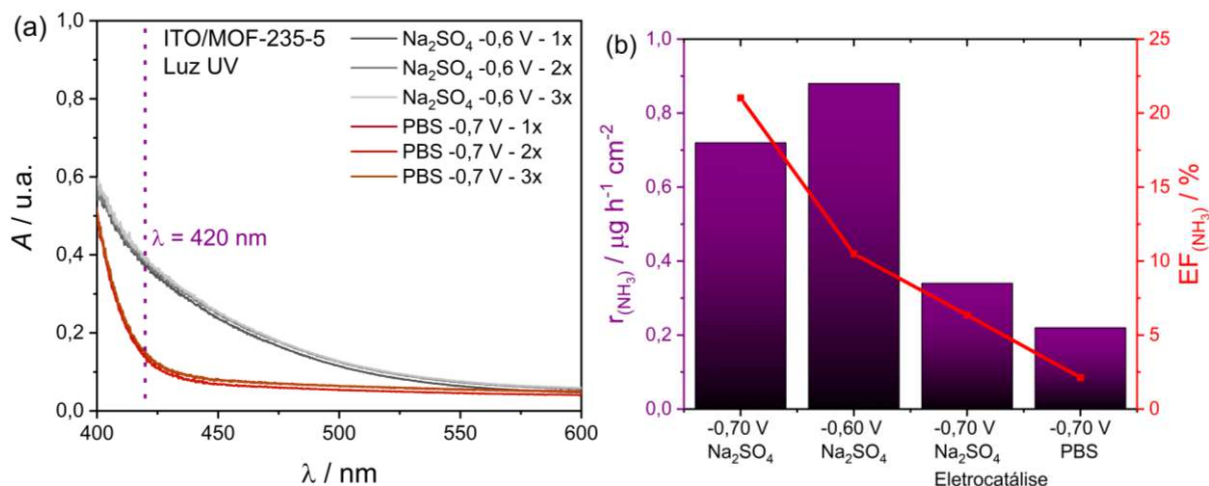


Figura 24 – (a) Espectro de absorção e (b), comparação entre o rendimento de formação de amônia (r_{NH_3}) com a eficiência faradaica (EF_{NH_3}), para diferentes condições da reação. Todas as medidas foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com inserção constante de N_2 gasoso (3 mL min^{-1}), e uma varredura espectral de 400 a 600 nm.

Na Figura 25 é apresentado as curvas VL do eletrodo ITO/MOF-235-5 em soluções saturadas de argônio ou nitrogênio gasoso, utilizando uma taxa de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Com essas curvas fica evidente que o fotocátodo em solução saturada com N_2 com incidência de luz UV exibe densidades de corrente catódica significativamente maiores dentro da faixa de potencial de 0 a $-0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) em comparação àquelas obtidas em solução saturada com argônio, especialmente próximo a $-0,70 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Esse resultado implica na maior atividade do eletrodo frente a reação de redução do nitrogênio, quando comparada a reação de geração de hidrogênio (ALLEN e LARRY, 2000).

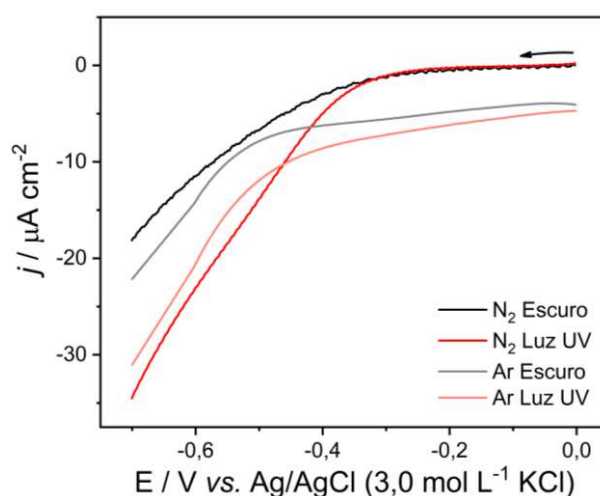


Figura 25 – Curva de voltametria de varredura linear para o eletrodo ITO/MOF-235-5 em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 saturada com os gases argônio e nitrogênio. Voltametrias obtidas na ausência e na presença de luz UV na faixa de potencial de 0 a $-0,70 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

Assim, com base no discutido neste capítulo da dissertação, pode-se afirmar que a MOF-235 apresentou tanto o comportamento de um semiconductor do tipo-n, favorável a reações de oxidação, quanto de um semiconductor do tipo-p, responsável por reações de redução (Figura 26). Portanto, o comportamento do material demonstrou-se dependente das condições de trabalho, ou seja, utilizando potenciais positivos (*vs.* Ag/AgCl), a reação de oxidação do corante azul de metileno foi facilitada, enquanto o trabalho na região de redução (potenciais negativos), foi possível explorar a atividade fotoeletrocatalítica desse material na produção de amônia. Esse comportamento pode ser justificado com base nas características da MOF-235, como a elevada área específica e a presença de diferentes clusters metálicos, como o ferro trinuclear oxo-centrado e o tetracloreto de ferro (Figura 6), que disponibilizaram diferentes sítios ativos ao material. Na Figura 26 é apresentada uma representação esquemática de ambos os sistemas eletroquímicos avaliados neste trabalho, destacando a produção de amônia em solução saturada com gás N_2 (Figura 26 – esquerda), e a reação de oxidação fotoeletroquímica do corante azul de metileno (Figura 26 – direita).

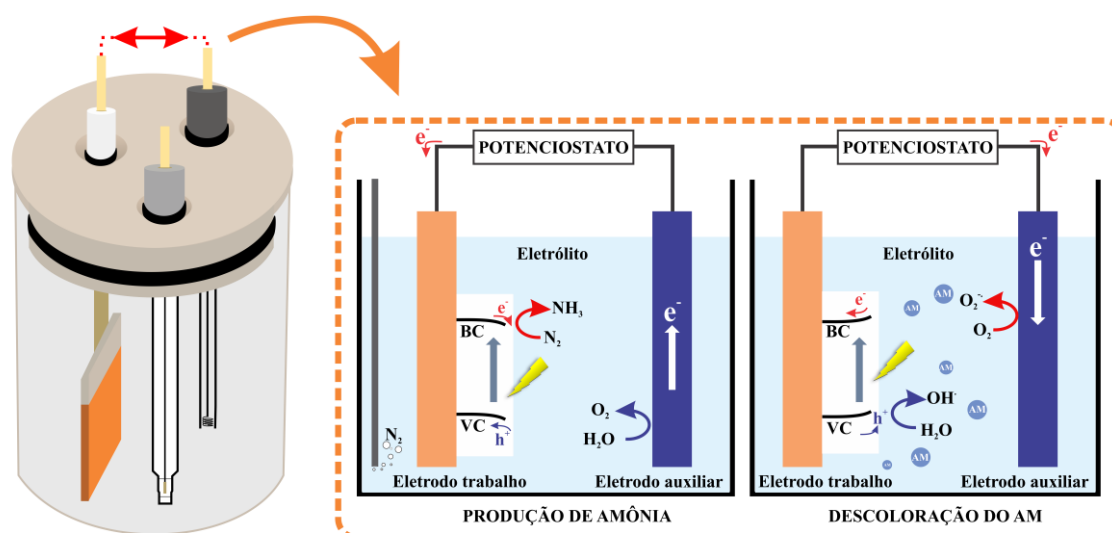


Figura 26 – Representação do sistema eletroquímico utilizado para as reações de produção de amônia e descoloração do corante azul de metileno (AM), em condição fotoeletrocatalítica, utilizando o eletrodo ITO/MOF-235.

C1 – 3 CONCLUSÃO

Dessa forma, neste trabalho o método de síntese solvotérmica foi utilizado eficientemente para obtenção da estrutura cristalina da MOF-235. Os resultados de caracterização por DRX, FTIR, refletância difusa e MEV, foram úteis para caracterização físico-química da amostra, confirmando a estrutura desejada bem como suas propriedades morfológicas e ópticas.

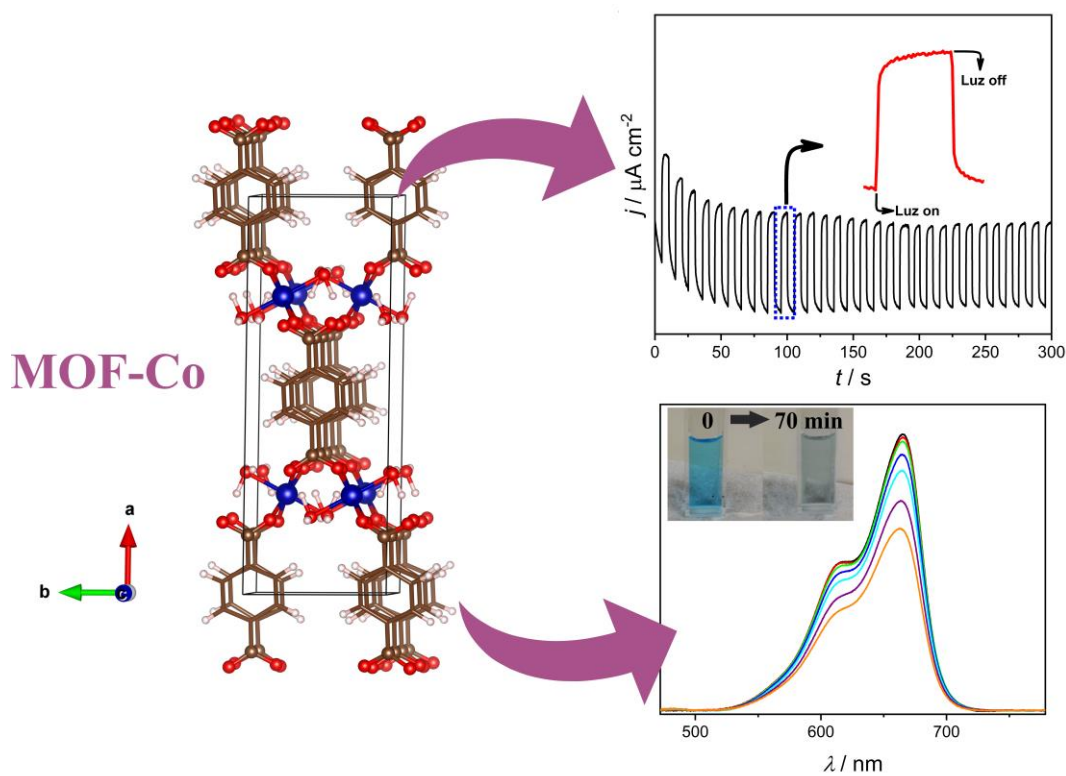
Com relação a construção de eletrodos deste material com 5, 10 e 15 camadas, foi possível estudar suas propriedades eletroquímicas ainda não descritas na literatura. Os resultados das voltametrias e cronoamperometria, revelaram a característica de material semicondutor para a MOF-235, e os dados de EIE foram importantes para a avaliação do número de camadas depositadas sobre o substrato ITO. Os resultados eletroquímicos indicaram ainda uma maior densidade de portadores de carga à medida que o número de camadas aumentou. Entretanto, o aumento na quantidade de material depositado foi prejudicial as propriedades de transferência de carga dos eletrodos. Assim, o eletrodo de 5 camadas apresentou as melhores respostas eletroquímicas, resultando em uma maior densidade de corrente, menor taxa de recombinação dos portadores fotogerados, além de uma maior eficiência na transferência eletrônica.

Por fim, os resultados da atividade fotoeletrocatalítica desses eletrodos seguiram a mesma tendência. O eletrodo com 5 camadas de MOF-235 resultou na maior percentagem de descoloração do corante azul de metileno, além dos bons resultados para geração de NH_3 em condição fotoeletrocatalítica. Dessa forma, com este trabalho foi possível demonstrar como um material pode apresentar tanto característica de semicondutor tipo-n e tipo-p, dependendo das condições impostas pelo analista. Assim, este material se mostrou extremamente interessante por apresentar promissoras propriedades que podem ser úteis para solucionar graves problemas da humanidade.

CÁPITULO II

SÍNTESE SIMPLES DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA DE COBALTO:

PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS SOB LUZ UV



C2 – 1 INTRODUÇÃO

A segunda estrutura metal-orgânica escolhida para estudo nessa dissertação foi a tereftalato de cobalto, $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, ou simplesmente MOF-Co. A estrutura consiste em camadas alternadas de ânions tereftalato e cátions metálicos coordenados de forma octaédrica. Os octaedros estão isolados e cada carboxilato liga-se a dois cátions metálicos. A coordenação equatorial do metal consiste em quatro grupos tereftalato, e duas moléculas de água na posição axial. Também é verificado a formação de ligações de hidrogênio entre os átomos da água presente na estrutura com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato. Na **Figura 27** é apresentada a estrutura cristalina para a célula unitária da MOF-Co, alvo deste trabalho, com destaque para a ligação carboxilato – cluster metálico (KADUK, 2002; SHERIF, 1970).

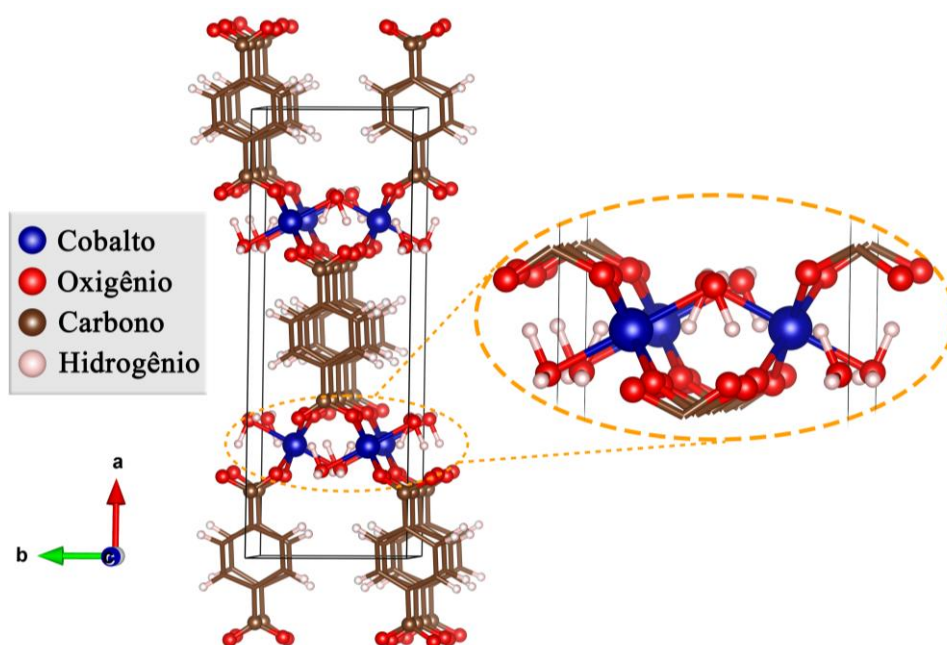


Figura 27 – Estrutura cristalina para a célula unitária da MOF-Co, com destaque para o cluster metálico de cobalto com coordenação octaédrica (KADUK, 2002).

A primeira publicação envolvendo esse material ocorreu no ano de 1970, através dos estudos do grupo de pesquisa de Sherif (SHERIF, 1970). Entretanto, o interesse desse pesquisador estava em estudar condições industriais favoráveis para oxidação do p-xileno para obtenção do ácido tereftálico com elevada pureza. Segundo o autor, caso esse processo aconteça em meio aquoso e na presença de diferentes íons metálicos, dentre eles o Co^{2+} , a produção do H_2BDC poderia ser comprometida pela formação de sólidos cristalinos, que ficaram conhecidos como tereftalatos metálicos (SHERIF, 1970). Após os estudos de Sherif esse material só voltou a ser alvo de pesquisas 32 anos depois, no trabalho de Kaduk (KADUK, 2002). Em seu trabalho,

a MOF-Co teve importantes características estruturais descritas de forma detalhada através de softwares de modelagem, que foram importantes para os estudos de caracterização utilizados nesta dissertação (KADUK, 2002). Na sequência outras estruturas de cobalto foram relatadas. No grupo de pesquisa de Liu et al. (LIU, Guang-Xiang e colab., 2009), dois novos compostos de coordenação formado com íons Co (II) e os ligantes ácido 1,4-benzenodicarboxilato (ácido tereftálico) e o benzotriazol, foram obtidos em condições hidrotermais e caracterizados estruturalmente. Esse trabalho foi importante por revelar o potencial de construção de estruturas metal-orgânicas com ligantes mistos (LIU, Guang-Xiang e colab., 2009). Outro exemplo de estruturas com ligantes mistos foi descrito por Hu et al., durante a obtenção de uma MOF de cobalto com um ligante dicarboxílico (ácido 1,4-benzenodicarboxilato) e imidazólico (4,4'-bis(imidazol-1-il) éter difenílico) (HU e colab., 2010). Mais recentemente, nos estudos de Bagherzadeh et al. (BAGHERZADEH e colab., 2015), a atividade catalítica da MOF formada com íons cobalto e o ligante ácido 1,4-benzenodicarboxilato foi avaliada. O método de síntese utilizado por eles foi o hidrotermal, resultando em um material com elevada atividade catalítica para a reação de oxidação de olefinas, sobretudo sem perda de atividade catalítica após utilização sucessiva (BAGHERZADEH e colab., 2015). Além desses estudos, outras MOFs de cobalto são frequentemente estudadas. A exemplo, a MOF ZIF-67, formada com íons cobalto e o ligante 2-metilimidazol, foi explorada por Archanaque et al. (ARCHANA e colab., 2019). Os autores conseguiram ainda incorporar a estrutura desta MOF nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), graças a sua elevada porosidade e alta área específica (ARCHANA e colab., 2019). Outro ligante largamente empregado para obtenção de MOFs de cobalto é o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, sendo encontrado sua utilização em diversos trabalhos (HAMIDIPOUR e FARZANEH, 2013; HASAN e colab., 2016; JI e colab., 2018; TRIPATHY e colab., 2019).

No entanto, todos os trabalhos apresentados utilizaram a síntese hidrotermal na presença de dimetilformamida (DMF), um solvente orgânico com baixo ponto de fulgor e elevada toxicidade para animais e o meio ambiente (REDLICH, 1988). Além disso, frequentemente é necessário a utilização de aquecimento a temperaturas superiores a 100 °C para garantir condições de formação dos sólidos cristalinos. Nesse sentido, devido os bons resultados apresentados por diferentes MOFs de cobalto, além de uma estrutura simples e ordenada, a estrutura tereftalato de cobalto foi escolhida. Embora os métodos de síntese hidrotermal e solvotermal sejam largamente empregados para obtenção de diferentes tipos de MOFs, o alvo deste capítulo da dissertação está na obtenção de um material com propriedades atraentes da forma mais simples possível. Nesse sentido a síntese por precipitação foi escolhida, sem a necessidade de aquecimento e/ou utilização de solventes orgânicos.

C2 – 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

C2 – 2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Na tentativa de obter uma estrutura metal-orgânica da forma mais simples possível, a síntese por precipitação foi escolhida. Durante essa síntese, a estrutura metal-orgânica tereftalato de cobalto foi obtida a partir da reação do ligante orgânico ácido tereftálico com íons Co (II), em solvente ambientalmente amigável: água deionizada. Como mencionado na seção 3.2 desta dissertação, a primeira etapa para sua síntese envolveu o ajuste do pH da solução contendo o ácido tereftálico (Figura 4). Conforme apresentado na Figura 28, existem três diferentes microespécies disponíveis para esse composto orgânico, de acordo com seu grau de protonação. Dessa forma, a escolha do pH 11,00 foi fundamental para a interação do ligante orgânico com o íon metálico em solução. Em seguida, a agitação da solução permitiu a reação de complexação das espécies, até a precipitação da MOF-Co dando origem a estrutura apresentada na Figura 27.

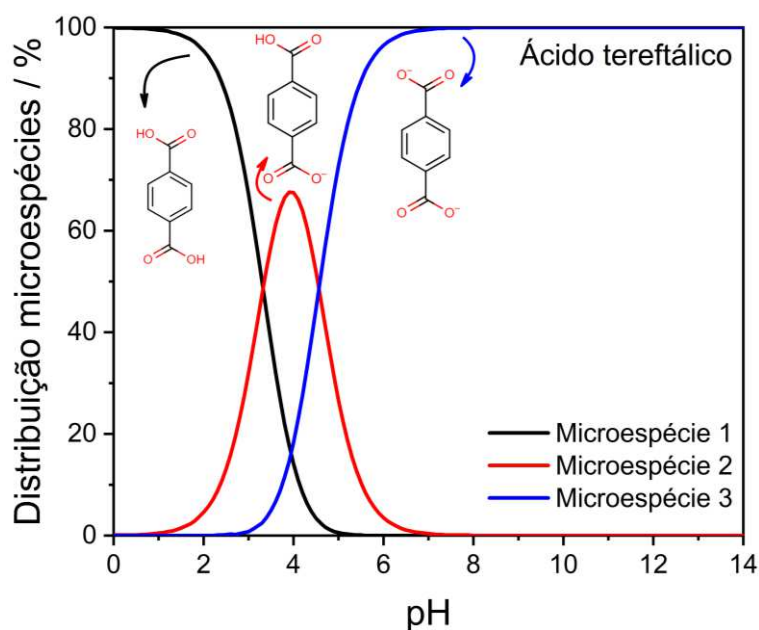


Figura 28 – Distribuição das microespécies do ácido tereftálico em função do pH do meio. Fonte: Chemicalize.org.

Os resultados de DRX para a amostra em pó na faixa de 0 a 60° (2θ), Figura 29 (a), revelaram a formação predominante da estrutura metal-orgânica $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$. Os picos de difração em 9,78° (200); 14,38° (110), 18,42° (11-1), 19,42° (111), 22,30° (31-1), 24,66° (002), 27,22° (020), 29,22° (40-2), 30,10° (31-2), 32,30° (511), 33,78° (312), 41,82° (602), 44,10° (51-3), 48,70° (530), 50,62° (004) e 52,46° (82-2) estão em concordância com a ficha cristalográfica COD 2103335. O padrão identificado está de acordo com outros trabalhos na literatura, (KADUK, 2002; SHERIF, 1970), e não foram verificados picos

característicos de outras MOFs de cobalto, como aquelas obtidas a partir dos ligantes ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico) (TRIPATHY e colab., 2019), benzofenona-3,3',4,4'-dianidrido tetracarboxílico (GRIGOLO e colab., 2017) e ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (SHOOTO e colab., 2016). Bem como não existem picos referentes a estruturas de óxido de cobalto (II) e (III).

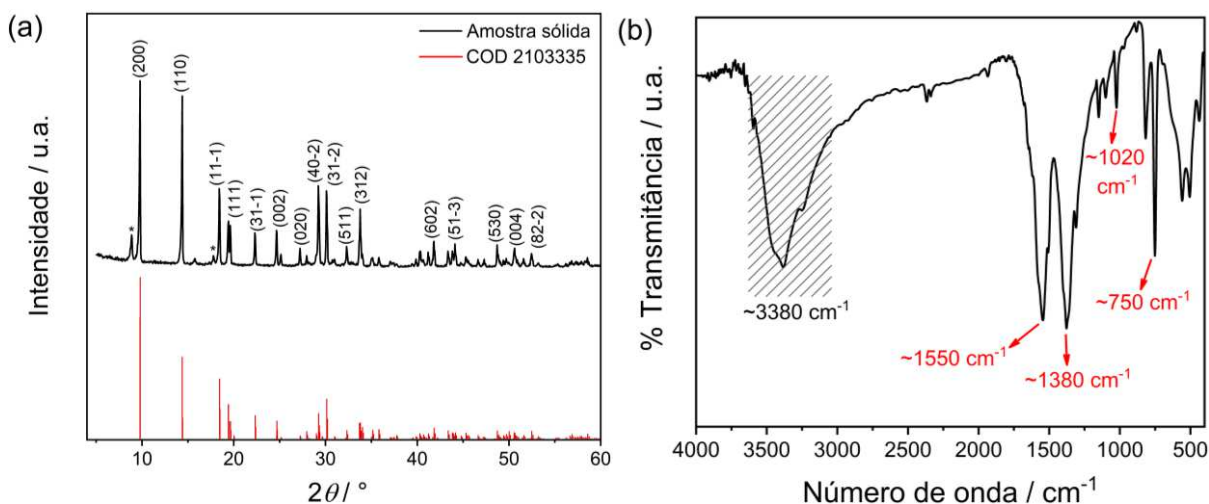


Figura 29 – (a) Difratoograma de Raios-X e, (b) espectro infravermelho de absorção por transformada de Fourier para a amostra de MOF-Co obtida por síntese de precipitação.

A técnica de FTIR também foi utilizada para caracterizar a estrutura molecular e identificar as funções presentes na estrutura da MOF. Conforme pode ser observado, Figura 29 (b), a banda larga em torno de $\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associada a vibrações do tipo alongamento da ligação O-H da água, com uma banda de vibração acentuada em 3380 cm^{-1} , semelhante à dos hidróxidos de metais (SHERIF, 1970). A região compreendida entre $\sim 1600 - 715 \text{ cm}^{-1}$, apresenta as bandas características de vibrações do grupo carboxilato ligados ao íon metálico. Em $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ está presente a banda de vibração assimétrica ($\nu_{as}(\text{C-O})$), e em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ a vibração simétrica ($\nu_s(\text{C-O})$). Além disso, também foi identificado uma banda em $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, que pode ser associada ao modo de flexão da vibração Co-O-H conforme sugerido por Nakamoto e Sherif (NAKAMOTO e colab., 1961; SHERIF, 1970). Em $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ também foi identificado uma banda decorrente da flexão C-H do anel benzênico. Todas as bandas apresentadas estão coerentes com outros trabalhos, confirmando a formação da MOF tereftalato de cobalto (KADUK, 2002; SHERIF, 1970).

Em seguida, foi realizado um estudo da área específica da amostra de MOF-Co. O modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado com a técnica de fisissorção de gás N_2 .

Conforme mencionado anteriormente, este método se baseia nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio na superfície do material (Figura 30 (a)).

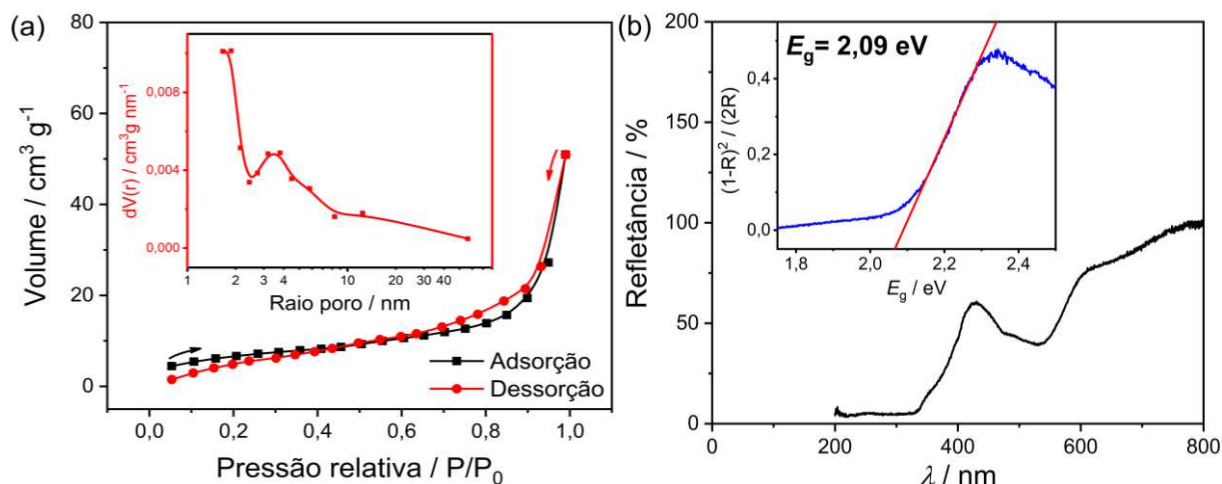


Figura 30 – (a) Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio, usando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), e, (b) – espectros de refletância difusa para amostra MOF-Co obtida por síntese de precipitação. Inserção em (a): Curva de distribuição do tamanho de poros a partir do ramo de dessorção pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a amostra MOF-Co; (b): valor de energia de gap obtido pela equação de Kubelka Munk.

De acordo com o preconizado pela IUPAC, a isoterma obtida permitiu classificá-la como isoterma do tipo IV, cujos poros apresentaram um diâmetro variando de 1,5 a 40 nm (Figura 30 (a) – inserção) (THOMMES e colab., 2015). Também foi observado no gráfico de distribuição de tamanho de poros, a formação de poros com tamanho inferior a 2 nm, característico de material microporoso/mesoporoso (Figura 30 (a) – inserção). Seguindo o modelo de BET, o valor de área específica calculado foi de aproximadamente $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Embora o valor encontrado tenha sido relativamente pequeno, outras MOFs descritas na literatura apresentaram áreas comparáveis. A exemplo, no trabalho desenvolvido por Aguiar et al., a estrutura metal-orgânica MIL-88B (ácido tereftálico + íons Fe^{2+}) foi eficientemente obtida a partir de uma síntese solvotérmica por aquecimento em forno micro-ondas (AGUIAR e colab., 2020). O valor de área calculado por eles foi de apenas $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (modelo de BET). Os autores associaram a flexibilidade da estrutura, especialmente de seus poros, como provável justificativa para a baixa área específica (AGUIAR e colab., 2020). Além disso, em outro estudo publicado pelos mesmos autores, diferentes metais de transição (ferro, cobalto, níquel e cobre), foram utilizados para obter estruturas metal-orgânicas com o ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, através de diferentes técnicas (WEBER AGUIAR e colab., 2018). Utilizando o cobalto, todas as rotas de síntese resultaram em valores de área inferiores a

57 m² g⁻¹. Com a síntese mecanoquímica, o valor alcançado foi igual ao apresentado no presente trabalho, 24 m² g⁻¹. Dessa forma, embora a área do material seja pequena, ainda é possível obter boas propriedades ao material, até mesmo em estudos de adsorção, como descrito por Shamei et al. (SHAMAEI e colab., 2013).

Uma vez que as estruturas metal-orgânicas podem apresentar transições energéticas favoráveis em condições específicas, i.e., durante excitação eletrônica, estimar a energia de band gap é uma importante ferramenta para estudos de aplicação fotocatalítica desta amostra. Assim, um estudo por espectroscopia de refletância difusa foi realizado para estudar as propriedades ópticas da amostra. Para essa MOF foi utilizado o modelo proposto por Kubelka e Munk (KM), que descreve o comportamento da luz em uma amostra durante seu espalhamento: (WOOD e TAUC, 1972):

$$KM = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que, R representa o valor de refletância monitorado pelo equipamento. Assim, a energia E_g pode ser estimada a partir da extrapolação da região linear decrescente do gráfico (KM) em função de E_g .

O valor encontrado neste trabalho foi de 2,09 eV (Figura 30 (b) – inserção). Esse resultado sugere que a energia mínima necessária para excitação eletrônica dos cristais da MOF-Co compreende a região visível do espectro, em torno de 593 nm. Assim, este material deve apresentar boas propriedades fotocatalíticas nessa região. Com o melhor do conhecimento do autor não foi encontrado na literatura outros trabalhos que tenham efetuado o cálculo da energia de band gap para esse material, especialmente para a estrutura $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$.

Em seguida, a morfologia da amostra foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 31 apresenta as imagens típicas de MEV, onde é possível observar por toda a amostra uma formação homogênea de partículas do tipo bastões com uma superfície lisa e uniforme. As ampliações foram de 3000× (Figura 31 (a)) e 12000× (Figura 31 (b)). A morfologia obtida para essa estrutura metal-orgânica foi semelhante a obtida em outros trabalhos (CAI e colab., 2020; TRIPATHY e colab., 2019).

A partir das imagens de MEV foi possível construir um gráfico da distribuição do tamanho das partículas (Figura 32). De acordo com a distribuição, observou-se que as partículas possuem um tamanho que varia de 3 a 12 μm, com predominância de partículas de 6 a 8 μm. Através da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), também foi possível identificar, de forma qualitativa, a presença dos elementos carbono, oxigênio e cobalto (Figura 33), característicos da amostra. A presença do ouro indicado no EDS está associada ao processo de metalização das amostras, conforme descrito na seção 3.4.6 deste trabalho.

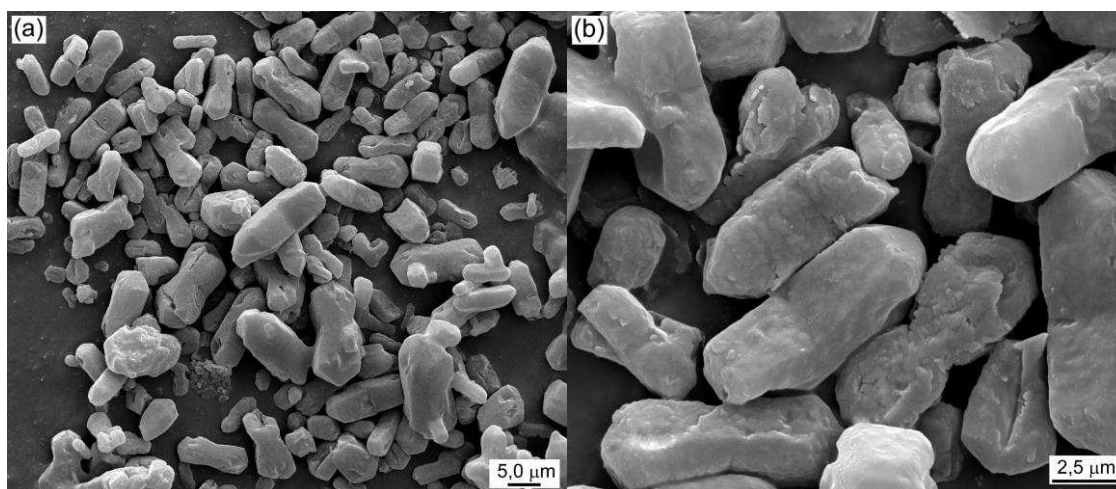


Figura 31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-Co obtida por síntese de precipitação. As imagens foram obtidas utilizando uma ampliação de (a) 3000 \times , e (b) 12000 \times .

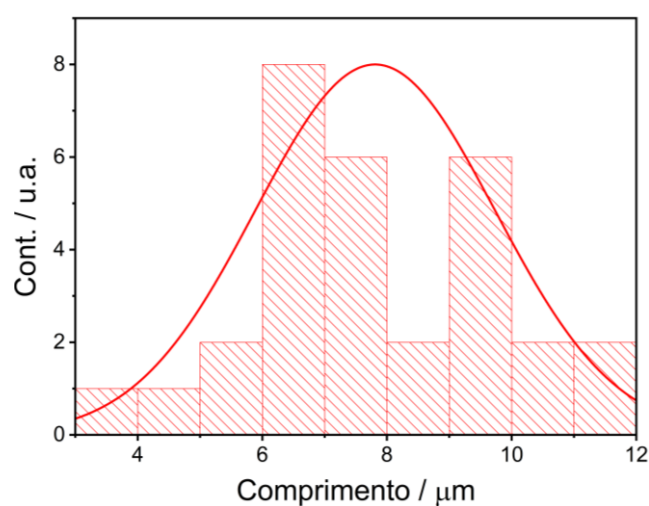
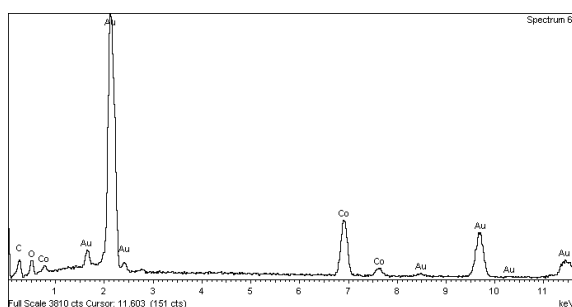


Figura 32 – Curva de distribuição do tamanho de partículas obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de MOF-Co.



Elementos	Peso / %	Proporção átomos / %
Carbono	9,6 ($\pm 0,6$)	50,49
Oxigênio	5,9 ($\pm 0,4$)	23,56
Cobalto	10,2 ($\pm 0,2$)	11,01
Ouro	46,3 ($\pm 0,6$)	14,94

Figura 33 – Análise elementar por microscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) para a amostra de MOF-Co (esquerda). Quadro com elementos químicos identificados na análise, peso e proporção atômica (%) (direta).

C2 – 2.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Em seguida, baseando-se nos resultados eletroquímicos obtidos para os eletrodos de MOF-235, as propriedades da MOF-Co também foram investigadas através das técnicas de VC, VL e cronoamperometria. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado um eletrodo da MOF-Co com 5 camadas (melhor resposta com a MOF-235). As medidas foram realizadas durante a incidência e ausência da lâmpada de Hg (UV).

Os resultados de VL utilizando a solução de ferrocianeto de potássio indicaram um aumento de corrente próximo ao potencial de + 0,30 V (vs. Ag/AgCl), que pode ser associado a oxidação eletroquímica da espécie $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) (BATISTA e colab., 2021). Foi observado um pequeno deslocamento no potencial de pico anódico a medida que a velocidade de varredura se torna maior (Figura 34 (a)), comportamento característico para processo quase irreversível. A partir da relação linear entre os valores de corrente do pico anódico (j_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v)^{1/2} (Figura 34 (a)), foi identificado um processo de transferência de massa controlada por difusão. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de Ji et al. (JI e colab., 2018), com a MOF-Co obtida com o ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico. Além disso, também foi determinado o valor da área eletroativa, obtendo 0,39 cm² para o eletrodo de 5 camadas.

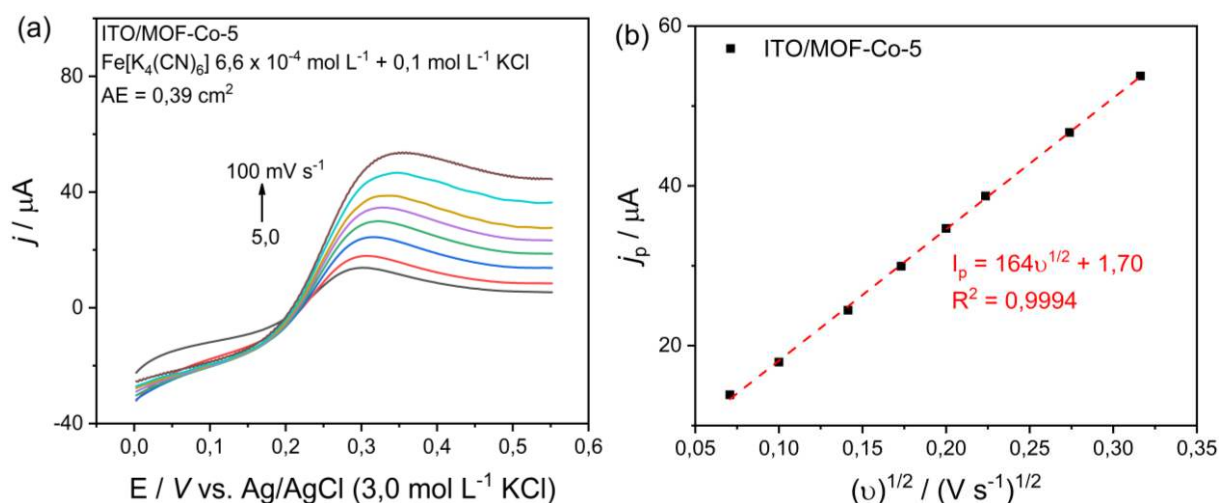


Figura 34 – (a) Voltamograma de varredura linear (0 a + 0,55 V vs. Ag/AgCl) em solução $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}[\text{K}_4(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ nas velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1} . Medida realizada utilizando o eletrodo ITO/MOF-235-5. (b) Dependência linear da variação de corrente do pico anódico (j_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v)^{1/2}. Inserção em (b): equação de ajuste linear entre os valores de j_p em função (v)^{1/2}.

Na sequência, a técnica de VC foi empregada utilizando uma solução de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados da voltametria para o eletrodo ITO/MOFCo-5 na faixa 0 a +1,4 V (vs. Ag/AgCl), indicaram um aumento considerável de densidade de corrente a partir do potencial de +1,0 V (Figura 35 (a)), especialmente durante a incidência da luz UV sobre a superfície dos eletrodos. Conforme a varredura de potencial alcançou valores mais positivos, maior foi a densidade de corrente monitorada. Além disso, analisando os resultados obtidos com o substrato ITO puro, é verificado uma corrente muito baixa que pode ser desprezada, $< 10^{-6} \text{ A}$, mesmo para potenciais próximos a +1,40 V (vs. Ag/AgCl). Para potenciais inferiores a +0,60 V (vs. Ag/AgCl), não foi observado nenhum processo redox. Durante a aplicação de potencial elétrico o elétron é drenado da banda de valência (orbital molecular HOMO), para banda de condução do material (orbital molecular LUMO), e posteriormente até o substrato condutor (BACCARO e GUTZ, 2017). Com a incidência de luz esse efeito se mostrou mais efetivo, dado as propriedades fotoativas da MOF. No entanto, analisando o valor de densidade de corrente obtido no potencial limite de +1,4 V (vs. Ag/AgCl) durante a voltametria realizado no escuro, observou-se uma corrente aproximadamente 6 vezes menor que a medida realizada com luz UV. Além disso, é verificado um deslocamento do potencial de on-set para menores valores. Esse resultado sugere uma contribuição da reação de oxidação eletroquímica da água nos altos valores de densidade de corrente observados (Figura 35 (a)) (ALLEN e LARRY, 2000).

Em seguida a técnica de cronoamperometria também foi utilizada para estudar as propriedades eletroquímicas da MOF-Co obtida neste trabalho. Aplicando um potencial de +1,40 V (vs. Ag/AgCl) durante 300 segundos e bloqueando a luz irradiada na superfície do eletrodo ITO/MOF-Co-5 em intervalos de 10 segundos, foi possível verificar que o tempo necessário para a fotocorrente atingir seu valor máximo logo após a exposição à radiação é curto, na ordem $\sim 1,4$ segundos (Figura 35 (b)). Esse resultado indicou ao eletrodo boas propriedades de portadores de carga (BACCARO e GUTZ, 2017; CAMARGO e colab., 2020; DA SILVA e colab., 2016). Durante a incidência de luz, o elétron adquire energia suficiente para superar a barreira de energia, E_g , e assim ser promovido da banda de valência para a banda de condução do material, resultando no aumento da corrente e na formação do par elétron/buraco (e^-/h^+). No entanto, após alguns ciclos foi verificado uma diminuição no valor de densidade de corrente, atingindo um equilíbrio após cerca de 200 segundos (Figura 35 (b)). Esse comportamento indica que a taxa de formação dos elétrons fotoexcitados (e^-) se torna igual a sua recombinação, um processo inevitável para materiais com característica de semicondutor (Figura 35 (b)) (BACCARO e GUTZ, 2017).

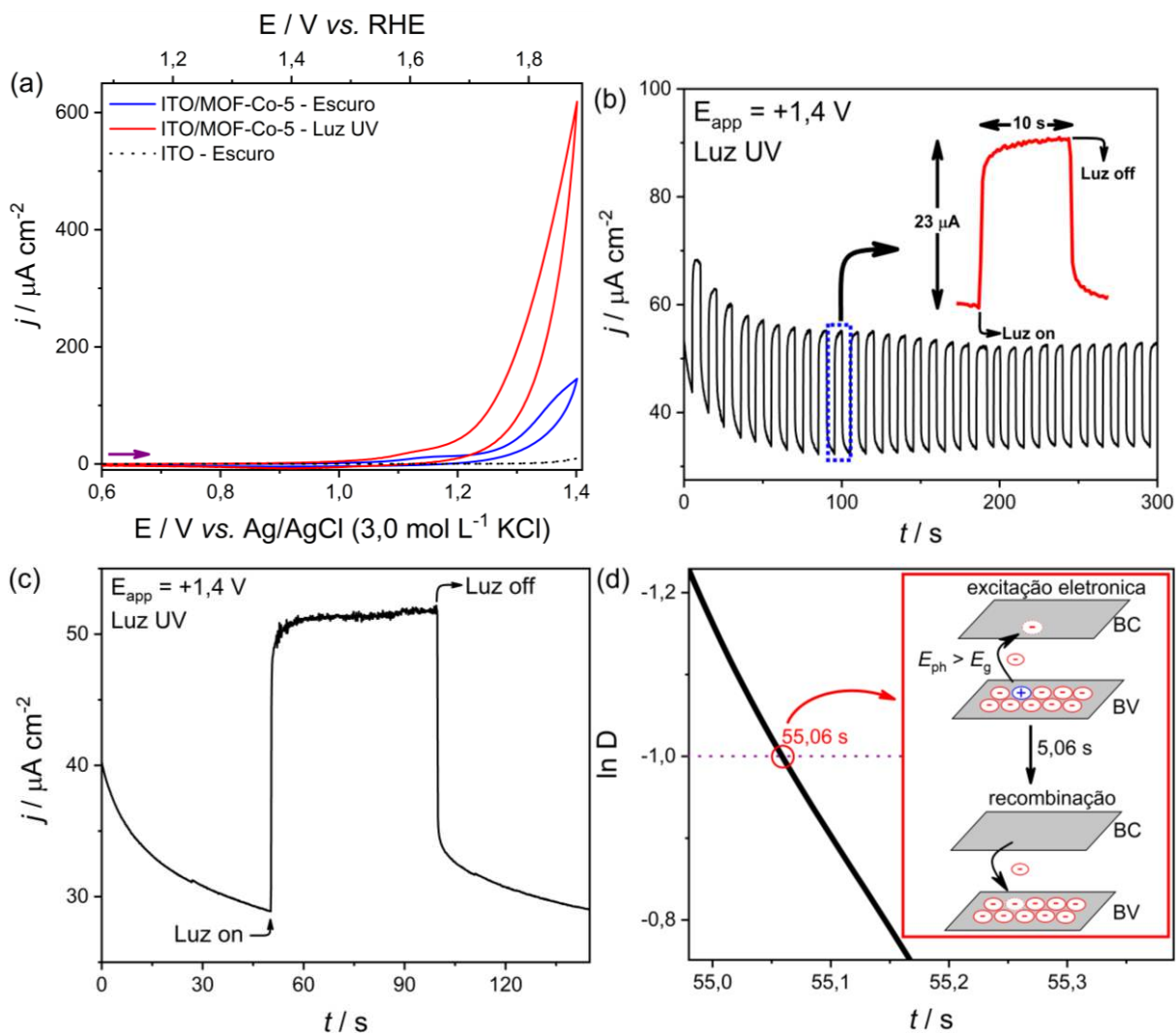


Figura 35 – (a) Voltamograma de varredura cíclica realizado para os eletrodos ITO e ITO/MOF-Co-5. Medidas realizadas na janela de potencial de 0 a +1,4 V (vs. Ag/AgCl), utilizando solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ durante a ausência e incidência da luz UV. Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹. Cronoamperograma obtido em condição de luz pulsada (chopped) por (b) 300 segundos (10 segundos on/off), e (c), 150 segundos para o eletrodo ITO/MOF-Co-5. (d) Curva de decaimento de corrente transiente fotoinduzida, com detalhe para $\ln D = -1$ (linha tracejada). Medidas realizadas utilizando solução 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄.

Posteriormente o tempo de cronoamperometria avaliado foi de 150 segundos, com bloqueio na passagem da luz após 50 segundos de incidência (Figura 35 (c)). A medida permitiu estimar o valor da densidade de corrente normalizada do fluxo de fótons (j_{ph}), calculado através da diferença entre a densidade de corrente alcançada com e sem iluminação. O resultado indicou uma elevada densidade de corrente, cerca de 23 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Valor foi muito próximo ao obtido com um tempo de cronoamperometria de 300 segundos, indicando uma boa estabilidade e reprodutibilidade de fotocorrente (Figura 35 (b)). Em outros trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa foi verificado resultados comparáveis (CAMARGO e colab., 2020; LEÃO-NETO e colab., 2020). O comportamento de recombinação dos portadores de carga também foi avaliado

com o perfil de excitação eletrônico de 50 segundos de iluminação (Figura 35 (d)). De forma semelhante ao realizado para os eletrodos ITO/MOF-235-X, o tempo de decaimento transiente (τ) foi determinado graficamente através do logarítmico natural do parâmetro D (quando $\ln(D) = -1$), em função do tempo t , equações 5 e 6. O resultado obtido indicou um tempo de decaimento transiente de aproximadamente 5 segundos para o eletrodo ITO/MOF-Co-5. Esse procedimento para obtenção de τ pode ser considerado bastante aproximado e é dependente das condições experimentais utilizadas para a medida, porém, em muitos casos mostra intuitivamente quanto tempo o portador de carga permanece ativo antes de ocorrer qualquer recombinação (SHI e colab., 2015). O resultado apresentado foi coerente com outro trabalho realizado pelo grupo de pesquisa (PELLISSARI e colab., 2021). Fotoeletrodos de BiVO_4 foram obtidos através da técnica de deposição adição e reação sucessiva de camadas iônicas, do inglês *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction* – SILAR, e os tempos de decaimento obtidos foram muito próximos ao apresentado neste trabalho (~4,80 segundos). Dessa forma, foi identificado um comportamento semelhante da MOF-Co com um semicondutor largamente estudado, BiVO_4 . Além deste trabalho, o comportamento foi semelhante a outros materiais (DOS SANTOS e colab., 2016; HONGXING e colab., 2018; ZHANG e CHENG, 2017).

C2 – 2.3 PERFORMANCE (FOTO)ELETROQUÍMICA

Posteriormente, a atividade catalítica da MOF-Co foi investigada diante da reação de descoloração do corante azul de metileno (AM). Utilizando o eletrodo ITO/MOF-Co-5 foram avaliadas diferentes condições para a reação. Inicialmente, o potencial de + 1,08 V (vs. Ag/AgCl) foi utilizado em condição fotoeletrocatalítica e eletrocatalítica. Em seguida, o potencial aplicado foi + 1,40 V (vs. Ag/AgCl). Todas as medidas foram realizadas utilizando a solução $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AM em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com incidência de luz UV (quando necessário), por 70 minutos de reação.

Os espectros de absorção para a solução de AM durante a descoloração em diferentes condições podem ser observados na Figura 36 (a-d). O percentual de descoloração calculado a partir da relação A/A_0 (absorbância final/absorbância inicial), foi de 31,6 e 4,2 % aplicando um potencial de + 1,08 V, em condição fotoeletrocatalítica e eletrocatalítica, respectivamente. E com a aplicação de + 1,40 V (vs. Ag/AgCl), a descoloração alcançada foi ligeiramente superior, 34,1 e 12,0 % em condições similares (Figura 36 (a-d) e Tabela 3). A escolha do primeiro potencial se deve aos bons resultados apresentados com a MOF-235 no capítulo anterior, enquanto o potencial de + 1,40 V foi escolhido graças ao maior valor de densidade de corrente

monitorado durante a voltametria cíclica e cronoamperometria. Comparando os experimentos realizados durante a incidência e ausência de luz, foi verificado que na presença de luz o aumento da atividade desta MOF é considerável, independente do potencial utilizado. Além disso, diferentemente do ocorrido com o eletrodo ITO/MOF-235-5, a escolha de um maior potencial não foi prejudicial a reação de descoloração, porém, considerando o erro da medida os valores obtidos podem ser considerados praticamente iguais. Esse resultado sugere que embora seja alcançado um maior valor de corrente em torno do potencial de + 1,40 V, isso não significa necessariamente que uma maior atividade fotoeletrocatalítica será obtida, visto que outras reações paralelas podem ocorrer, como a oxidação da água ou degradação do material depositado no eletrodo de trabalho. No entanto, esse último pode ser ignorado. Conforme pode ser observado nas curvas de corrente em função do tempo extraídas durante a descoloração fotoeletrocatalítica utilizando os potenciais de + 1,40 V (Figura 37 (a)), e + 1,08 V (Figura 37 (b)), não foi observado uma queda acentuada no valor de corrente monitorado, que poderia ser um indicativo da perda ou degradação do material. Além disso, analisando o valor de carga monitorado durante os 70 minutos de reação (Figura 37 (a-b)), foi observado uma carga cerca de 10× maior com a aplicação de + 1,40 V em comparação ao potencial + 1,08 V (inserção Figura 37). Logo, como não houve um ganho significativo na atividade catalítica desta MOF com aumento no potencial, acredita-se que essa corrente tenha sido utilizada para o processo de oxidação eletroquímica da água ou invés da reação de descoloração.

Em seguida, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem (equação 8), a constante cinética para o processo de descoloração em + 1,40 V (*vs.* Ag/AgCl) foi estimada, obtendo 5,56 e $2,23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para as condições fotoeletrocatalítica e eletrocatalítica (eletrodo ITO/MOF-Co-5), respectivamente; e $0,70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ utilizando o eletrodo ITO puro em condição fotoeletrocatalítica (Figura 36 (e-f) e Tabela 3). Esses valores de k_{obs} estão em concordância com os demais parâmetros eletroquímicos descritos anteriormente, corroborando com a fotoeletroatividade dos fotoânodos na reação de descoloração do AM. Além disso, foi verificado uma pequena resposta do substrato condutor, resultando em baixos valores de descoloração e k_{obs} (Tabela 3).

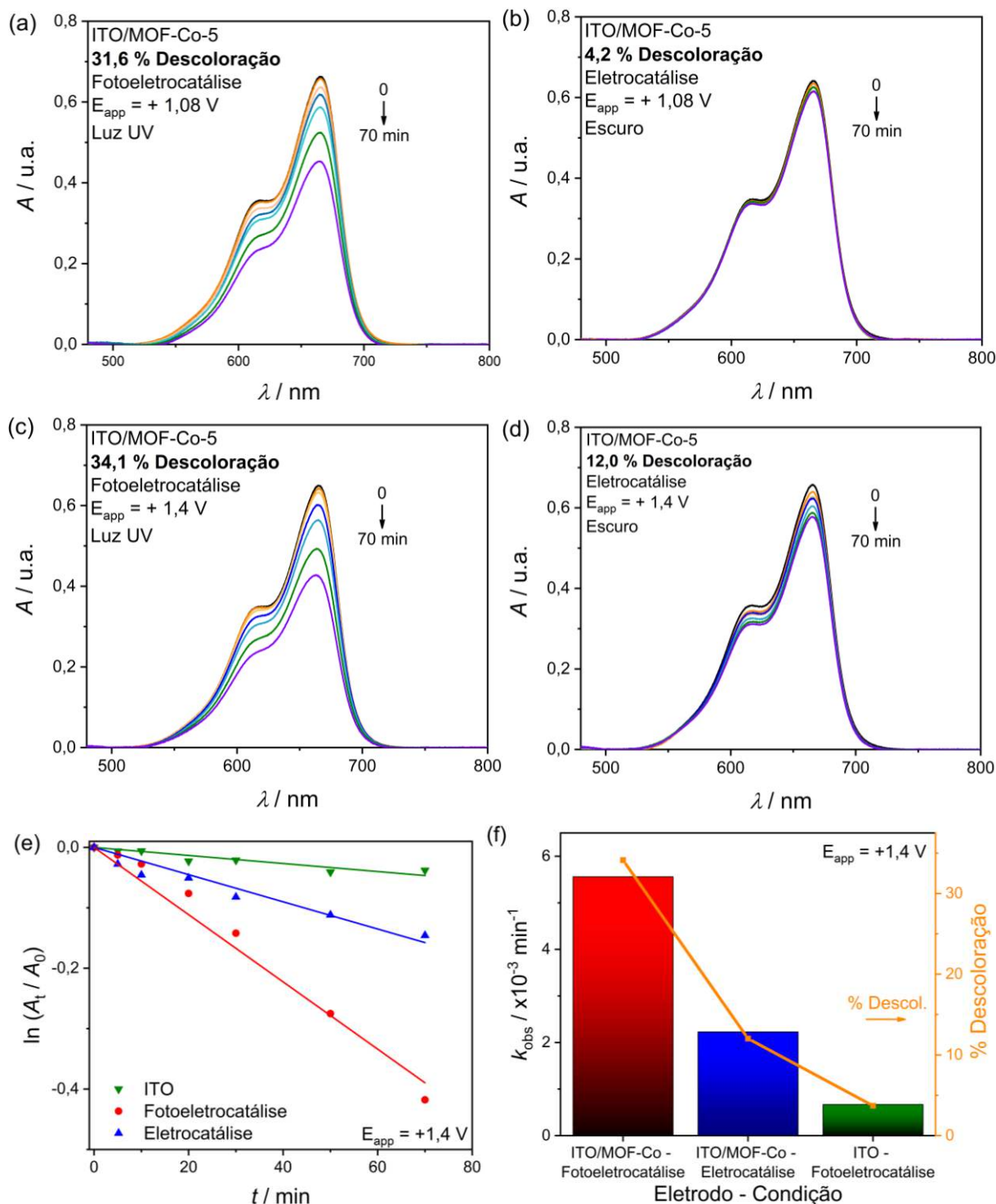


Figura 36 – Variações espectrais durante a reação de descoloração do corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, durante irradiação de luz UV, utilizando o eletrodo ITO/MOF-Co-5 aplicando + 1,08 V em condição (a) fotoeletrocatalítica e, (b), eletrocatalítica. Variações espectrais para a reação de descoloração utilizando + 1,40 V (vs. Ag/AgCl) em condição (c) fotoeletrocatalítica e (d), eletrocatalítica. (e) Curvas cinéticas obtidas aplicando a lei de pseudo-primeira ordem para a reação de descoloração em diferentes condições. (f) Gráfico de comparação dos valores de k_{obs} e porcentagem de descoloração para a reação de descoloração em diferentes condições. Medidas realizadas com os eletrodos ITO (puro) e ITO/MOF-Co-5.

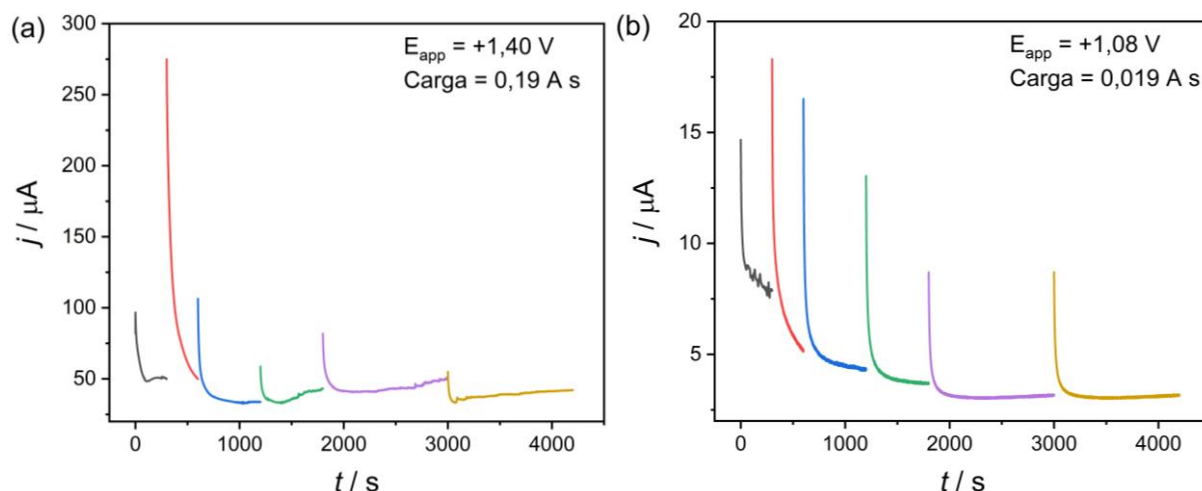


Figura 37 – Curva de corrente em função do tempo para as medidas de fotoeletrocatalise aplicando um potencial de (a) + 1,40 V, e (b) + 1,08 V (vs. Ag/AgCl), utilizando o corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, durante irradiação de luz UV, e o eletrodo ITO/MOF-Co-5 como eletrodo de trabalho. Inserção: valor de carga calculada para a reação de descoloração.

Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos para a reação de descoloração do corante azul de metileno em diferentes condições.

Eletrodo	Potencial aplicado / V	Condição	$k_{\text{obs}} / \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R^2	% descoloração
ITO	+ 1,40	Fotoeletrocatalise	0,70	0,944	3,7
	+ 1,08	Fotoeletrocatalise	4,96	0,982	31,6
ITO/MOF-Co-5	+ 1,08	Eletrocatalise	0,72	0,942	4,2
		Fotoeletrocatalise	5,56	0,984	34,1
	+ 1,40	Eletrocatalise	2,23	0,970	12,0

Com relação ao processo de descoloração fotoeletrocatalítica, um mecanismo simplificado pode ser proposto. Como mencionado no decorrer do trabalho, após a absorção de fóton com energia $h\nu$ superior à sua E_g , o elétron pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução da MOF, resultando na formação do par $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ (R8). A presença de elétrons fotoexcitados na banda de condução do material (e^-_{BC}) é o principal responsável pela redução das moléculas de oxigênio do meio ao radical íon superóxido (O_2^-) (R9), deixando buracos ou lacunas na banda de valência (h^+_{BV}), que darão origem ao radical hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$) (R10) (BACCARO e GUTZ, 2017; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; ZAREI e OJANI, 2017). Após a formação de ambos os radicais, o corante é atacado na superfície do eletrodo de trabalho, resultando em seus produtos de mineralização, como N_2 e CO_2 (BACCARO e GUTZ, 2017; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; ZAREI e OJANI, 2017). Porém, conforme indicado nos estudos de Zarei et al. (ZAREI e OJANI, 2017), a recombinação natural dos pares $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ causa a maior perda de eficiência em um processo fotocatalítico.

Assim, o potencial aplicado em um processo fotoeletrocatalítico faz com que os e^-_{BC} sejam constantemente removidos do sistema, favorecendo uma vida útil mais longa para os pares e^-_{BC}/h^+_{BV} e conseqüentemente, os radicais para a oxidação do corante (BACCARO e GUTZ, 2017; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; ZAREI e OJANI, 2017). Na Figura 38, é proposta uma representação do procedimento fotoeletrocatalítico descrito acima, destacando o sistema eletroquímico utilizado e o processo de excitação em um semiconductor.

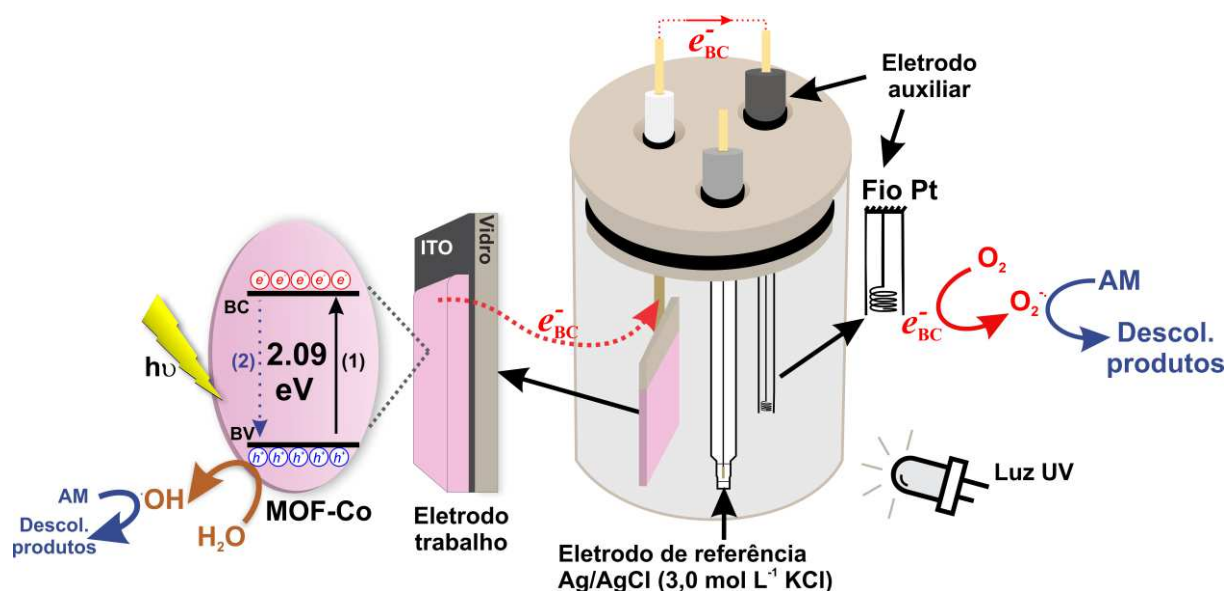
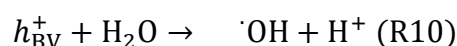
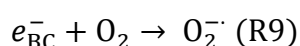
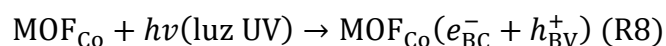


Figura 38 – Representação esquemática do mecanismo de descoloração fotoeletrocatalítica do corante azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) pelo eletrodo ITO/MOF-Co-5, sob irradiação de luz UV e aplicação potencial elétrico.

C2 – 3 CONCLUSÃO

Dessa forma, a técnica de síntese por precipitação foi eficientemente utilizada para obtenção da estrutura metal-orgânica formada a partir do ligante ácido tereftálico e íons cobalto. Os resultados de caracterização por DRX, FTIR, refletância difusa e MEV, foram úteis para caracterização físico-química da amostra, confirmando a estrutura em camadas alternadas de ânions tereftalato e cátions metálicos coordenados de forma octaédrica, bem como suas propriedades morfológicas e ópticas.

Com relação a obtenção do fotoeletrodo, foi possível estudar suas propriedades eletroquímicas ainda não descritas na literatura. Os resultados das voltametrias e cronoamperometria, revelaram a característica de material semiconductor para a MOF-Co. Os resultados eletroquímicos indicaram ainda uma elevada densidade de corrente além da boa reprodutibilidade e uma baixa recombinação dos portadores de carga fotogerados.

Por fim, os resultados da atividade fotoeletrocatalítica também foram importantes por revelar promissoras características a essa MOF. O eletrodo obtido com 5 camadas da MOF-Co embora tenha apresentado uma elevada densidade de corrente, sua performance na reação de descoloração do corante azul de metileno pode ser considerada inferior a outros materiais. No entanto, com as informações obtidas acredita-se que esta MOF seja promissora em futuros estudos envolvendo a reação de separação da água, ativamente pesquisada devido à crescente demanda por hidrogênio e oxigênio gasoso. Dessa forma, com este trabalho foi possível demonstrar como um procedimento simples, rápido e de baixo custo pode ser empregado para obtenção de um material com atraentes propriedades, até então inexploradas na literatura.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados apresentados nessa dissertação de mestrado, as estruturas tereftalatos de ferro e cobalto foram devidamente obtidas através de procedimentos simples, rápido e de baixo custo, permitindo explorar suas propriedades físico-químicas e fotoeletroquímicas. Com relação a MOF-235, foi observado um perfil de semicondutor tipo-n e tipo-p, dependendo das condições experimentais utilizadas. Esse comportamento permitiu explorá-la em duas vertentes: reação de descoloração do corante azul de metileno e na reação de produção de amônia. Em ambas as aplicações foram observados excelentes resultados, que foram comparáveis e até mesmo superiores a muitos materiais comumente utilizados. Diferentemente da MOF-Co, que muito embora tenha proporcionado uma menor atividade fotoeletrocatalítica para a reação de descoloração, seu comportamento eletroquímico indicou uma elevada estabilidade e densidade de corrente durante a incidência de luz, o que abriu caminho para futuros estudos envolvendo sua aplicação em reações de oxidação fotoeletroquímica da água para geração de oxigênio. Além disso, o sucesso da escolha da síntese de precipitação foi fundamental para demonstrar como materiais com propriedades únicas podem ser facilmente obtidos.

Dessa forma, neste trabalho dois materiais ainda pouco conhecidos, tiveram suas propriedades eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas reveladas, demonstrando como essa classe de materiais pode ser útil para solucionar graves problemas da humanidade.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, Laís W. e colab. **Simple, fast, and low-cost synthesis of MIL-100 and MIL-88B in a modified domestic microwave oven.** *Materials Letters*, v. 276, p. 128127, Out 2020.
- ALLEN, J. Bard e LARRY, R. Faulkner. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** 2. ed. New York: Wiley, 2000.
- ANBIA, Mansoor e HOSEINI, Vahid e SHEYKHI, Sara. **Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235).** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, n. 3, p. 1149–1152, Maio 2012.
- ARCHANA, K. e colab. **Super paramagnetic ZIF-67 metal organic framework nanocomposite.** *Composites Part B: Engineering*, v. 158, p. 384–389, Fev 2019.
- ARCHELA, Edson e colab. **n-ZnO/p-Cu₂O Heterojunction Electrode: Characterization and Evaluation of Their Photoelectrochemical Properties.** *International Journal of Electrochemical Science*, p. 3581–3594, Abr 2019.
- ATKINS, Peter e DE PAULA, Julio e KEELER, James. **Atkins' Physical Chemistry.** 11. ed. [S.l.]: OUP Oxford, 2017.
- BACCARO, Alexandre e GUTZ, Ivano. **Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala.** *Química Nova*, v. 41, p. 326–339, 2017.
- BAGHERZADEH, Mojtaba e ASHOURI, Fatemeh e ĐAKOVIĆ, Marijana. **Synthesis, characterizations and catalytic studies of a new two-dimensional metal-organic framework based on Co-carboxylate secondary building units.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 223, p. 32–37, Mar 2015.
- BAI, Shouli e colab. **Triadic layered double hydroxide modified semiconductor heterojunction for PEC water splitting.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 10, p. 4076–4084, 16 Mar 2020.
- BARRETT, Elliott P. e JOYNER, Leslie G. e HALENDA, Paul P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1 Jan 1951.
- BATISTA, Luiz Carlos Domingos e colab. **Metal-organic framework-modified carbon paste electrode for determining lead in aqueous solutions.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 15, p. 10081–10092, Out 2020.
- BATISTA, Luiz Carlos Domingos e colab. **Metal organic framework-235 (MOF-235) modified carbon paste electrode for catechol determination in water.** *Electroanalysis*, v. 33, n. 1, p. 57–65, 2 Jan 2021.

- CAI, Kedi e colab. **Study on leaf-shaped cobalt-based metal-organic frameworks synthesized by solvothermal method as high discharge current density air cathode catalyst for lithium-oxygen batteries.** *Ionics*, v. 26, n. 5, p. 2673–2680, 17 Maio 2020.
- CALLISTER, William D. e RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAMARGO, Luan Pereira e colab. **Copper pyrovanadate electrodes prepared by combustion synthesis: evaluation of photoelectroactivity.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 24, n. 8, p. 1935–1950, 30 Ago 2020.
- CHAGAS, Aécio Pereira. **A síntese da amônia: alguns aspectos históricos.** *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 240–247, Fev 2007.
- DA SILVA, M. R. e colab. **Dip-coating deposition of resistive BiVO₄ thin film and evaluation of their photoelectrochemical parameters under distinct sources illumination.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 6, p. 1527–1538, 27 Jun 2016.
- DE SMEDT, Caroline e colab. **Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions.** *Adsorption*, v. 21, n. 3, p. 243–254, 6 Abr 2015.
- DENG, Qijiu e colab. **Facile synthesis of Fe-based metal-organic framework and graphene composite as an anode material for K-ion batteries.** *Ionics*, v. 26, n. 11, p. 5565–5573, 11 Nov 2020.
- DOS SANTOS, Wayler S. e colab. **Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like BiVO₄/β-Bi₄V₂O₁₁ photoanodes fabricated by spray pyrolysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, p. 247–256, Mar 2016.
- ERUCAR, Ilknur e KESKIN, Seda. **Efficient storage of drug and cosmetic molecules in biocompatible metal organic frameworks: a molecular simulation study.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 7, p. 1929–1939, 24 Fev 2016.
- FREM, Regina e colab. **MOFs (metal-organic frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos.** *Química Nova*, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.
- FURUKAWA, Hiroyasu e colab. **The chemistry and applications of metal-organic frameworks.** *Science*, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 30 Ago 2013.
- GARCIA-SEGURA, Sergi e BRILLAS, Enric. **Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 31, p. 1–35, Jun 2017.
- GAYA, Umar Ibrahim e ABDULLAH, Abdul Halim. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*

Reviews, v. 9, n. 1, p. 1–12, Mar 2008.

GELDERMAN, K. e LEE, L. e DONNE, S. W. **Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation.** Journal of Chemical Education, v. 84, n. 4, p. 685, Abr 2007.

GRIGOLO, T. A. e colab. **Catalytic properties of a cobalt metal–organic framework with a zwitterionic ligand synthesized in situ.** Dalton Transactions, v. 46, n. 45, p. 15698–15703, 2017.

GUO, Rui e colab. **Effects of morphology on the visible-light-driven photocatalytic and bactericidal properties of BiVO₄/CdS heterojunctions: a discussion on photocatalysis mechanism.** Journal of Alloys and Compounds, v. 817, p. 153246, Mar 2020.

HAGFELDT, Anders e colab. **Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: the effect of oxygen studied by photocurrent transients.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 381, n. 1–2, p. 39–46, Jan 1995.

HAMIDIPOUR, Lida e FARZANEH, Faezeh. **Cobalt metal organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the oxidation of alkanes and alkenes.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 109, n. 1, p. 67–75, 13 Jun 2013.

HAQUE, Enamul e JUN, Jong Won e JHUNG, Sung Hwa. **Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235).** Journal of Hazardous Materials, v. 185, n. 1, p. 507–511, Jan 2011.

HASAN, Zubair e colab. **Reduction of p-nitrophenol by magnetic Co-carbon composites derived from metal organic frameworks.** Chemical Engineering Journal, v. 298, p. 183–190, Ago 2016.

HONGXING, Dong e QIUPING, Liu e YUEHUI, He. **Preparation of nanoporous BiVO₄/TiO₂/Ti film through electrodeposition for photoelectrochemical water splitting.** Royal Society Open Science, v. 5, n. 9, p. 180728, 19 Set 2018.

HOSKINS, Bernard F. e ROBSON, Richard. **Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments.** Journal of the American Chemical Society, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, Jul 1989.

HU, Jin-Song e colab. **Syntheses, structures, and photochemical properties of six new metal–organic frameworks based on aromatic dicarboxylate acids and V-shaped imidazole ligands.** Crystal Growth & Design, v. 10, n. 9, p. 4135–4142, Set 2010.

Ji, Liudi e colab. **Morphology-dependent electrochemical sensing performance of metal (Ni, Co, Zn)-organic frameworks.** Analytica Chimica Acta, v. 1031, p. 60–66, Nov 2018.

- JOSEPHINE, A Juliat e colab. **Effect of pH on visible-light-driven photocatalytic degradation of facile synthesized bismuth vanadate nanoparticles.** *Materials Research Express*, v. 7, n. 1, p. 015036, 7 Jan 2020.
- KADUK, James A. **Terephthalate salts of dipoisitive cations.** *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, v. 58, n. 5, p. 815–822, 1 Out 2002.
- KINOSHITA, Yukio e colab. **The crystal structure of bis(adiponitrilo)copper(I) nitrate.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 32, n. 11, p. 1221–1226, Nov 1959.
- KORTUM, Gustav. **Reflectance Spectroscopy.** 1. ed. New York: Springer-Verlag, 1969.
- KUSMIEREK, Elzbieta. **Semiconductor electrode materials applied in photoelectrocatalytic wastewater treatment—an overview.** *Catalysts*, v. 10, n. 4, p. 439, 18 Abr 2020.
- LE, Thuan D. e colab. **1,5-Benzodiazepine synthesis via cyclocondensation of 1,2-diamines with ketones using iron-based metal–organic framework MOF-235 as an efficient heterogeneous catalyst.** *Journal of Catalysis*, v. 333, p. 94–101, Jan 2016.
- LEÃO-NETO, Vanildo Souza e colab. **Fabrication of rGO/ α -Fe₂O₃ electrodes: characterization and use in photoelectrocatalysis.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 19, p. 16882–16897, 29 Out 2020.
- LEE, JeongYong e colab. **Metal–organic framework materials as catalysts.** *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 5, p. 1450, 2009.
- LI, Hailian e colab. **Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.** *Nature*, v. 402, n. 6759, p. 276–279, Nov 1999.
- LI, Yingjie e colab. **Facile synthesis of MOF 235 and its superior photocatalytic capability under visible light irradiation.** *RSC Advances*, v. 6, n. 20, p. 16395–16403, 2016.
- LICHT, Stuart e colab. **Ammonia synthesis by N₂ and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe₂O₃.** *Science*, v. 345, n. 6197, p. 637–640, 8 Ago 2014.
- LIU, Guang-Xiang e colab. **Hydrothermal synthesis of two novel three-dimensional cobalt(II) metal–organic frameworks based on polycarboxylate and benzotriazole.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 362, n. 6, p. 1755–1760, Abr 2009.
- LIU, Guoqiang e colab. **Ambient electrosynthesis of ammonia on a core–shell-structured Au@CeO₂ catalyst: contribution of oxygen vacancies in CeO₂.** *Chemistry – A European Journal*, v. 25, n. 23, p. 5904–5911, 23 Abr 2019.
- LIU, Guoqiang e ZHAO, Cuijiao e DING, Shimin. **Electrocatalytic reduction of nitrogen to ammonia under ambient conditions using a nanorod-structured MoN catalyst.** *New Journal of Chemistry*, 2020.

- LIU, Lu e colab. **Fabrication of graphene oxide wrapped Ti/Co₃O₄ nanowire photoanode and its superior photoelectrocatalytic performance.** *Nanotechnology*, v. 31, n. 22, p. 225303, 29 Maio 2020.
- LOWELL, S. e colab. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density.** Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. v. 16.
- LUTZE, Philip. PSE tools for process intensification. [S.l.: s.n.], 2015. p. 35–40.
- MA, Zhewen e colab. **Preparation and hydrogen storage properties of MgH₂-trimesic acid-TM MOF (TM=Co, Fe) composites.** *Journal of Materials Science & Technology*, v. 35, n. 10, p. 2132–2143, Out 2019.
- MANJUNATHA, Revanasiddappa e SCHECHTER, Alex. **Electrochemical synthesis of ammonia using ruthenium–platinum alloy at ambient pressure and low temperature.** *Electrochemistry Communications*, v. 90, p. 96–100, Maio 2018.
- MAO, Xuanxiang e colab. **β-Cyclodextrin functionalization of metal-organic framework MOF-235 with excellent chemiluminescence activity for sensitive glucose biosensing.** *Talanta*, v. 188, p. 161–167, Out 2018.
- MIRABELLA, Francis M. **Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy.** 1. ed. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1998.
- MORGAN, J. W. e ANDERS, E. **Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 77, n. 12, p. 6973–6977, 1 Dez 1980.
- MORITA, Tokio e ASSUMPÇÃO, Rosely M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos.** 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.
- NAKAMOTO, Kazuo e MORIMOTO, Yuki Yoshi e MARTELL, Arthur E. **Infrared spectra of aqueous solutions. I. Metal chelate compounds of amino acids.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 83, n. 22, p. 4528–4532, Nov 1961.
- NAREEJUN, Watcharapong e PONCHIO, Chatchai. **Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO₃/BiVO₄ photoanode electrode.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 212, n. March, p. 110556, 2020.
- PELISSARI, Marcelo Rodrigues da Silva e colab. **Characterization and Photo-Induced Electrocatalytic Evaluation for BiVO₄ Films Obtained by the SILAR Process.** *Electrocatalysis*, 12 Feb 2021.
- PRATOMO, Uji e PURNAMA, Indra e MULYANA, Jacob Yan. **Photo-induced water oxidation via cascade charge transfer on nanostructured BiVO₄/TiO₂ modified with dye**

- and co-catalyst molecules.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 500, n. October 2019, 2020.
- REDDY, Ch Venkata e colab. **Copper-doped ZrO₂ nanoparticles as high-performance catalysts for efficient removal of toxic organic pollutants and stable solar water oxidation.** *Journal of Environmental Management*, v. 260, n. November 2019, p. 110088, Abr 2020.
- REDLICH, Carrie A. **Liver disease associated with occupational exposure to the solvent dimethylformamide.** *Annals of Internal Medicine*, v. 108, n. 5, p. 680, 1 Maio 1988.
- RIBEIRO, Daniel. **Processo de Haber-Bosch.** *Revista de Ciência Elementar*, v. 1, n. 1, p. 1–2, 30 Dez 2013.
- ROUQUEROL, Françoise e ROUQUEROL, Jean e SING, Kenneth. *Methodology of adsorption at the gas–solid interface. Adsorption by Powders and Porous Solids.* [S.l.]: Elsevier, 1999. p. 51–92.
- SARASA, J e colab. **Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation.** *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2721–2727, Set 1998.
- SHAMAEI, Shabnam e colab. **Ultrasound-assisted coating of silk yarn with nano-porous Co₃(BTC)₂·H₂O with iodine adsorption affinity.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 431, p. 66–72, Ago 2013.
- SHERIF, Fawzy G. **Heavy metal terephthalates.** *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 9, n. 3, p. 408–412, 1 Set 1970.
- SHI, Xinjian e colab. **General characterization methods for photoelectrochemical cells for solar water splitting.** *ChemSusChem*, v. 8, n. 19, p. 3192–3203, Out 2015.
- SHIRAIISHI, Yasuhiro e colab. **Photocatalytic dinitrogen fixation with water on bismuth oxychloride in chloride solutions for solar-to-chemical energy conversion.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 142, n. 16, p. 7574–7583, 22 Abr 2020.
- SHOOTO, N.D. e colab. **Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution.** *Asian Journal of Chemistry*, v. 28, n. 2, p. 277–281, 2016.
- SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W. **Química inorgânica.** 4 ed ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- SINGH, Chanderpratap e MUKHOPADHYAY, Subhabrata e HOD, Idan. **Metal–organic framework derived nanomaterials for electrocatalysis: recent developments for CO₂ and N₂ reduction.** *Nano Convergence*, v. 8, n. 1, p. 1, 5 Dez 2021.
- SKOOG, Douglas A. e HOLLER, F. James e NIEMAN, Timothy A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SMIL, Vaclav. **Detonator of the population explosion.** *Nature*, v. 400, n. 6743, p. 415–415,

Jul 1999.

SMIL, Vaclav. **Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production**. London: MIT Press, 2001.

SOLTANI, Tayyebeh e LEE, Byeong-Kyu. **Ag-doped BiVO₄/BiFeO₃ photoanode for highly efficient and stable photocatalytic and photoelectrochemical water splitting**. *Science of The Total Environment*, v. 736, p. 138640, Set 2020.

SONG, Zhuonan e colab. **Nanovalved adsorbents for CH₄ storage**. *Nano Letters*, v. 16, n. 5, p. 3309–3313, 11 Maio 2016.

SU, Jinzhan e colab. **Nanostructured WO₃/BiVO₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting**. *Nano Letters*, v. 11, n. 5, p. 1928–1933, 11 Maio 2011.

SUDI, Andrea C. e CÔTÉ, Adrien P. e YAGHI, Omar M. **Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new “acs” topology**. *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 2998–3000, Maio 2005.

SUESS, Hans E. e UREY, Harold C. **Abundances of the elements**. *Reviews of Modern Physics*, v. 28, n. 1, p. 53–74, 1 Jan 1956.

THACKER, C. M. e FOLKINS, H. O. e MILLER, E. L. **Free energies of formation of gaseous hydrocarbons and related substances**. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 33, n. 5, p. 584–590, Maio 1941.

THOMMES, Matthias e colab. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 Out 2015.

TRAN, Nguyen Tien e colab. **Synthesis of Cu-doped MOF-235 for the degradation of methylene blue under visible light irradiation**. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 40, n. 2, p. 112–117, 21 Fev 2019.

TRIPATHY, Rajat K. e SAMANTARA, Aneeya K. e BEHERA, J. N. **A cobalt metal–organic framework (Co-MOF): a bi-functional electro active material for the oxygen evolution and reduction reaction**. *Dalton Transactions*, v. 48, n. 28, p. 10557–10564, 2019.

TUCK, Christopher Candice. **Iron ore statistics and information**. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/iron-ore-statistics-and-information>>. Acesso em: 9 fev 2021.

UNITED NATIONS. **World population prospects 2019: highlights**. New York: United Nations, 2019.

VAN DER HAM, Cornelis J. M. e KOPER, Marc T. M. e HETTERSCHEID, Dennis G. H. **Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer**. *Chem. Soc. Rev.*, v.

43, n. 15, p. 5183–5191, 2014.

WANG, Rui e colab. **A multilevel reuse system with source separation process for printing and dyeing wastewater treatment: a case study.** *Bioresource Technology*, v. 247, p. 1233–1241, Jan 2018.

WANG, Yang e colab. **Metal–organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 177, p. 1161–1166, Fev 2013.

WEBER AGUIAR, Laís e colab. **Evaluation of the synthetic methods for preparing metal organic frameworks with transition metals.** *AIMS Materials Science*, v. 5, n. 3, p. 467–478, 2018.

WOOD, D. L. e TAUC, J. **Weak absorption tails in amorphous semiconductors.** *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 15 Abr 1972.

XIAO, Juan-Ding e JIANG, Hai-Long. **Metal–organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis.** *Accounts of Chemical Research*, v. 52, n. 2, p. 356–366, 19 Fev 2019.

XIE, Hongtao e colab. **Oxygen vacancies of Cr-doped CeO₂ nanorods that efficiently enhance the performance of electrocatalytic N₂ fixation to NH₃ under ambient conditions.** *Inorganic Chemistry*, v. 58, n. 9, p. 5423–5427, 6 Maio 2019.

YAN, Zihao e colab. **Recent advanced materials for electrochemical and photoelectrochemical synthesis of ammonia from dinitrogen: one step closer to a sustainable energy future.** *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 11, p. 1902020, 23 Mar 2020.

YANG, Qihao e XU, Qiang e JIANG, Hai-Long. **Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis.** *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 15, p. 4774–4808, 2017.

YOON, Ji Hye e colab. **A porous mixed-valent iron MOF exhibiting the acs net: Synthesis, characterization and sorption behavior of Fe₃O(F₄BDC)₃(H₂O)₃·(DMF)_{3.5}.** *Catalysis Today*, v. 120, n. 3–4, p. 324–329, 28 Fev 2007.

ZAREI, Ebrahim e OJANI, Reza. **Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 21, n. 2, p. 305–336, 23 Fev 2017.

ZHANG, Haifeng e CHENG, Chuanwei. **Three-dimensional FTO/TiO₂/BiVO₄ composite inverse opals photoanode with excellent photoelectrochemical performance.** *ACS Energy Letters*, v. 2, n. 4, p. 813–821, 14 Abr 2017.

ZHAO, Yunxuan e colab. **Ammonia detection methods in photocatalytic and electrocatalytic experiments: how to improve the reliability of NH₃ production rates?** *Advanced Science*, v. 6, n. 8, p. 1802109, 15 Abr 2019.