



Programa de Pós-Graduação em Química

Departamento de Química Fundamental

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Universidade Federal de Pernambuco

**MÉTODOS DE SÍNTESE DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICOS
DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ E DERIVADOS E APLICAÇÕES PARA
SENSORES ELETROQUÍMICOS**

POR

GILVALDO GENTIL DA SILVA

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA

**Recife
2015**

GILVALDO GENTIL DA SILVA

**MÉTODOS DE SÍNTESE DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICOS
DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ E DERIVADOS E APLICAÇÕES PARA
SENSORES ELETROQUÍMICOS**

ORIENTADORES: Prof^o Dr. SEVERINO ALVES JÚNIOR
Prof^o. Dr. MARCELO NAVARRO
CO-ORIENTADOR: Dr. ROGÉRIO TAVARES RIBEIRO

Agência Financiadora: CNPq, Capes.

Exame de Tese do Doutorado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Recife
2015**

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

S586m Silva, Gilvaldo Gentil da.
Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos de $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]_n$
e derivados e aplicações para sensores eletroquímicos . / Gilvaldo Gentil da
Silva. – Recife: O Autor, 2015.
185 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental, 2015.
Inclui referências e anexo.

1. Química inorgânica. 2. Eletroquímica. 3. Ablação a laser. I. Alves
Júnior, Severino. (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-39

GILVALDO GENTIL DA SILVA

Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e Derivados e Aplicações para Sensores Eletroquímicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 19/06/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Severino Alves Júnior (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Beate Saegesser Santos

Departamento de Ciências Farmacêuticas
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Padron Hernandez

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Jorge Luiz Neves

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Euzébio Skovroinski

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Eu não o dexarei, não posso deixá-lo, porque você é a Minha criação e o Meu produto, Minha filha e Meu filho, Meu objeto e Meu... Eu. Por isso, chama-Me sempre que estiver separado da paz que Eu sou. Eu estarei sempre presente. Com Verdade. Luz. E Amor.

(Conversando com Deus-NEALE DONALD WALSCH)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar e sempre, quero agradecer a **DEUS** e à Fonte de tudo que está neste trabalho, tudo que é vida - e da própria vida.

Em segundo, Além de meus pais: Maria Carmelita da Silva, Gentil costa da Silva (em Memória) e família, aos meus mestres, principalmente os orientadores: Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior, (UFPE-dQF), e Prof^o. Dr. Marcelo Navarro, (UFPE-dQF), o co-orientador: Dr. Rogério Ribeiro Tavares, colaboradores: Prof^o. Dr. Alberto Nova Araújo, (UFPT), Prof^o. Dr. Maria da Conceição B. S. M. Montenegro, (UFPT), Ana Paula Paim, (UFPE-dQF), Prof^o. Dr. Bráulio, (UFRN), Prof^o. Dr. Joanna Kulesza (UFPE-DQF), Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández, (UFPE-DF), Dr. Prof^o. Fernando Luís de Araújo Machado, (UFPE-DF), aos professores do (UFPE-dQF), Prof^o. Dr. Benícios (em memória), Prof^o Dr. Jorge Neves, (UFPE-dQF), Prof^o. Dr. Walter M. Azevedo, (UFPE-dQF), Prof^o. Dr. Flamarion B. Diniz, (UFPE-dQF), Dr. Sérgio L. Campelo, (UFPE-DF), Dr. Euzébio (Shokolowisky), Prof^o Dr. Antônio Carlos Pavão, (UFPE-dQF), Prof^o. Dr. Ricardo Longo, Prof^o. Luís Alberto (UPE-FFPNM), Prof^o. Maria Auxiliadora, (UPE-FFPNM), companheiros (as) do laboratório BSTR: (Carlos, Fauston, Leonis, Rodrigues, Guilherme, Danilo, Iane, Raquel, Amanda, Alice, Talita, Betinha e demias colegas). Aos analistas: Eliete, Elaine e Elias, (DQF), Sérgio e Tarcila, (DF). Aos Professores do ensino médio: Prof^o Oscar, Prof^o. José Belo. Meus amigos Leonardo de morais, Aldsonpina, Gerson, Vinícios e demais Cabra Safados, Rivaldo (em memória), e a quem me quer bem.

“Em terceiro, está claro para mim que todos nós poderíamos fazer uma lista das pessoas que exerceram influência em nossas vidas de modos tão significativos e profundos que são indescritíveis; partilharem conosco sua sabedoria, contaram-nos as suas verdades, suportaram nossas falhas e fraquezas com uma paciência infinita e nos enxergaram através delas, vendo o melhor. Pessoas que, em sua aceitação de nós, assim como em sua recusa em aceitar as partes de nós que sabiam que não tínhamos escolhidos, fizeram-nos crescer; ficar de algum modo maior”. (**Conversando com Deus-NEALE DONALD WALSCH**)

Ao CNPq e Capes pela ajuda financeira

RESUMO

Na elaboração de sínteses para estrutura metal-orgânica (Cu_3BTC_2), conhecido como MOE-199, ou HKUST-1, uma rota e dois métodos foram desenvolvidos: Eletroquímica em temperatura ambiente (TA) e moderada (TM), sonoeletroquímica e ablação de laser em líquido, a qual proporcionou um material desejado com moderado rendimento. Muitas técnicas de caracterização (XRD, FT-IR, SEM, e TGA) mostraram que o HKUST-1 foi obtido em muitos métodos. No entanto, foram encontradas diferenças interessantes em funcionalização, dependendo das condições de síntese que produziram a mesma estrutura de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ com hospedeiros, mas com diferentes espécies hóspedes coordenada em geral. Por análise de padrão de DRX foi possível identificar os picos característicos de CuO no método EQ do material obtido com fase secundária, mostrando que esta metodologia é bastante versátil dando lugar a este produto, embora o complexo $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ tenha obtido bons rendimentos. Independentemente da fonte de energia aplicada, em todos os processos, a desejada MOE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ foi obtida. A fim de determinar se o método de síntese teve impacto diretamente sobre o comportamento eletroquímico do material, foi aplicada a voltametria cíclica (CV), para investigação. Os resultados eletroquímicos demonstraram que a resistência à contribuição farádica, aumenta na seguinte ordem: $\text{Cu-MOF}_{\text{SEQ}} < \text{Cu-MOF}_{\text{EQ(TA)}} < \text{Cu-MOF}_{\text{EQ(TM)}} < \text{Cu-MOF}_{\text{LAL}}$. Este comportamento pode ser associado com a presença de CuO em $\text{Cu-MOF}_{\text{EQ(TM)}}$ e de cobre em $\text{Cu-MOF}_{\text{LAL}}$. No entanto, a MOE sintetizada à temperatura ambiente mostrou um teor menor de cobre, o que pode ser eletroquimicamente transformada, bem como a pureza, em comparação com os obtidos por método eletroquímico em temperatura moderada (TM) e a ablação a laser no estado líquido (LAL). Igual procedimento foi usado para os derivados de $\text{Cu-MOF}_{\text{EQ(RT)}}$: $\text{Cu}(\text{TFP})\text{-MOF}$, and $\text{Cu}(\text{TPP})\text{-DMF-MOF}$. Eles apresentaram a seguinte ordem de crescimento: $\text{Cu}(\text{TFP})\text{-MOF} < \text{Cu}(\text{TFP})\text{DMF-MOF} < \text{Cu-MOF} < \text{Cu}(\text{DMF})\text{-MOF}$. Este comportamento pode ser associado à presença da tetrafenilporfirina em $\text{Cu}(\text{TPP})\text{-MOF}_{\text{EQ}}$ e $\text{Cu}(\text{TPP})\text{-DMF-MOF}_{\text{EQ}}$. Seus comportamentos eletroquímicos apresentaram uma grande resistência farádica mostrando o porquê dos seus efeitos de métodos.

Palavra-Chave: Amperometria. MOE. Sensor. Potencial. Tetrafenilporfirina. Eletrodo.

ABSTRACT

In the elaboration of syntheses for metal-organic framework [Cu₃(BTC)₂] (commonly known as MOF-199 or HKUST-1), one route and two methods were developed: Electrochemical in room temperature (RT) and upper (HT), sonoelectrochemical and Laser ablation in Liquid (LAL); which afforded the desired material in moderate yields. Several characterization techniques (XRD, FT-IR, SEM and TGA) showed that HKUST-1 was obtained in every method. However, were found interesting differences in functionalization depending on the electrochemical synthesis conditions which produced the same [Cu₃(BTC)₂] host network but with different coordinative and bulk molecular guests. By XRD pattern analysis, it was possible to identify characteristic peaks of CuO and DMF in the EQ, obtained material as secondary phase, showing that this methodology is quite harsh giving place to this product, although the [Cu₃(BTC)₂] complex was obtained in good yield. Regardless the energy source applied, in all three cases the desired [Cu₃(BTC)₂] MOF was obtained. In order to determine if the method of synthesis had impacts directly on the electrochemical behavior of the material was applied cyclic voltammetry (CV), for investigation. The electrochemical results have shown that the resistance to the faradic contribution, increase in the following order: Cu-MOF_{SEQ} < Cu-MOF_{EQ}(RT) < Cu-MOF_{EQ}(HT) < Cu-MOF_{LAL}. This behavior can be associated to the presence of CuO in Cu-MOF_{EQ}(HT) and Copper in Cu-MOF_{LAL}. However, the synthesized MOF at room temperature showed a smaller content of copper, which could be electrochemically transformed, as well as purity, in comparison with those obtained by electrochemical (HT) and Laser ablation in Liquid (LAL) methods. The same procedure was used for derived of Cu-MOF_{EQ}(RT): Cu(TFP)-MOF, and Cu(TPP).DMF-MOF. They presented the following growing order: Cu(TFP)-MOF_{EQ} < Cu(TFP)DMF-MOF_{EQ} < Cu-MOF_{EQ} < Cu(DMF)-MOF_{EQ}. This behavior can be associated to the presence of tetraphenylporphyrin in Cu(TPP)-MOF_{EQ} and Cu(TPP).DMF-MOF_{EQ}. Their behaviors electrochemical presented a larger resistance faradáica showing the reason of the effects of methods be different.

Keywords: Amperometric. MOF. Sensor. Potential. Tetraphenylporphyrin. Electrode.

LISTA DE FIGURAS

- Figura I.1:** Esquema ilustrativo da formação de uma Estrutura Metal- Orgânica em três estágios de sua arquitetura molecular. Inicialmente a coordenação se processa de modo em (1D), passando a (2D) como unidade primária de construção, e terminando em (3D), uma unidade secundária de construção como matriz. (Adaptada de [5]). 31
- Figura I.2:** (a) Mostra a célula eletroquímica para a síntese da MOE's com (ET) e (CE) de cobre. (b) Mostra outro esquema de uma célula de síntese eletroquímica com as seguintes legendas: ET = eletrodo trabalho (vermelho), ER = eletrodo de referência (azul), CE = contra eletrodo (preto) ou auxiliar. 36
- Figura I.3:** Mostra a síntese da MOE por ablação a laser em líquido. Irradiado por **Second harmonic of a pulsed Nd:YAG laser (Quantel, model Brilliant B)**, operando a 10 Hz com 5 ns de largura de pulso (Departamento de Química Fundamental/UFPE). 37
- Figura I.4:** Representação esquemática da roda de pás, (paddle-wheel), unidade de primária de construção, (UPC), se organizando para formar a unidade secundária de construção, (USP) da CuBTC-MOE). 38
- Figura I.5:** Mostra três classes de estrutura de roda de pás, (paddle-wheel), como: (Classe a) escalonado, (Classe b) degraus, e (Classe c) pontes de coordenação [38-40]. 39
- Figura I.6:** Alguns modos de coordenação do grupo carboxilato, em (a) monodentado, (b) quelato, (c) ponte monoatômica, ou ponte oxo, (d) ponte bidentada (anti, anti), (e) ponte bidentada (sin, anti), e (f) ponte bidentada (sin, sin), [44]. 40
- Figura I.7:** Estrutura porosa do HKUST-1. Os maiores poros da estrutura são enfatizados por esferas de Borgonha, com os raios de poros (r) descritos em Å. O HKUST-1 tem três tamanhos de poros notavelmente diferentes, enfatizado por esferas, pretas, cinzas e vermelha, com seus respectivos raio [50]. 41
- Figura I.8:** Mostra o alinhamento da banda de valência resultante para o material poroso, HKUST-1, e observa-se que os valores são apresentados para o estado fundamental singleto antiferromagnético (linhas sólidas), estado excitado tripleto (preto linhas tracejadas), e o singleto de camada fechada (linhas pontilhadas rosa). Os potenciais redox da água são descritos como linhas horizontais, e os valores para os sólidos inorgânicos, óxido de zinco, ZnO e titânio TiO₂ são retiradas à partir de recentes cálculos incorporado por cluster. Adaptado de [53-54]. 42
- Figura I.9:** Representação esquemática da desidratação do [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃.xH₂O]_n para dá [Cu₃(BTC)₂], e subsequentemente readsorção do aldeído dando [Cu₃(BTC)₂(C₆H₅CHO)_x], R = C₆H₅CHO, [67] com mudança de cor da nova substância. 43

Figura I.10: Mostra a susceptibilidade magnética dependente da temperatura para $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2\text{L}_3]_n$ com inserção a baixa temperatura apresenta um comportamento da lei de Curie-Weiss para o ligante L igual à piridina. 44

Figura I.11: Curva de susceptibilidade molar e o momento magnético efetivo vs. temperatura para o acetato de cobre monohidratado [72]. 46

Figura I.12: Espectro de RPE em pó com CW banda-X em 6 K com ativação do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, b) adsorção imediata do DTBN, c) depois de um tratamento termal do DTBN, e d) depois remoção subsequente das moléculas do DTBN em vácuo. Adaptado da referência [73,74]. 47

Figura I.13: Mostra a difração de raios-X padrão em pó de CuBTC-MOE obtidas através de diferentes metodologias. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199). Os picos tabelados como Cu_2O foram identificado com 01-1142 ICPDS cartão [75-78]. 49

Figura I.14: Mostram espectros de FT-IV de amostras CuBTC-MOE's para os métodos de (US), (ST), e (RT). As setas indicam os pontos de bandas significantes devido à coordenação no cobre da molécula. 50

Figura I.15: Mostra a análise termogravimétrica e correspondente curva a termogravimétrica diferencial da síntese de CuBTC-MOE obtida por diferentes métodos [81]. 51

Figura I.16: : Influência dos métodos de síntese na morfologia de CuBTC-MOE observada por MEV. A barra das escalas corresponde a 10 μm para (a) e 5 μm para (b) e (c) [83]. 52

Figura I.17: Em (a) Mostra a imagem original da microscopia eletrônica de varredura dos cristalitos de HKUST-1 preparados eletroquimicamente, (escala: 1 μm) pelo grupo da BASF. Em (b) e (c) a microscopia eletrônica de varredura dos cristalitos da CuBTC-MOE preparada eletroquimicamente sobre a influência do solvente sobre a influência da temperatura, (barra: 10 μm e 5 μm respectivamente) [84-90]. 53

Figura I.18. Crescimento eletroquímico de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ sobre o anodo de cobre. Variadas condições de sínteses foram indicadas como: (a) 50:50 H_2O / EtOH , 2.5 V, 30 min. (b) 25:75 H_2O / EtOH , 2.5 V, 10 min, e (c) 30:30 H_2O / EtOH , com suas respectivas escala em barras, [91,92]. 54

Figura I.19: Mostra Padrões de DRX (Co-K α radiação) de amostras eletroquimicamente sintetizadas em diferentes temperaturas em comparação com o padrão simulado de HKUST-1. Área superficial utilizando BET-(N_2) (calculada entre 0,01 e 0,05 P/P_0) está indicada para cada amostra [100,101]. 55

Figura I.20: Comparação de Voltametria cíclica de CuBTC-MOE com carbono vítreo em cloreto de lítio (LiCl). Inserção de voltametria linear, [102,105]. 56

Figura I.21: Mostra os microporosos de estruturas metal-orgânicos exemplificadas pela formação competitiva de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, à esquerda, e a catena-triaqua-um, $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ à direita. 57

Figura III.1a: Os eletrodos de cobre utilizados na célula eletroquímica para as sínteses da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$. 67

Figura III.1b: A amostra de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ sintetizada por via eletroquímica com técnica de voltametria cíclica. 68

Figura III.2: Esquema da síntese eletroquímica de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ nos sistemas eletroquímicos com a razão de DMF/ H_2O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5) em temperatura ambiente e acima de 50 °C com aplicação de um potencial, ou uma corrente. 69

Figura III.3: A amostra, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, por via eletroquímica apresentando cor azul, com o pH da solução final próximo a cinco. 72

Figura III.4: Os voltamogramas cíclicos dos sistemas: 2/8, 3/7, 4/6, e 5/5, com as oxidações do eletrodo de cobre e seus potenciais de picos de redução, após a nucleação. 73

Figura III.5: Mostram curvas de um modelo matemático polinomial para cada sistema eletroquímico na síntese da Cu(BTC)-MOE: (—) Sistema 1/9, (—) Sistema 2/8, (—) sistema 3/7, (—) sistema 4/6, (—) Sistema 5/5. 75

Figura III.6: Os difratogramas de raios-X padrão em pó dos materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ dos sistemas de 1024 a 5024, através do modo eletroquímico cronoamperométrico. As setas indicam formação de outras fases. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199), [23]. 78

Figura III.7: As difrações de raios-X padrão em pó dos materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ para o sistema químico 5024, através de rota eletroquímica e técnica de cronoamperometria, $[(t, E(t))]$ e cronopotenciometria, $[(t, A(t))]$, comparado com calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199) [23]. 80

Figura III.8: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H3BTC, do seu composto iônico K3BTC e de seus polímeros de coordenação o $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, $[(t, I(A))]$, e o $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, (V, t) , obtidos em pastilha de KBr e temperatura ambiente. 82

Figura III.9: A análise termogravimétrica da (●) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ no sistema de síntese eletroquímica 5024. 85

Figura III.10: Morfologia octaédrica orientada pelo DMF em meio ácido em temperatura de 120 °C, na otimização, para a rede de coordenação da

$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. A escala em barra é dimensionado em $10\mu\text{m}$. 86

Figura III.11: Estrutura cristalina única de raios-X de $[(\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3)_n]$: Rede 3D com poros de diâmetro entre 5 \AA a 8 \AA . Orientação da organização das unidades secundárias de construção para a formação do polímero de coordenação, onde n é o número de unidade secundária de formação, (USC). 87

Figura III.12a: Curva da susceptibilidade magnética Normalizada (χ) em função da temperatura para um campo aplicado de 12 kOe do $[(\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3)_n]$ em relação ao acetato de cobre (II), $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, no inserto. 88

Figura III.12b: Curva do momento magnético efetivo vs. temperatura para o acetato de cobre (II) monohidratado, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, para a aplicação de um campo de 12 kOe , e para o composto de coordenação, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. 90

Figura III.13: Inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, no campo aplicado de 12 kOe , com um fraco comportamento ferromagnético. 91

Figura III.14: Espectro de RPE em pó em ondas contínuas, CW, em frequência banda-X, a temperatura ambiente, com estado de *spin* tripleto, $S = 1$, das rodas de pás $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, com água de coordenação axialmente. 92

Figura III.15: Correspondente voltamograma cíclico, obtido no 3º ciclo, para a CuBTC-MOE(EQ) em $0,1\text{ M}$ tampão fosfato ($\text{pH} = 7,0$) com taxa de varredura de $50,0\text{ mVs}^{-1}$. 94

Figura III.16a: Mostram curvas de um modelo matemático polinomial representando as sínteses para cada sistema eletroquímico, modo cronoamperometria, na síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$: (—) Sistema 1:9, (—) Sistema 2:8, (—) sistema 3:7, (—) sistema 4:6, (—) Sistema 5:5. 96

Figura III.16b: Resultado da aplicação de 12 V a solução 5024, cuja resposta em corrente é caracterizada por (—) Sistema 5:5. 97

Figura III.17: Mostra a substituição, por via eletroquímica indireta, das moléculas de água de coordenação com os íons de cobre (II) pelas moléculas do DMF, com síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$. 98

Figura III.18: As difrações de raios-X padrão em pó da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]$ em cada sistema eletroquímico de 1024 a 5024. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinados por comparação de HKUST-1 (MOF-199) [41]. 99

Figura III.19: As difrações de raios-X em pó dos materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$ do sistema 5024, comparado com o comercial, Basolite™ C 300 modificado, e o calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOF-199) [41]. O adicional alfa (α) na rede corresponde ao óxido de cobre (CuO) a nanopartículas

é mostrada tendo uma única fase com uma estrutura monoclinica. Parâmetros de rede são $a = 4,84 \text{ \AA}$, $b = 3,47 \text{ \AA}$, $c = 5,33 \text{ \AA}$. As intensidades e as posições dos picos estão em boa concordância com os valores reportados (JCPDS arquivo No. 05-661). 101

Figura III.20: Espectro de absorção na região do infravermelho próximo, comparando seus polímeros de coordenação a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ com a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$. 103

Figura III.21 Comparação das análises termogravimétricas das $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$ com $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ou DMF, mostrando a diferença na formação de CuO em suas perdas. 105

Figura III.22: Morfologias dos cristalitos para os compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual ao N,N-dimetilformamida, (DMF), em (a) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, ou água, (H_2O), em (b) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Orientações do DMF em função do pH. 107

Figura III.23: Morfologias dos cristalitos para o composto $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual ao N,N-dimetilformamida, (DMF), no modo cronoamperométrico. 108

Figura III.24: Proposta de orientação para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, aplicando uma operação de $x + 90$ da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. 109

Figura II.25: Curva da susceptibilidade magnética normalizada (χ_m) em função da temperatura para um campo aplicado de 12 kOe na rede de coordenação da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$ relacionadas ao $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$, e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. 110

Figura III.26: Curva do momento magnético efetivo vs. temperatura para o acetato de cobre (II) monohidratado, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, para a aplicação de um campo de 12 kOe, e para o composto de coordenação, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$. 112

Figura III.27: Inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$, no campo aplicado de 12 kOe. 113

Figura III.28: Espectros de RPE em pó em ondas contínuas, CW, e frequência de banda-X, a temperatura ambiente, com estado de *spin* tripleto, $S=1$, das rodas de pás $[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---}\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---}\text{Cu}^{\downarrow}]^2$ em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, com DMF coordenado aos íons cobre, (II), DMF-- $[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---}\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ --FMD, em relação ao $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. 114

Figura III.29: Espectro de RPE em pó em ondas contínuas, CW, em frequência banda-X, a temperatura ambiente, com estado de Spin tripleto, $S = 1$, das rodas de pás $[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---}\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, com DMF coordenado aos íons cobre, (II), DMF-- $[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---}\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ --FMD axialmente ou equatorialmente, com o RPE da Tetrafenilporfirina de cobre(II), $[\text{CuTFP}]_n$ inserida acima. 115

Figura III.30: Voltamograma cíclico de (2) CuBTC(DMF)-MOE_(EQ)/Pt em 0,1 M de fosfato padrão (pH = 7,0) com taxa de varredura de 50.0 mVs⁻¹ em comparação a (1) CuBTC-MOE_(EQ), registrados no 3º ciclo. 117

Figura III.31: Difrações de raios-X experimentais que mostram as relações entre a isoestrutural série: (a) HKUST-1, CIF calculado teoricamente, (b) [Cu₃(BTC)₂·(H₂O)₃], azul, (c) [Cu₃(BTC)₂(DMF)_x·(CuO)_y], verde, (d) [Cu₃(TPP)_x(BTC)₂·(H₂O)₃], azul, e (e), [Cu₃(TPP)_x(BTC)₂·(DMF)_y], o modo de cronoamperometria e sintetizados a 25 ° C. Padrão de XRD das nanopartículas de CuO = α é mostrada tendo uma única fase com uma estrutura monoclinica. Parâmetros de rede são a = 4,84 Å, b = 3,47 Å, c = 5,33 Å. As intensidades e as posições dos picos estão em boa concordância com os valores reportados (JCPDS arquivo No. 05-661). 119

Figura III.32: Espectros de infravermelho dos compostos de coordenação, Cu(TPP)BTC.DMF, and Cu(TPP)BTC.H₂O, com suas respectivas bandas vibracionais características, comparada ao inserção da CuBTC-MOE. 121

Figura III.33: Influência de ligantes axiais bem como moléculas hospedeiras na morfologia e no tamanho do cristalito dos compostos como em: a) [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃], octaédrica, com 50 µm, (b) [Cu₃(BTC)₂(DMF)_x·CuO], 60 µm, (c), Cu₃(TPP)_x(BTC)₂(H₂O)₃, com 3 µm, e (d) em [Cu₃(TPP)_x(BTC)₂(DMF)_y(CuO)_w], com escala em barra de 10 µm. 122

Figura III.34: Voltamogramas cíclicos registrados no 3º ciclo de [Cu₃(BTC)₂·(H₂O)_x]_n-MOE_(EQ) e derivados sobre eletrodo modificado de platina em solução de 0,1 M de fosfato padrão (pH = 7,0) com taxa de varredura de 50.0 mVs⁻¹ em comparação ao composto (3) e (4). 123

Figura III.35: Difratoograma de DRX dos seguintes compostos de coordenação por via eletroquímica à temperatura ambiente: (a) [Cu₂(1,3-BDC)₂(DMF)], [51], (b) [Cu₂(1,4-BDC)₂(DMF)], e (c) [Cu₃(1,3,5-BTC)₂(H₂O)₃]_n. 126

Figura III.36: Imagem do MEV de CuBDC-MOE, Cu-metalcalixareno em (a), e em (b) CuBTC-MOE [50], preparado por via eletroquímico. 126

Figura IV.1: Ilustra (a) a dissolução anódica de cobre, em (b): irradiação ultrassônica como contribuição da síntese de [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n. Assim como comparação entre os componentes da camada de difusão (δ) eletroquímico ou sonoeletroquímico usado na síntese. Também é esquematizado o aumento do gradiente de temperatura (T) e pressão (P) com a distância x de propagação da radiação sonora. 136

Figura IV.2: Efeito de métodos apresentando uma curva de um modelo matemático polinomial para o método (EQ) (●), e (SEQ) (■) um comportamento linear restrito entre 8,0 min. e 12 min., para a síntese de Cu(BTC)-MOE na solução 5024, mostrando que o sistema não é comportado. 138

Figura IV.3. DRXP para o método, sonoeletroquímica, e o calculado, com inserção de eletroquímica em temperatura ambiente e moderado (50°C) para a

- estrutura de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [20]. 141
- Figura IV.4.** Imagens do MEV da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ obtido pelo sistemas sonoeletroquímico em (A) and eletroquímico em (B), e o crescimento do cristal em (C) está de acordo com a simulação para o modelo BFDH, [21]. 142
- Figura IV.5:** Medida de N_2 adsorção/desorção. 144
- Figura IV.6:** Espectros de absorção de IV do ligante H_3BTC , e derivados como: o sal, K_3BTC , $\text{Cu-MOE}(\text{EQ})$, $\text{Cu}(\text{DMF})\text{-MOE}(\text{EQ})$, e $\text{Cu-MOE}(\text{SEQ})$. 145
- Figura IV.7a:** A análise termogravimetrica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, (SEQMOE), no sistema de síntese sonoeletroquímica numa solução padrão 5024. As perdas de massas em mg correspondem ao seu percentual. 146
- Figura IV.7b:** O efeito de métodos de sínteses por análise termogravimetrica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, para os métodos (SEQ), (EQ) em temperatura ambiente e moderado (50°C), no sistema 5024. 147
- Figura IV.8:** Voltamograma cíclico de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{-MOE}_{(\text{SE})} / \text{Pt}$ em 0,1 M de fosfato tampão ($\text{pH} = 7,0$) com taxa de varredura igual a $50,0 \text{ mVs}^{-1}$ em comparação a $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{-MOE}_{(\text{EQ})}$ e $\text{Cu}(\text{DMF})\text{-MOE}_{(\text{EQ})}$, registrado no terceiro cíclico. 148
- Figura V.1a.** O experimental padrão de difração de raios-X em pó mostram as isoestruturas relacionado entre a CuBTC-MOE : (a) HKUST-1, calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1, (MOE-199) [31], (b) CuBTC-MOE sintetizada a 25°C . 158
- Figura V.1b.** Mostra os efeitos de métodos em cada síntese de $\text{Cu-MOE}_{(\text{EQ})}$ e $\text{Cu-MOE}_{(\text{SEQ})}$ e $\text{Cu-MOE}_{(\text{LAL})}$ fundamentando-se nos índice de Miller. 159
- Figura V.2.** Espectro de FT-IR comparativo entre a amostra sintetizado CuBTC-MOE , sintetizado por técnica de ablação por laser e o ác. trimésico. As setas indicam as bandas significativas desse ácido, e o inserto a coordenação do íon cobre II do tipo iso-anisobidentada na rede da estrutura. 160
- Figura V.3.** Imagens do MEV mostra a morfologias dos cristalitos da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, preparados usando a ablação a laser para os tempos de: a) 60 min b) 90 min (escale em barra corresponde a $5 \mu\text{m}$). 161
- Figura V.4:** Mostra vários voltamogramas cíclicos relacionados a cada método de síntese envolvido pelo processo redox, $\text{Ipa}'\text{s}$ e $\text{Ipc}'\text{s}$, sobre no eletrodo quimicamente modificado de platina (EQM), que correspondem a $\text{Epa}'\text{s}$ e $\text{Epc}'\text{s}$, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos foram registrados no terceiros (3°) cíclicos. 162
- Figura VI.1:** Esquema típico do sensor eletroquímico com as pastilhas dos

compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]$ and $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]$. À esquerda tem-se a
performa do sensor eletroquímico. 171

Figura VI.2: Relações entre T (s) vs. potencial (V) adquirida com o típico sensor
eletroquímico de gás amônia com os compostos individuais, 1, 2, 3, e 4,
imobilizado numa resina acrílica numa partilha. O gás foi gerado de uma solução
de 1,5 M de NH_4OH . 174

Figura VI.3: Relações entre T (s) vs. potencial (V) adquirida com o típico sensor
eletroquímico de gás amônia com os compostos individuais, 1, 2, 3, e 4,
imobilizado numa resina acrílica numa partilha. O gás é gerado de uma solução
de 0,5 M de NH_4OH . A inserção mostra um sinal elétrico mais elevado para a
 $[\text{CuBTC.H}_2\text{O}]$, superior a outros compostos, 2, 3, e 4, quando introduzida a
solução. 175

Figura VI.4: Curva linear da relação entre a atmosfera de gás amônia em
equilíbrio com a solução versus o sinal em potencial (V) mostrando o limite de
detecção do gás amoníaco. 176

LISTA DE TABELAS

Tabela I.01: Ligantes orgânicos comuns polifuncionais de ácido carboxílicos e bases Nitrogenadas	29
Tabela I.02: Os rendimentos de diferentes métodos de sínteses para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$.	57
Tabela III.01: Mostra para cada sistema eletroquímico em estudo a sua condutividade elétrica em temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$).	72
Tabela III.02: Modelos matemáticos associado a cada sistema na elaboração de síntese de CuBTC-MOE, onde $y/10^3$.	76
Tabela II.03: Mostra a análise elementar para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, por via eletroquímica com os percentuais de nitrogênio, carbono, hidrogênio, e enxofre, em relação a síntese hidrotermal, [26]*.	81
Tabela III.04: Modelos matemáticos associado a cada sistema na elaboração de síntese de CuBTC-MOE.	97
Tabela III.05: Mostra a análise elementar para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot (\text{CuO})_y]_n$ com os percentuais de nitrogênio, carbono, hidrogênio, e enxofre, em relação a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ *.	102
Tabela III.06: Dados termogravimétrico das análises dos compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$, comparados entre si.	106
Tabela III.07: Comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos (1) e (2).	118
Tabela III.08: Comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos (1); (2); (3); e (4).	124
Tabela IV.1: Comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos Cu-MOE _(SEQ) , Cu-MOE _(SEQ) Cu(DMF)-MOE _(EQ) .	149
Tabela V.1: comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos Cu-MOE _(EQ) , Cu(DMF)-MOE _(EQ) , Cu-MOE _(SEQ) , e Cu-MOE _(LAL) .	163

LISTA DE SIGLAS, E ABREVIATURAS.

1024	Sistema com 10% de DMF e 0,24M de NaNO ₃
2024	Sistema com 20% de DMF e 0,24M de NaNO ₃
3024	Sistema com 30% de DMF e 0,24M de NaNO ₃
4024	Sistema com 40% de DMF e 0,24M de NaNO ₃
5024	Sistema com 50% de DMF e 0,24M de NaNO ₃
0D	Adimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
A	Ampere
Ω	Ohm
Å	Ângstrom
ACT	Amplitude, Concentração, e Tempo
(AT)	Alta Temperatura
BASF	Badische Anilin & Soda Fabrik (Fábrica de Anilina e Soda de Baden)
BDC	1,3-Benzenodicarboxílico
BET	Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller, análise da área superficial e porosimetria.
BTC	Benzenotricarboxílico
BDC	Benzenotricarboxílico
BFTH	BFTH morfologia do cristal é uma aproximação com base em considerações geométricas cristalográficas. Para uma dada estrutura, o algoritmo BFDH irá prever o hábito ou a forma de um cristal utilizando os dados de célula unitária e operador de simetria correspondente.
ΔB_{pp}	Variação da largura da linha do campo magnético de pico-a - pico

Cap.	Capítulo
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CIF	Informações de Artigos Cristalográficos, (Crystallographic Information File)
Cu	Elemento cobre
Cu(BTC)-MOE	Estrutura Metal –Orgânico
Cu(BTC)-EMO	Metal – organic Framework-Eletroquimicamente
Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃	Metal – organic Framework-Ligante axial água
Cu ₃ (BTC) ₂ (DMF) _x	Metal – organic Framework-Ligante axial DMF
Cu(BTC)-MOF _(RT)	Metal – organic Framework: Método room temperature ambiente
Cu(BTC)-MOF _(US)	Metal – organic Framework: Método sonoquímica
CuBTC-MOE _(TA)	Metal – organic Framework-Eletroquimicamente: temperatura ambiente.
Cu(BTC)-MOF _(ST)	Metal – organic Framework: Método solvotermal
Cu ₃ (TMA) ₂ L ₃	Metal – organic Framework-Ligante axial
Cu ₃ (TMA) ₂ .py	Metal – organic Framework-Ligante axial piridina
<i>d</i>	Orbital atômico diffuse
DTBN	Ditercbutilnitróxido
DF	Departamento de Física
DFT	Tecnologia de ferramenta e dispositivo
DFT Oms	Teoria funcional da densidade de orbitais moleculares
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Sulfóxido de Dimetil
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difração de Raios-X
DRXP	Difração de Raios-X Padrão

DTG	Termogravimetria derivada
DTDFT	Teoria funcional da densidade dependente do tempo
E(V)	Potencial elétrico
EQ	Eletroquímica
EQM	Eletrodo Químico Modificado
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
EEMO	Eletroquimicamente Estrutura Metal-Orgânica
M(d)OE	Estrutura Metal Orgânica, metal de transição <i>d</i>
M(f)OE	Estrutura Metal Orgânica, metal de transição <i>f</i>
EtOH	Etanol
FT-IR	Transformata de fourier e espectroscopia de infravermelho
H	Histerese
HKUST	Hong Kong university of Science and Technology, nome dado a CuBTC-MOF
H ₂ BDC	Ácido 1,3-Benzenodicarboxílico
H ₃ BTC	Ácido 1,3,5-BenzenoTricarboxílico
H ₃ TMA	Ácido trimésico
HKUST-1	Denominação de Cu ₃ (BTC) ₂
HOMO	Orbital molecular de alta energia
I(A)	Corrente elétrica
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
<i>I</i>	spin nuclear
ICPDS	International Computer Performance and Dependability Symposium
IRMOF-8	Metal –organic Framework: Isorecticular
IV	Infravermelho

J	Joules
K	Kelver
kHz	Kilo Hertz
L	Ligante
LAL	Ablação a Laser em meio Líquido
LO	Ligante Orgânico
LUMO	Orbital molecular de baixa energia
M	Momento
mA	Miliamper
MOE	Metal-Orgânico Estruturado
Me	Metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Min.	Minuto
ML ₅	Estrutura piramidal quadrangular
MOF-199	Cu ₃ (BTC) ₂ – Metal –organic Framework
MOF	Metal –organic Framework
mS	Milissiemens
MTBS	Metiltributilmetilsulfatoamônio
NHOMO	Orbital molecular de alta energia próximo.
NMO)	Orbital magnético natural
OCP	Open Circuit Potential
PCA	Potencial de Circuito Aberto
(RT)	Room Temperature
(TA)	Temperatura Ambiente
(TM)	Temperatura moderada
pH	Produto hidrogeniônico

RT	Room temperature
RPE	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
SEM	Microscopy Electronic Scan
S	Siemens
S	Momento angular spin total
SDA	Agente estruturante
SEq	Sonoeletroquímica
ST	Solvotermal
SEEMO	Sonoeletroquímica Estrutura Metal-Orgânica
SEM	Microscopy Electronic Scan
(TA)	Temperatura Ambiente
TGA	Análise Termogravimétrica
TLV	Teoria de ligação de valência
TMA	Ácido Trimésico
TFP	Tetrafenilporfirina
US	Ultrassom
UPC	Unidade Primária de Construção
(US)	Ultrassom
USC	Unidade Secundária de Construção
VC	Voltametria Cíclica
V	Volt
XRD	Powder X-ray diffraction

SUMÁRIO

I-INTRODUÇÃO GERAL	28
I.1- ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOE's)	28
I.1.1-MÉTODOS DE SÍNTESES DAS ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS.	33
I.1.1.1- Síntese por difusão lenta	33
I.1.1.2- Síntese Hidro(solvo)térmica	33
I.1.1.3- Síntese ionotérmica	34
I.1.1.4- Síntese livre de solvente (Mecanoquímica)	34
I.1.1.3- Síntese ionotérmica	34
I.1.1.4- Síntese livre de solvente (Mecanoquímica)	34
I.1.1.5-Síntese à temperatura ambiente com agitação.	34
I.1.1.6-Sonoquímica (ultrassom).	35
I.1.1.7- Síntese assistida por micro-ondas	35
I.1.1.8-Síntese de refluxo sobre pressão ambiente.	35
I.1.1.9- Síntese eletroquímica.	35
I.1.1.10- Ablação a Laser em Líquido	35
I.1.2-A ESTRUTURA DE METAL-ORGÂNICO: [Cu₃(BTC)₂]_n	38
I.1.3-EFEITO DE MÉTODOS DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO.	48
I.1.4-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
II-OBJETIVO GERAL	64

II.1.1-OBJETIVO ESPECÍFICO	64
III-SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	65
III.1-INTRODUÇÃO	65
III.2-OBJETIVOS	66
III.3- PARTE EXPERIMENTAL	67
III.3.1-Reagentes	67
III.3.2- Eletrodos	67
III.3.3- Célula Eletroquímica	68
III.3.4- Medidas eletroquímicas	68
III.3.5-Procedimentos	69
III.4- CARACTERIZAÇÕES	71
III.4.1-Difração de Raios-X em pó	71
III.4.2-Análise Elementar	71
III.4.3- Transformada de Fourier Espectroscopia de Infravermelho	71
III 4.4- Análises Termogravimétricas-TGA	71
III.4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV	71
III.4.6- Medidas de Susceptibilidade e Magnetização-(χ), e Espectroscopia de Ressonância paramagnética de Elétron-(RPE)	71
III.5-RESULTADOS E DISCUSSÃO	72

III.5.1- Caracterizações da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	78
III.5.1.1- DRX padrão em pó de variados sistemas de sínteses eletroquímicas	78
III.5.1.2- Análise Elementar	81
III.5.1.3- Espectroscopia de Infravermelho (TFIV)	82
III.5.1.4- Análise Termogravimétrica-(TGA)	84
III.5.1.5- Microscopia Eletrônica de Varredura-(MEV)	86
III.5.1.6- Susceptibilidade Magnética-(χ) da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ em 1kOe	88
III.5.1.7- Inverso da Susceptibilidade $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.	90
III.5.1.8- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica-(RPE) da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.	92
III.5.1.9- Efeito de métodos de sínteses e comportamento eletroquímico.	94
III.6- SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_3]_n$	96
III.6.1-CARACTERIZAÇÕES DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$	99
III.6.1.1- DRX padrão em pó de variados sistemas de sínteses eletroquímicas	99
III.6.1.2- Análise Elementar-(AE)	102
III.6.1.3- Espectroscopia de Infravermelho	103
III.6.1.4- Análise Termogravimétrica-(TGA) da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$	105

III.6.1.5-Microscopia Eletrônica de Varredura-(MEV)	107
III.6.1.6-Susceptibilidade Magnética da mássica	110
III.6.1.7-Inverso da susceptibilidade magnética	113
III.6.1.8-Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétron-(RPE).	114
III.6.1.9-Efeto de Métodos de síntese e Comportamento	117
III.7- SÍNTESE ELETROQUÍMICA DAS $[\text{Cu}_3(\text{TFP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]_n$	119
III.7.1- Efeito de métodos de sínteses e comportamento eletroquímico.	123
III.8.-SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA $[\text{Cu}_3(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]$	125
III.9.-CONCLUSÃO	128
III.10-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
IV-SÍNTESE SONOELETROQUÍMICA DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA: $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]_n$	133
IV.1-INTRODUÇÃO:	133
IV.2-OBJETIVOS	135
IV.3- PARTE EXPERIMENTAL	136
IV.4- CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS	137
IV.5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	138
IV.5.1-Difração de Raio –X Padrão em Pó	141
IV.5.2-Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]_n$	142
IV.5.3-Espectroscopia de Infravermelho-IV	145

IV.5.4-Análise Termogravimétrica-(TGA) da [Cu ₃ (BTC) ₂ ·(H ₂ O) _x] _n	146
IV.5.5- Efeito de Método por Análise Termogravimétrica- (TGA).	147
IV.5.6- Efeito de métodos de sínteses e comportamento eletroquímico.	148
III.4- CONCLUSÃO	150
III.5-REFERÊNCIA	151
V-ABLAÇÃO POR LASER: UMA TÉCNICA SIMPLES PARA A PREPARAÇÃO DE ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA	153
V.1-INTRODUÇÃO	153
V.2-OBJETIVO	155
V.3-PARTE EXPERIMENTAL	156
V.4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
V.4.1-Difração Padrão de Raio –X em Pó	158
V.4.2-Espectroscopia Infravermelho -IV	160
V.4.3-Microscopia Eletrônica de Varredura-(MEV)	161
V.4.4- Efeito de métodos de sínteses e comportamento eletroquímico.	162
V.5-CONCLUSÃO	164
V.6-REFERÊNCIA	165
VI-SENSOR ELETROQUÍMICO	168
VI.1-INTRODUÇÃO:	168
VI.2-OBJETIVOS	170
VI.4-PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO	171

VI.2-RESULTADOS E DISCUSSÃO	173
VI.3-CONCLUSÃO	177
VI.4-REFERÊNCIA	178
VII.1-CONCLUSÕES GERAIS	179
VII.2-PERSPECTIVAS DO TRABALHO/PESQUISA	180
ANEXOS: Artigos Publicados e Submetidos	181

I-INTRODUÇÃO GERAL

I.1-AS ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOE's)

Nas últimas décadas pesquisadores têm dedicado uma considerável atenção na síntese de novos materiais porosos semelhante às zeólitas [1]. Entretanto, a primeira síntese obtida foi na forma semelhante a um diamante envolvendo o metal cobre e a molécula orgânica tetracianotetrafenilmetano, descrita por Hokins e Robson, em 1990, ano de sua publicação. Este trabalho foi à primeira tentativa racional de gerar redes 3D, só que foi obtida uma rede metalo-orgânica com a topologia do diamante envolvendo ligações de coordenação [2]. A partir daí, houve um crescimento exponencial em trabalhos científicos publicados, esses números de publicações encontram-se entre os anos de 1990 até 2009, envolvendo várias terminologias não definidos pela IUPAC.

Em 2012 foi publicado um artigo pela *CrystEngComm*, 2012-14, 3001-3004, com o título: “*Coordenation polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines*”, extra oficial, salientando que no devido tempo as publicações oficiais sobre o termo MOE, seriam recomendadas pela IUPAC no *Journal of Pure and Applied Chemistry*. No ano seguinte a IUPAC oficializou o chamado *metal–organic frameworks*, pela *Pure Appl. Chem.*, Vol. 85, No. 8, pp. 1715–1724, 2013. Com o título: “*Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*” por: Stuart et. al, os mesmos autores da publicação anterior.

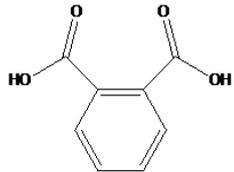
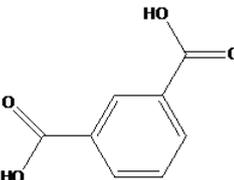
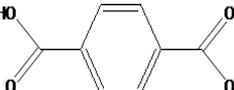
Portanto a terminologia definida pela IUPAC foi: (i) “Um composto de coordenação é qualquer composto que contém uma entidade de coordenação. Uma entidade de coordenação é uma molécula iônica ou neutra, que é composta de um átomo central, geralmente um metal, ao qual está ligado em torno de uma matriz de átomos ou grupos de átomos, cada um dos quais é chamado ligante”. (ii) “Um polímero de coordenação é um composto de coordenação com entidades de coordenação repetidas que se estende em uma, duas, ou três dimensões”, (iii) “Uma rede de coordenação é composto de coordenação que se estende, através da repetição de entidade de coordenação, em uma dimensão, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, laços, ou ligação em espiral (espiro-links), como também em 2D e 3D. De uma forma geral pode-se definir então uma estrutura metal-orgânica (MOE) como sendo: uma estrutura metal-

orgânica é uma rede de coordenação contendo espaços vazios, os poros, com potencialidade de aplicação.

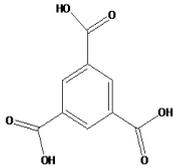
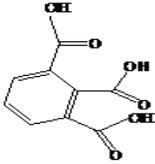
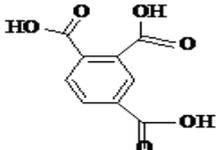
Desde a década passada, com os primeiros trabalhos de O.M. Yaghi et al, e Férey et al, [3] e outras interessantes pesquisas sobre essa classe de materiais porosos tem aumentado significadamente devido às suas principais propriedades: a alta capacidade de formar material cristalino, alta área superficial, e a porosidade, e a partir daí, sendo levado as diversas aplicações.

Estas MOEs, rede de coordenação, [4] são constituídas de um centro metálico, mono ou dinucleares, formado, geralmente por íons de transição do bloco *d* ou *f*, e por ligantes orgânicos polifuncionais (L^y), de ácidos carboxílicos e/ou compostos nitrogenados, (Tabela 1), de alguns ligantes mais usuais. A formação da MOE é representada por entidades de coordenação através de um esquema ilustrativo mostrado na Figura 1.

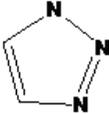
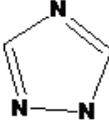
Tabela 1: Ligantes orgânicos comuns polifuncionais de ácidos carboxílicos e bases Nitrogenadas.

Nome comum	Nome IUPAC	Fórmula Química	Fórmula Estrutural
Ácidos Carboxílicos Bidentados			
Ácido orto-ftálico	Ácido 1,2-benzeno dicarboxílico ou Ácido orto-ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	
Ácido Isoftálico	Ácido 1,3-benzenodicarboxílico ou Ácido <i>meta</i> -ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	
Ácido Teraftálico	Ácido 1,4- benzene dicarboxílico acid ou Ácido para-ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	

Ácidos Carboxílicos Tridentados

Ácido Trimésico H ₃ TMA	Ácido 1,3,5- benzeno tricarboxílico	C ₉ H ₆ O ₆	H ₃ TMA 
Ácido Hemimérico H ₃ EMA	Ácido 1,2,3- benzenotricarboxílico	C ₉ H ₆ O ₆	
Ácido Trimelítico H ₃ TMA	Ácido 1,2,4-benzeno tricarboxílico	C ₉ H ₆ O ₆	

Compostos Nitrogenados (Azoles)

1,2,3-Triazol	1H-1,2,3-triazole	C ₂ H ₃ N ₃	
Pirrodiazol	1H-1,2,4-triazol	C ₂ H ₃ N ₃	

Este esquema ilustrativo da formação de estrutura metal - orgânico está representado em três estágios de sua construção supramolecular principalmente com sua unidade primária de construção (UPC) e secundária de construção (USC).

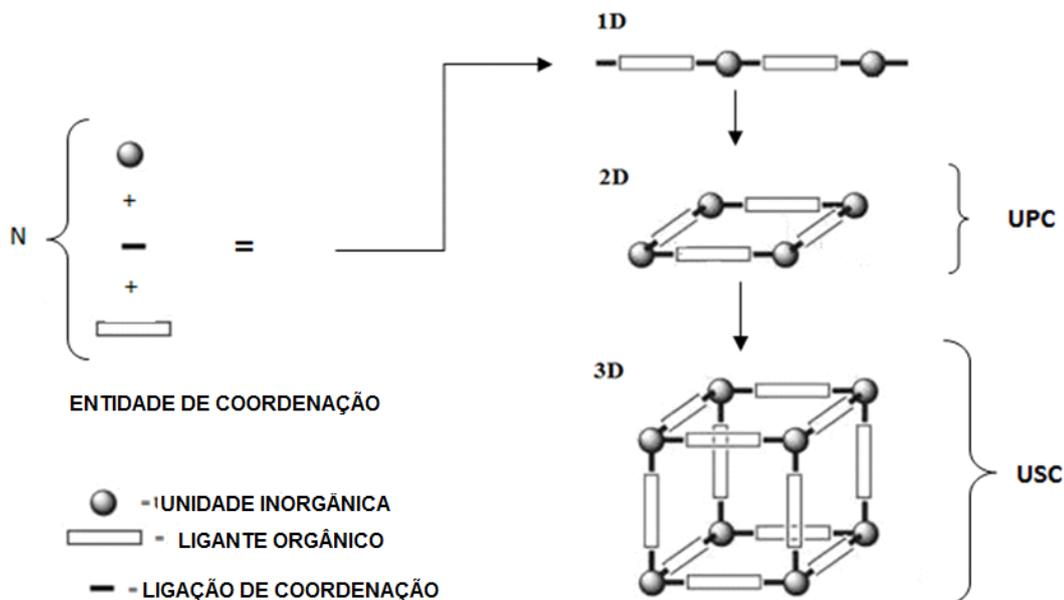


Figura 1: Esquema ilustrativo da formação de uma Estrutura Metal- Orgânica em três estágios de sua arquitetura molecular. Inicialmente a coordenação se processa de modo em (1D), passando a (2D) como unidade primária de construção, e terminando em (3D), uma unidade secundária de construção como matriz. (Adaptada de [5]).

A união dessas duas unidades de construção da estrutura metal-orgânica, (MOE), o centro metálico e o ligante, pode levar a diferentes formas geométricas de construção dependendo da simetria do ligante e do número de coordenação do metal central. A flexibilidade ou rigidez do ligante adicionado pode permitir a articulação de *clusters* (ilhas) na estrutura tridimensional, alta cristalinidade, a qual pode exibir alta área superficial e poros volumosos maiores que das zeólitas, aluminossilicatos, materiais porosos precursores das MOE's.

Existe também uma dependência dos métodos de sínteses de obtenção das MOE's, com as propriedades físico-químicas dos sistemas, produzindo diferentes orientações em suas morfologias, como também pode ser modificada a superfície interna da unidade secundária de construção (USC) com a troca de outros ligantes para terem uma elevada densidade esquelética, com alta pureza, mas construído a partir de elementos químicos relativamente leves.

Essa classe de materiais porosos produzidas por diferentes métodos de sínteses convencionais é principalmente aplicada em: estocagem de gás, separação de gás, catálise heterogênea e na preparação de sensores ópticos luminescentes [6]. Além disso, o uso de

metais de transição de camada aberta na síntese das MOE's permite o desenvolvimento de novos materiais porosos com propriedades magnéticas adicionais como: paramagnéticas [7,8], principalmente antiferromagnéticas [9], ferromagnéticas, [10,11] e ferrimagnética, [12]. A incorporação de impurezas (inorgânicas e orgânicas) podem também levar à modificação das propriedades magnéticas originais do material [13-15]. Tais materiais de baixa densidade magnética são, em particular, interessantes para futuras aplicações como materiais magnéticos e multifuncionais [16].

I.1.1-MÉTODOS DE SÍNTESES DAS ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS

Os métodos de sínteses das MOE's são divididos em convencionais e não convencionais. Eles foram desenvolvidos de forma sistematizada pela necessidade de se obter um ambiente físico-químico que favoreça a coordenação do ligante, geralmente um ácido di- ou tricarboxílico, com o centro metálico [17], sendo eles principalmente de metal de transição do bloco *d* [4,5,6] - M(*d*)-MOE - ou *f*, lantanídeos - M(*f*)OE. Até agora os métodos de síntese mais conhecidos são: síntese por difusão lenta [18,19], síntese hidro(solvo)termal, ionotermal, [20-21], livre de solvente (mecanoquímica) [22], síntese à temperatura ambiente, sonoquímica (ultra-som), síntese assistida por micro-ondas, síntese por refluxo sobre pressão ambiente, síntese eletroquímica e por ablação a Laser [23-29]. Os dois últimos métodos serão tratados nesta Tese.

I.1.1.1.- SÍNTESE POR DIFUSÃO LENTA (DL)

Fundamenta-se na dissolução dos reagentes de partida, como um sal do metal de transição *d* ou *f* e o ligante orgânico, geralmente um ácido di- ou tricarboxílico, num solvente criando um ambiente físico-químico favorável, com a evaporação do solvente, para coordenação do ligante, com o centro metálico. A mistura reacional é mantida num sistema aberto, ou parcialmente aberto, à temperatura ambiente ou, por vezes, a temperaturas próximas de 0 °C. A evaporação lenta do solvente promove o crescimento da nova estrutura cristalina. Este método de síntese é bastante lento podendo levar desde algumas semanas a vários meses. Por outro lado este método tem dado provas de serem bastante eficientes para a obtenção de mono-cristais de dimensão adequada para análise por difração de raios-X de mono-cristal.

I.1.1.2- SÍNTESE HIDRO(SOLVO)TÉRMICA (HST)

Atualmente este é um método de síntese comumente utilizado na preparação de polímeros de coordenação-MOE. O termo “hidrotérmico” significa que a reação é efetuada utilizando como solvente água, enquanto que a síntese “solvotérmica” é realizada num outro tipo qualquer de solvente. A metodologia utilizada tem como base a preparação de uma mistura reacional que é posteriormente transferida para um reator de teflon[®] que será posto dentro de um recipiente em aço, conhecido também como autoclave, sendo,

posteriormente colocada numa estufa, em uma temperatura que varia entre os 100 °C e 250 °C, com a pressão interna autogerada entre 10 a 100 atm.

I.1.1.3- SÍNTESE IONOTÉRMICA (IT)

Sua aplicação é descrita desde 2004. Ele se fundamenta na utilização de líquidos iônicos ou uma mistura eutética, que servem como solvente de reação e agente estruturante (SDA) durante o processo de síntese. Este método permite a obtenção de novos materiais cristalinos porosos, uma vez que existe uma enorme quantidade de líquidos iônicos binários e misturas eutéticas com diversas propriedades que são usadas como solventes nestas reações.

I.1.1.4- SÍNTESE LIVRE DE SOLVENTE (MECANOQUÍMICA) (MQ)

Na sistematização utilizam-se reagentes sólidos. Os ligantes orgânicos extensos, com solubilidade baixa, podem ser usados. O princípio básico desta técnica consiste na moagem dos reagentes (mecanoquímica) criando um ambiente físico-químico favorável à formação do polímero de coordenação. O tempo de moagem é fundamental na formação do material cristalino. Este método tem a vantagem de ser rápido fácil e menos danoso ao ambiente.

I.1.1.5- SÍNTESE À TEMPERATURA AMBIENTE COM AGITAÇÃO (TA)

Neste método observa-se a dissolução do ligante numa solução aquosa “A” com agentes solubilizantes e desprotonantes, numa proporção de (1:1:1). Outra solução aquosa “B” é preparada com a mesma mistura da solução A, com determinada quantidade do sal inorgânico contendo o íon metálico. A formação dos sistemas é realizada com a mistura das duas soluções e a adição de agente desprotonante, como a trietilamina, em constante agitação durante 24 h, proporcionando um ambiente físico-químico favorável para a coordenação das unidades primárias de construção da MOE. O material obtido de ser lavado com a mesma solução, secado a 60 °C durante 5 h. Essa técnica tem um bom rendimento cerca de 70%, sem mudança da morfologia.

I.1.1.6- SONOQUÍMICA (ULTRASSOM) (SQ)

Para este método de síntese pode ser usadas misturas de soluções estáveis como a utilizada no método de síntese à temperatura ambiente, com um diferencial no processo de agitação da sistematização, trocando a agitação convencional por um forno micro-ondas. A mistura de síntese deverá ser colocada sob a irradiação de ultrassons durante 20 min com uma frequência de 750 kHz (40% de potência, Vibra~cel 750, de Sonics Inc.). Após este tempo, o produto sintetizado deverá ser filtrado, lavado e secado. Obtido um bom rendimento. Nesse processo há alteração da morfologia do sintetizado, porém com o mesmo padrão de raios-X.

I.1.1.7- SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (MO)

Este método de síntese é aplicado em várias áreas do conhecimento científico porque permite um processo de síntese em pouco tempo. Como também, as vantagens, de: Fácil controlo de morfologia, seletividade de fase, avaliação eficiente dos parâmetros de síntese e processo de aquecimento simples em termos energéticos.

I.1.1.8-SÍNTESE SOB PRESSÃO AMBIENTE EM REFLUXO (PAR)

Neste método de síntese, tem como fundamento o aquecimento de uma mistura de duas soluções em refluxo sobre pressão ambiente, adquirindo-se um ambiente fisico-químico favorável à conexão das unidades primárias de construção da MOE. A mistura mãe é constituída por uma solução “A” (O ligante com solvente atípico, em geral álcool), e uma solução “B” (o sal inorgânico e água deionizada). A mistura de síntese deverá ser aquecida em refluxo sobre pressão ambiente durante 6 h. Após purificação e ativação da MOE, seu rendimento chega cerca de 90%. Sua morfologia não é alterada, e seu padrão de raios-X é o mesmo obtido em outros métodos.

I.1.1.9- SÍNTESE ELETROQUÍMICA (EQ)

Este método de síntese surgiu de forma sistematizada pela necessidade de criar um ambiente físico-químico favorável à coordenação do ligante com um centro metálico produzido pela dissolução anódica do eletrodo metálico, numa célula eletroquímica de um compartimento, com dois eletrodos (trabalho, e auxiliar), ou três eletrodos (trabalho,

auxiliar, e de referência) sendo o eletrodo de trabalho de sacrificio (consumido pela oxidação) em solução aquosa, quando aplicado um potencial ou corrente constante através de um instrumento potenciostato/galvanostato.

A solução aquosa é previamente preparada com o ligante orgânico, desprotonante, geralmente uma base de Lewis, e um eletrólito suporte (condutor), evitando o consumo do ligante e como consequência não afetando o rendimento da reação na síntese da MOE's. Todos esses reagentes são necessários para atingir as condições necessárias para a formação das MOE's. Dependendo desse ambiente físico-químico, a reação pode leva de 7 minutos a 150 minutos, com um bom rendimento. A Figura 2 mostra um esquema ilustrativo sistemático da síntese eletroquímica da MOE.

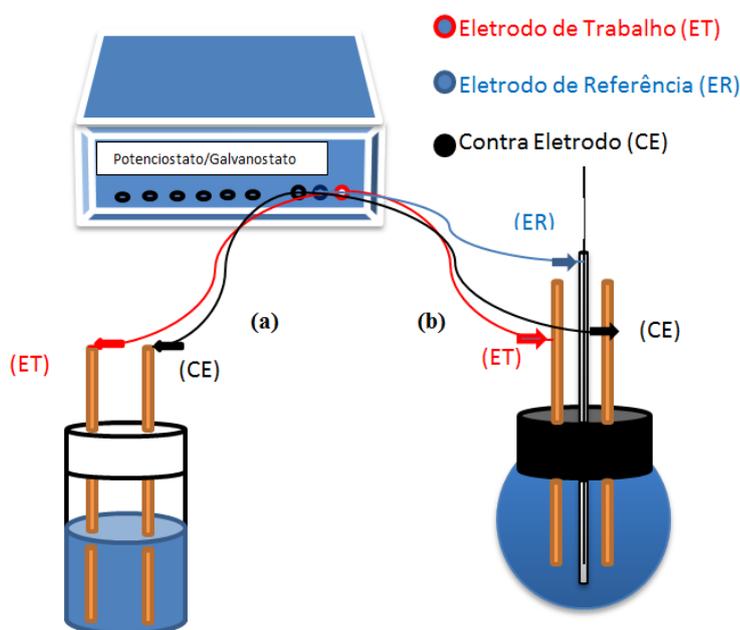


Figura 2: (a) Mostra a célula eletroquímica para a síntese da MOE's com (ET) e (CE) de cobre. (b) Mostra outro esquema de uma célula de síntese eletroquímica com as seguintes legendas: ET = eletrodo trabalho (vermelho), ER = eletrodo de referência (azul), CE = contra eletrodo (preto) ou auxiliar.

I.1.1.10- SÍNTESE POR ABLAÇÃO A LASER EM LÍQUIDO (LAL)

Este método de síntese se fundamenta numa aplicação de um laser sobre pó disperso metálico numa solução havendo ejeção de uma pluma de plasma, Figura 3. Por exemplo, no método que utiliza cobre metálico, a pluma formada contém Cu^0 e íons Cu^{1+} e

Cu^{2+} e, ao mesmo tempo, a decomposição fotoquímica dos íons nitrato, (NO_3^-) todos ablacionados em solução. A luz do laser produz radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que vão oxidar o Cu^0 ou Cu^{1+} produzindo ions Cu^{2+} , que reagem com o ligante produzindo o composto de coordenação. Sua aplicação teve início em 2015 na presente Tese.

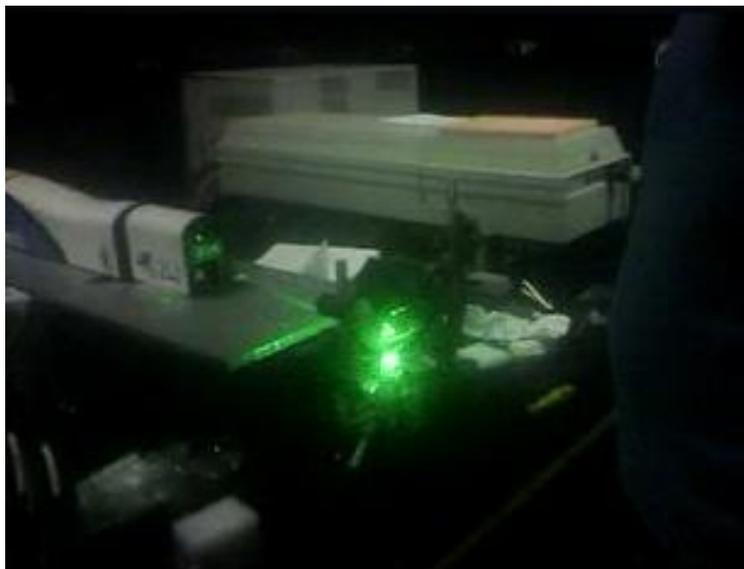


Figura 3: Síntese da MOE por ablação a laser em líquido. Irradiado por **Second harmonic of a pulsed Nd:YAG laser (Quantel, model Brilliant B)**, operando a 10 Hz com 5 ns de largura de pulso (dQF/UFPE).

Em todos os métodos, os íons metálicos, *cluster*, assim como, os ligantes orgânicos utilizados para a síntese dos polímeros de coordenação provêm das mais diversas fontes comerciais com elevados graus de pureza. Os íons metálicos são normalmente usados na forma de sais (cloreto, nitrato, perclorato), hidróxidos, ou por dissolução iônica, neste caso na eletroquímica. Os precursores usados (por exemplo, ésteres), têm de ser submetidos a reações prévias de hidrólise, no entanto, a cristalinidade da estrutura final pode ser afetada. Uma forma alternativa é a síntese orgânica *in situ* que permita a obtenção de uma nova molécula orgânica no meio reacional do polímero de coordenação [30]. Na prática, existe a opção mais comum é adquirir os ligantes orgânicos para usar diretamente nas sínteses. Todas essas seletividades são importantíssimas para o sucesso na obtenção de MOEs utilizando qualquer método de síntese descrito anteriormente, e também para a desenvolvida nesta Tese: $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$.

I.1.2-A ESTRUTURA DO METAL-ORGÂNICO $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$

Esta estrutura de metal-orgânico, HKUST-1, foi sintetizada pela primeira vez por Chui, et al, [31], dando início a outros métodos de síntese aplicados na obtenção do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. Entre as várias centenas de diferentes estruturas de MOE's conhecidas hoje, o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$, denominado de HKUST-1, ou MOE-199, onde o BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato, derivado do ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico, usualmente conhecido como ácido trimésico, é um dos primeiros polímeros de coordenação que tem sido intensamente estudados devido às suas propriedades como: especificidade magnética [32], catálise [33] e adsorção [34]. A rede de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ pertence ao grupo espacial cúbico Fm-3m, [35] apresentado na Figura 4.

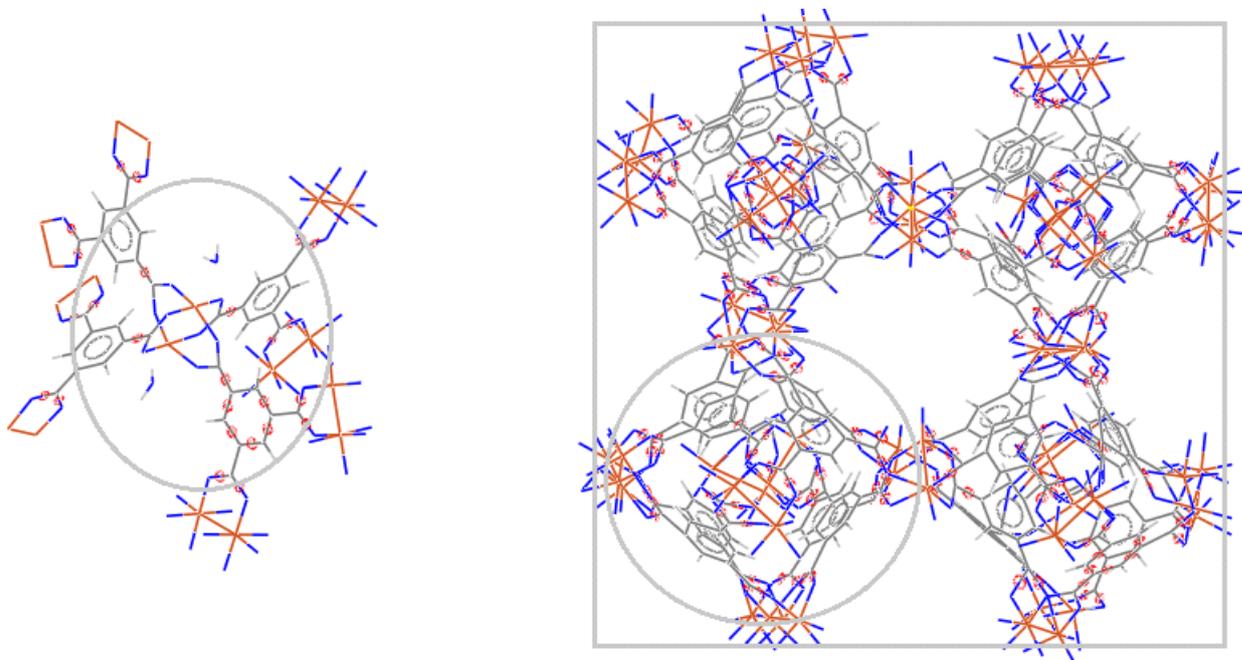


Figura 4: Representação esquemática da roda de pás, (paddle-wheel), unidade de primária de construção, (UPC), se organizando para formar a unidade secundária de construção, (USP) da CuBTC-MOE).

A MOE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ é constituída por um centro metálico e um ligante, produzindo uma unidade primária de construção (UPC), conhecida como roda de pás, (paddle-wheel) apresentando um dímero, que é formada por dois íons cobre (II) e quatro moléculas do ácido trimésico (TMA). Este dímero unido as UPC pelos seus vértices, por sua vez produzem uma unidade secundária de construção (USC), constituindo

uma rede em 3D, cristalina, octaédrica, que possui sistemas de canais tridimensionais, com estrutura de poros uniformes distribuídos. Estes cristais possuem parâmetro de cela $a = 26,34 \text{ \AA}$ e volume de cela $18,28 \text{ \AA}^3$ [36].

Nesta UPC, o dímero de cobre é coordenado por quatro ânions carboxilatos do BTC^{3-} formando as rodas de pás. As rodas de pás apresentam um diâmetro aproximado de 1,17 nm, quando medido entre os átomos de oxigênio do grupo carboxilato [37]. Os ânions carboxilatos são ligantes versáteis, uma vez que cada átomo de oxigênio do carboxilato possui dois pares de elétrons não ligantes isolados. Na maior parte das estruturas dinucleares apenas um dos pares de elétrons de cada átomo de oxigênio está envolvido na coordenação, com o íon cobre (II). No entanto, se o segundo par não ligante for coordenado com um íon de metal de outra estrutura de roda de pás, pode resultar em estruturas poliméricas (polinucleares). A Figura 5 mostra os modos de coordenação envolvendo a roda de pás.

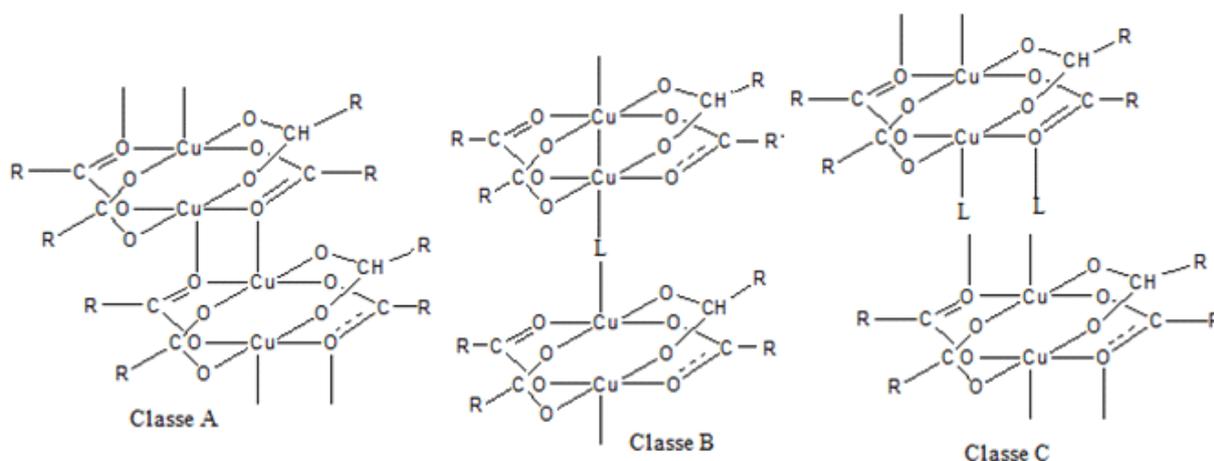


Figura 5: Mostra três classes de estrutura de roda de pás, (paddle-wheel), como: (Classe a) escalonado, (Classe b) degraus, e (Classe c) pontes de coordenação [38-40].

Como podem ser verificados na Figura 5, os carboxilatos de cobre (II) polinucleares encontra-se em três classes de estrutura rodas de pás, como: (Classe a) estrutura polimérica escalonada com o segundo par não ligante de elétron do oxigênio coordenado a um íon metal de outra unidade da pá de roda, [41], (Classe b) em degraus sem ligações adicionais com estruturas poliméricas, coordenando por meio dos ligantes L ,

que são capazes de ultrapassar entre as unidades dinucleares, [42], e na (Classe c) os ligantes L estão em ponte coordenadas axialmente com um íon de cobre (II) e, ao mesmo tempo interagindo com um átomo de oxigênio do íon carboxilato de outra unidade primária de construção, [43]. No entanto, é importante descrever que na formação da roda de pás, os ânions carboxilatos exibem, necessariamente, o modo de ligação de coordenação do tipo: $\eta^1: \eta^1: \mu$, ligantes em ponte de coordenação com conformações: sin, sin. Eles também exibem outros modos distintos tais como: monodentado, quelante e ponte monoatômica, bem como ligações do tipo: $\eta^1: \eta^1: \mu$ ligantes em ponte de coordenação com conformações: anti, anti; e sin, anti, respectivamente, [44]. Esta diversidade de modos de coordenação que os ligantes carboxilatos realizam são mostrados na Figura 6.

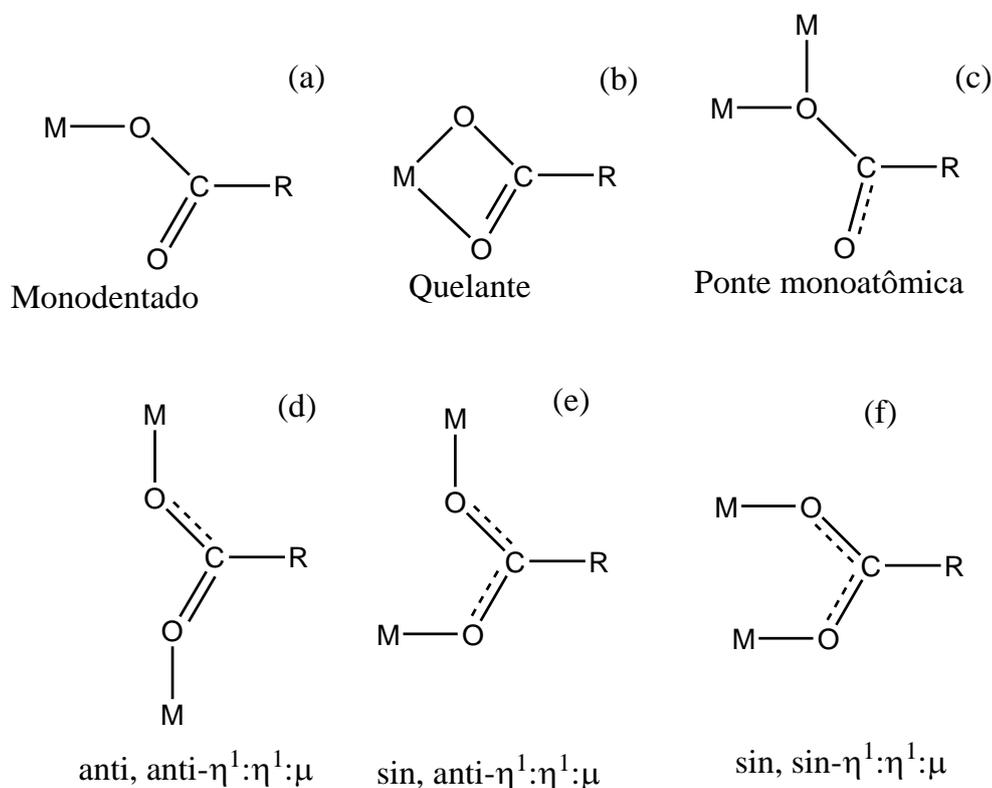


Figura 6: Alguns modos de coordenação do grupo carboxilato, em (a) monodentado, (b) quelato, (c) ponte monoatômica, ou ponte oxo, (d) ponte bidentada (anti, anti), (e) ponte bidentada (sin, anti), e (f) ponte bidentada (sin, sin), [44].

Dentre essa diversidade de coordenação que o íon molecular carboxilato realiza (Figura 6), só a ponte bidentada (sin, sin) é de interesse para formar a roda de pás, o

[Cu₂(RCO₂)₄L₂], onde L é um ligante axial, que pode se coordenar ao íon metálico de cobre (II), por um átomo com disponibilidade de pares eletrônicos, como: oxigênio, nitrogênio, e etc. Este ligante L tem sido estudado na tentativa de esclarecer os fatores que influenciam a magnitude da interação magnética de troca de intercâmbio intramolecular que ocorre entre dois íons de cobre (II) de uma unidade da roda de pás, ou na rede de coordenação, em composto carboxilato [45-48].

Portanto, uma das mais importantes propriedades da estrutura metal-orgânica-MOE, sintetizado, trata-se de sua alta porosidade, que variam de 2 a 50 Å em raio, e sua área superficial [49]. A rede de coordenação, HKUST-1, cuja estrutura é a mais desafiadora por apresentar três diferentes topologias de poros que variam seus raios de 5 a 8 Å, ver Figura 7, e sua alta área superficial é constituída de propriedades magnéticas, devido aos dímeros de cobre (II), que estão coordenados aos ligantes BTC³⁻ formam uma unidade primária de construção, UPC, roda de pás.

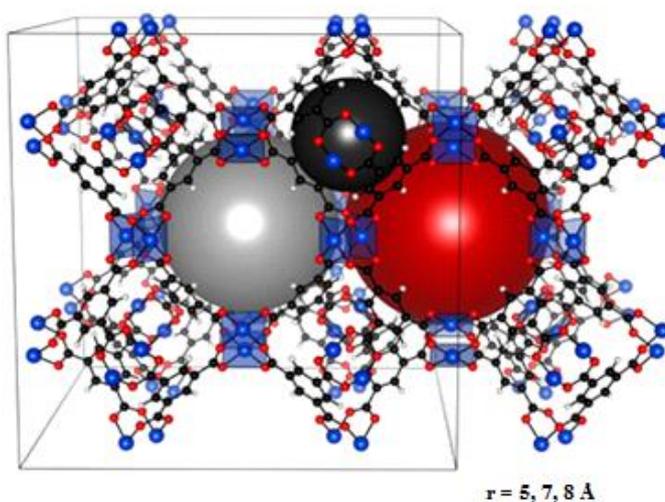


Figura 07: Estrutura porosa do HKUST-1. Os maiores poros da estrutura são enfatizados por esferas de Borgonha, com os raios de poros (r) descritos em Å. O HKUST-1 tem três tamanhos de poros notavelmente diferentes, enfatizado por esferas, pretas, cinzas e vermelha, com seus respectivos raio [50].

De acordo com Figura 7, verifica-se que existem três configurações possíveis resultantes de spin para o estado do íon cobre (II) 3d⁹ no topo da banda de valência. As três configurações são denominada como: Singleto de camada aberta, que é o estado antiferromagnético, devido a superposição dos orbitais 3d, o tripleto, que é um estado

excitado, representado pela ortogonalidades dos orbitais $3d$, conhecido como ferromagnético, e o singlete de camada fechada, apresentando uma ligação covalente entre os íon de cobre (II) no roda de pás, δ_{Cu-Cu} . Este tipo de ligação foi investigado por Lee et al utilizando uma corrente de pico com voltametria cíclica em um eletrodo dopado com filme de iodo [51-52]. A voltametria cíclica, com eletrodo dopado com iodo, investigou os processos de oxidação e redução em solução. Neste trabalho [51] observou-se que a maior energia está relacionada com a configuração de spin singlete de camada fechada, estabelecendo uma ligação covalente cobre-cobre, (linha pontilhada rosa, δ_{Cu-Cu}) na Figura 8, o que ainda está em estudo.

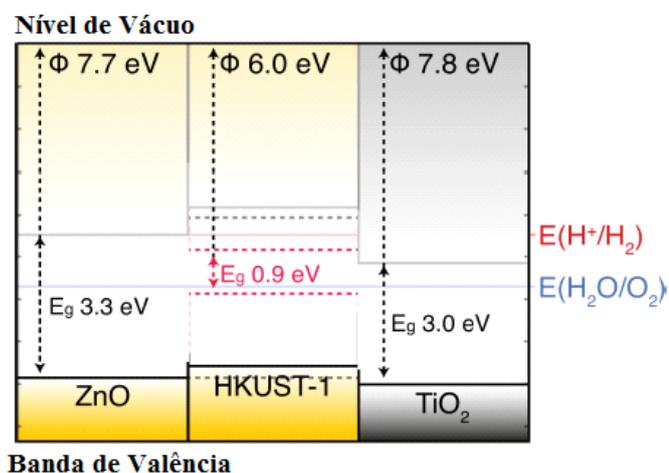


Figura 8: Mostra o alinhamento da banda de valência resultante para o material poroso, HKUST-1, e observa-se que os valores são apresentados para o estado fundamental singlete antiferromagnético (linhas sólidas), estado excitado tripleto (preto linhas tracejadas), e o singlete de camada fechada (linhas pontilhadas rosa). Os potenciais redox da água são descritos como linhas horizontais, e os valores para os sólidos inorgânicos, óxido de zinco, ZnO e titânio TiO₂ são retiradas à partir de recentes cálculos incorporado por cluster. Adaptado de [53-54].

O alinhamento da banda de valência resultante para este material poroso, HKUST-1, explica observações relativas às propriedades eletroquímicas, ópticas e elétricas destes materiais [53]. Esta análise destaca um novo elo para estabelecer o desempenho de estrutura iônica porosa do ponto de vista fotoeletroativo, baseado no potencial eletrostático no centro de poro das MOE's, que possa fornecer uma referência dos níveis de energia eletrônicos em uma escala comum de energia. Com a validação desta abordagem, foi descrita a energia da banda de valência da HKUST-1, ver Figura 8 [65,66].

Além do conhecimento fundamental relacionado aos potenciais apresentado pela estrutura do HKUST-1, sabe-se também que os sítios de insaturações (onde ligantes axiais, ou equatoriais, como a molécula da água, e o diterc-butilnitróxido, ligam-se fracamente ao sítio de Lewis, nas rodas de pás, no cobre (II), ver Figura 9) podem aumentar ou diminuir a distância entre os íons cobre (II) contribuindo para uma das três configurações descritas anteriormente. A substituição da água por outro substrato pode ocorrer por secagem a vácuo ou tratamento térmico.

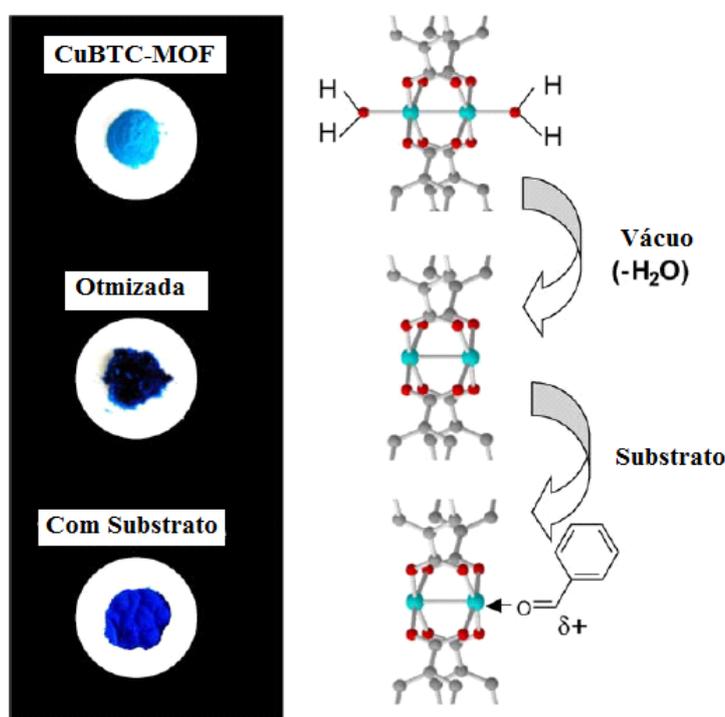


Figura 9: Representação esquemática da desidratação do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ para dá $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, e subsequentemente readsorção do aldeído dando $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_x]$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, [67] com mudança de cor da nova substância.

Esta roda de pás é responsável pelo comportamento magnético que, de acordo com a susceptibilidade, se divide em três grandes classes: (I) diamagnético, (II) paramagnética, e (III) magnetismo coletivo. O magnetismo coletivo pode se dividir ainda em: (III.1) Antiferromagnética, (III.2) ferromagnética, e (III.3) ferrimagnética, sendo o (II), (III.1) e

(III.2) presentes na rede de coordenação da CuBTC-MOE, [68], devido ao acoplamento dos spin, uma vez que o íon cobre (II) apresenta camada aberta.

A susceptibilidade magnética, que é definida como a magnetização, (M) corresponde à soma de todos os momentos magnéticos, μ_0 , por unidade de volume da amostra adquirida na presença de um campo aplicado (H), $\chi = M/H$, cuja unidade é o $\text{meu.g}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$.

A coordenação axial dos ligantes, poderá afetar a distância dos dímeros da roda de pás na estrutura da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ insaturada que é $2,6 \text{ \AA}$, levando a variar entre $2,4 \text{ \AA}$ a $3,0 \text{ \AA}$, [69].

Um exemplo desse comportamento interessante é a coordenação da piridina nos sítios da $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2\text{L}_3]$, onde TMA= Ácido trimésico, onde $L = \text{H}_2\text{O}$ ou piridina [70]. A magnetização desse material é dependente do campo magnético e da temperatura. Segundo a literatura estes sólidos poliméricos foram medidos até 5 T, e o resultado encontra-se descrito na Figura 10.

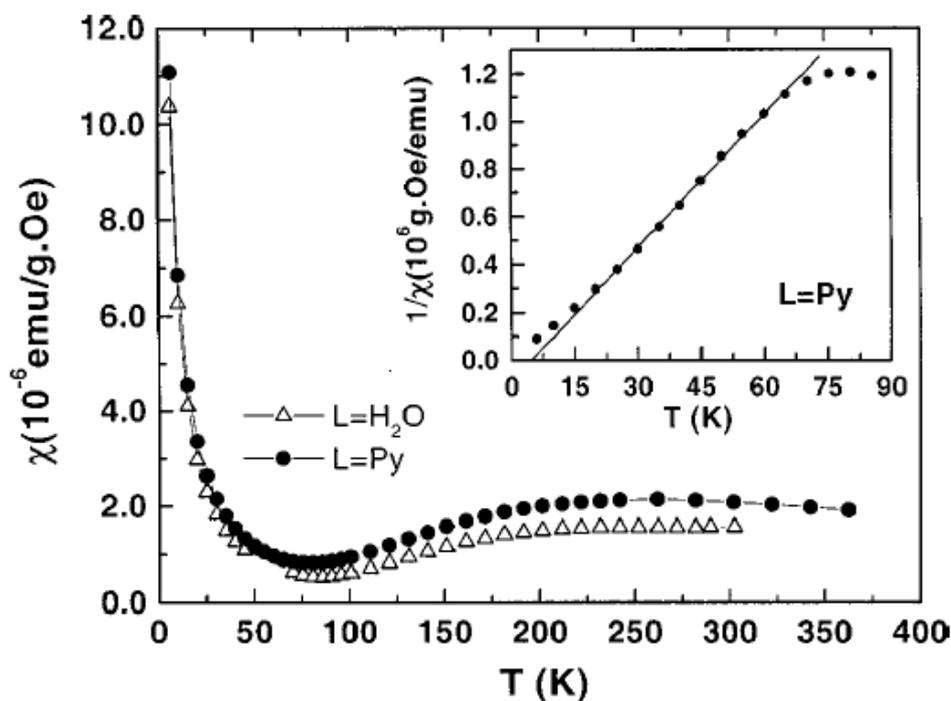


Figura 10: Mostra a susceptibilidade magnética dependente da temperatura para $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2\text{L}_3]_n$ com inserção a baixa temperatura apresenta um comportamento da lei de Curie-Weiss para o ligante L igual à piridina.

Como se pode verificar na Figura 10, a susceptibilidade magnética, χ das $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2\text{L}_3]$, a $T < 75 \text{ K}$, apresenta-se na classe do magnetismo coletivo, ou cooperativo, visto o gráfico do inserto da figura mostra comportamento ferromagnético, através do inverso da susceptibilidade $1/\chi$ vs T , para o caso de $L = \text{H}_2\text{O}$ ou piridina, evidenciando uma linearidade entre $65 - 20 \text{ K}$ e ajuste da lei de Curie, $\chi = C / T$ para Curie-Weiss = $C / (T - \Theta)$, onde o Θ é uma temperatura crítica, ou melhor, uma temperatura de transição entre o ferromagnetismo para o antiferromagnetismo, conhecido com temperatura de Néel. Este comportamento também ocorre em dímero discreto como nas moléculas, tais como o acetato cúprico monohidratado, que tem acoplamentos antiferromagnéticos fortes entre os dois centros de $[\text{Cu}—\text{Cu}]$, $3d^9$, a baixa temperatura, T_k , levando a sua susceptibilidade, χ , a diminuir para quase zero, havendo uma transição de antiferromagnético para ferromagnético, ver Figura 11. No entanto, em temperatura ambiente há um predominante comportamento paramagnético vencendo a agitação térmica do sistema físico a $T = 300 - 100 \text{ K}$. O que não ocorre com as $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]$. O valor de Θ para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]$ foi de $14,7 \text{ K}$, indicativo de um fraco acoplamento ferromagnético entre dímeros. Esta interação na unidade de roda de pás pode ser facilitada pelas pontes entre os aromáticos planares e o dímero $[\text{Cu}—\text{Cu}]$ [71].

A Figura 10 mostra o comportamento da susceptibilidade, de uma rede de coordenação, quando aplicado a um campo magnético em função da temperatura. No entanto, a Figura 11 mostra o comportamento da susceptibilidade, de monômeros, quando aplicado a um campo magnético em função da temperatura. Isto é devido às rodas de pás presas na rede de coordenação, e o alto grau de liberdade dos monômeros nos compostos, se orientando no sentido do campo aplicado em temperatura ambiente. Isto é observado na Figura 11, com o momento efetivo do acetato de cobre (II), quando se dá um tratamento matemático da susceptibilidade “*versus*” tempo.

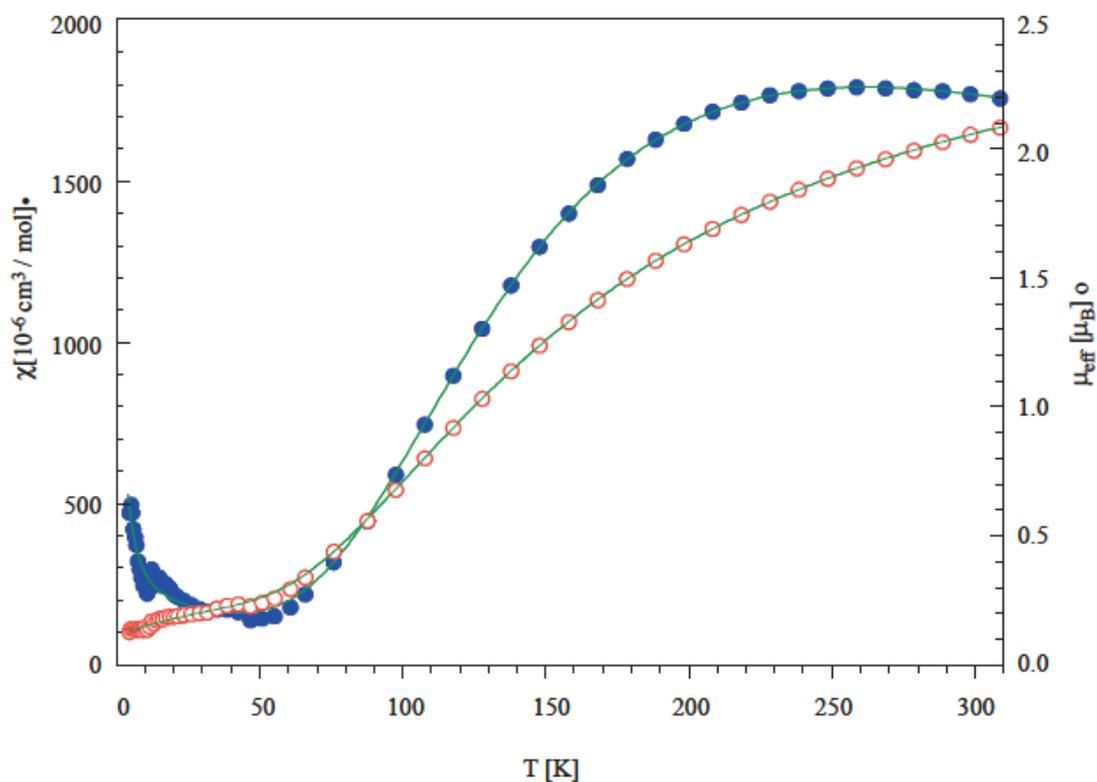


Figure 11: Curva de susceptibilidade molar e o momento magnético efetivo vs. temperatura para o acetato de cobre monohidratado [72].

Outra técnica para estudar o comportamento magnético da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, é a ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Ela trata do estudo de radical ou compostos iônico com elétron desemparelhado, mostrando os dois estados de spins, $+1/2$ e $-1/2$, numa população de elétron degenerados, quando absorve ondas contínuas CW, de micro-ondas, dado por $E = h\nu$. Esta técnica é muito usada para entender o comportamento da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})]_n$ em diluição de água com o tempo, Figura 12b, e os ligantes equatoriais ligadas ao sítio de Lewis, conforme a Figura 12c.

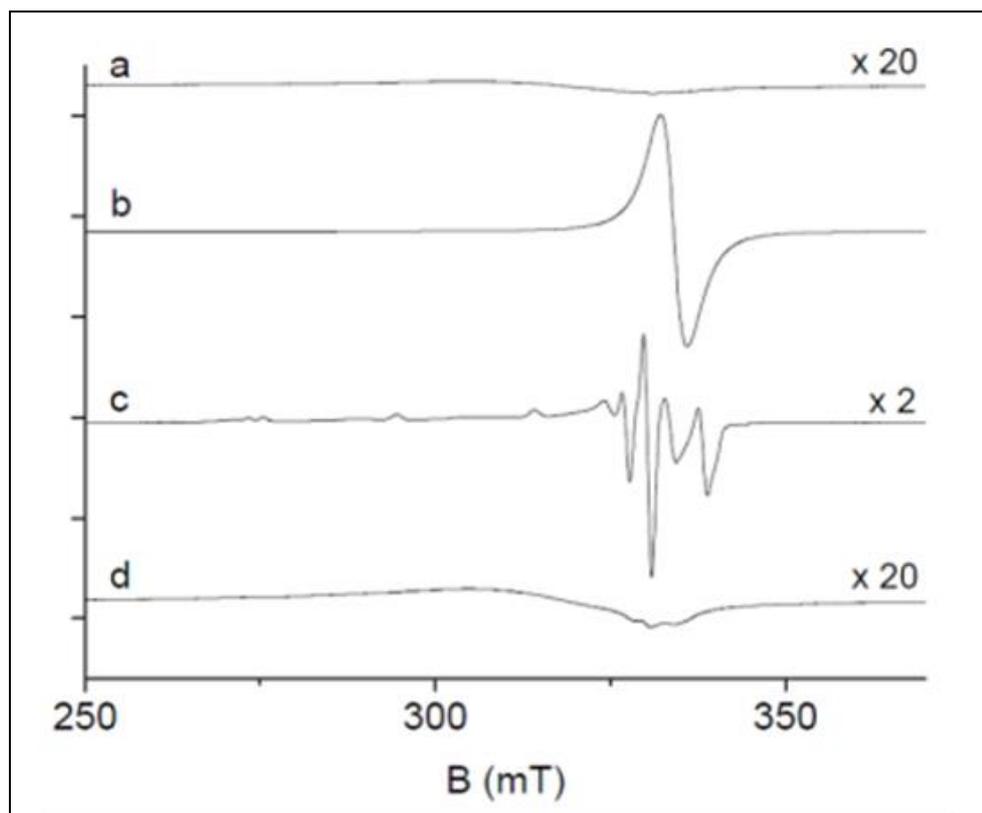


Figura 12: Espectro de RPE em pó com CW banda-X em 6 K com ativação do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, b) adsorção imediata do DTBN, c) depois de um tratamento termal do DTBN, e d) depois remoção subsequente das moléculas do DTBN em vácuo. Adaptado da referência [73,74].

Segundo a literatura, estes sinais são devidos aos quatro cruzamentos das ligações dos ligantes BTC^{3-} , $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$, com o dímero, $[\text{Cu}^{(\uparrow)}-\text{Cu}^{(\downarrow)}]$, abrindo um caminho adicional para a transferência de troca de spin entre eles, através da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), à temperatura ambiente, semelhante a Figura 12b, quando o ligante axial é a água, e na Figura 12c, o ligante equatorial, diciterc-butilnitroxido, DTBN, [73,74].

A susceptibilidade magnética, assim como a espectroscopia de ressonância magnética, pode estudar a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]_n$ e derivados sintetizados por quaisquer métodos de sínteses já descritos, com mesma estrutura confirmada pelo XRD, mesmo apresentando morfologia distinta, como é o caso de algumas das sínteses convencionais como temperatura ambiente (RT) com agitação, solvotermal (ST), síntese assistida de ultrassom (US), e não convencionais como a eletroquímica.

I.1.3- EFEITO DE MÉTODOS DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO

Desde a síntese do HKUST-1, registrada por Chui et al., esta rede de coordenação passou a ser sintetizada por vários métodos convencionais e não convencionais, já descritos na Seção I.1.1, onde suas amostras foram caracterizadas por técnicas mais usuais como: XRDP, FT-IV, TGA, MEV, e voltametria cíclica (VC).

Os métodos surgem da necessidade de criar um ambiente físico-químico apropriado para a coordenação do íon metálico com um ligante. Portanto os diversos procedimentos seguidos podem causar algumas anomalias de ordem estrutural, funcional, e morfológica.

Desta forma de acordo com a literatura [75,76], métodos de síntese mais comuns da CuBTC-MOE mesmo apresentando igual estrutura, (como por exemplo o conjunto de difratogramas de raios-X, mostrado na Figura 13) podem revelar algumas impurezas como Cu_2O , CuO , e outros ligantes como o próprio solvente coordenado nos íons de cobre ou nas cavidades dos poros. Especificamente o seguinte conjunto de métodos de síntese de CuBTC-MOE apresentam estas impurezas: (I) método convencional (RT) a temperatura ambiente com agitação em 24 h e rendimento 67,3 %; (II) método solvotermal (ST) após 24 h rendimento de 73,1 % e (III) síntese assistida de ultrassom (US) em 20 min com rendimento 65,6 %. A análise dos difratogramas dessas amostras obtidas pelos métodos (I), (II) e (III) resultou nos parâmetros médios de cela: 26,20; 26,42, e 26,44 Å, respectivamente. Os valores dos parâmetros de cela do método convencional e através do o ultrassom foram maiores em relação ao que já fora registrado na literatura do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (26,343 Å), [77].

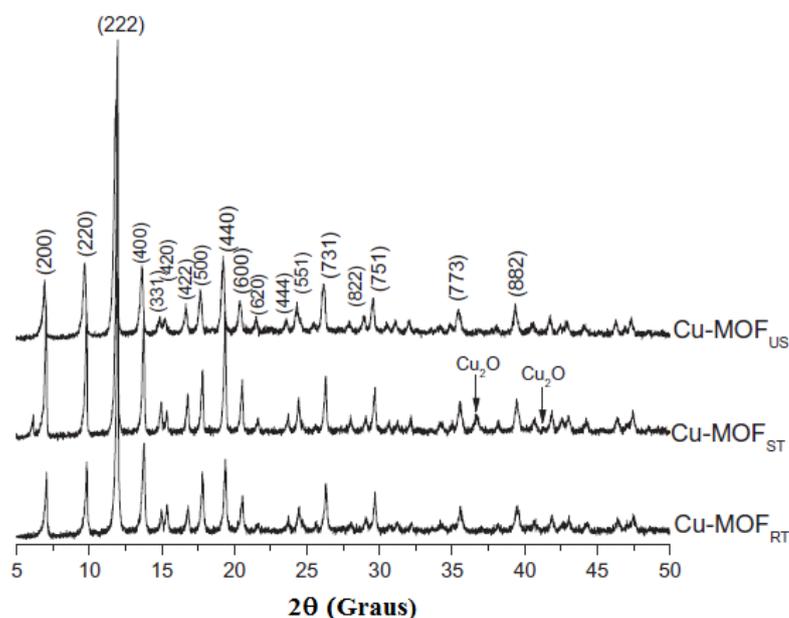


Figura 13: Mostra a difração de raios-X padrão em pó de CuBTC-MOE obtidas através de diferentes metodologias. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199). Os picos tabelados como Cu_2O foram identificado com 01-1142 ICPDS cartão [75-78].

As amostras, CuBTC-MOE's, dos diferentes métodos de síntese também foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. O comportamento vibracional para três amostras sintetizadas, CuBTC-MOE_{ST} e CuBTC-MOE_{RT}, e CuBTC-MOE_{US}, pelos métodos convencionais: (RT), (ST), e (US) são mostrados na Figura 14.

No entanto, as amostras podem apresentar em sua estrutura, não detectada pelo DRX, alguns modos de coordenação que os ligantes carboxilatos realizam, representadas na Figura 06, Seção I.1.2. Baseado na espectroscopia de infravermelho, esses modos de coordenação diferenciados podem ser detectados, quando uma banda de frequência normal única é desdobrada em duas outras. Esse fenômeno diagnóstica a presença de modo de coordenação “quase” bidentada, na rede de coordenação, ou iso-anisobidentada [79-80], esbabelecendo a presença de monômero na estrutura, é o caso da amostra da CuBTC-MOE_{US} no método de ultrassom, ver Figura 14.

Portanto, algumas bandas adicionais são apresentadas em alguns métodos de sínteses como impureza, podendo até ser o solvente do processo. Esta impureza é apresentada nos métodos de temperatura ambiente (RT), e solvotermal (ST), nas sínteses

de CuBTC-MOE's é devido à coordenação de solvente como o DMF ao cobre (II), como: CN e NCOH, mostrada na figura 14 [79,80].

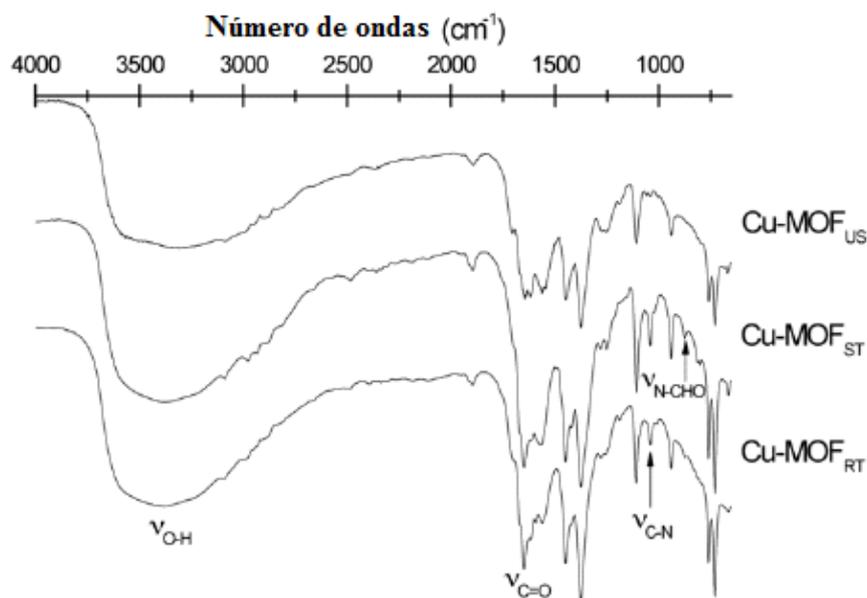


Figura 14: Mostram espectros de FT-IV de amostras CuBTC-MOE's para os métodos de (US), (ST), e (RT). As setas indicam os pontos de bandas significantes devido à coordenação no cobre da molécula.

Na análise térmica (termogravimétrica - TGA – e a respectiva termogravimétrica diferencial – DTG) de CuBTC-MOE obtida por diferentes métodos também ajuda a elucidar sua estrutura e presença de impurezas. A exemplo, a literatura [81] mostra que a síntese de CuBTC-MOE's por diferentes métodos pode resultar em mudanças no processo de degradação térmica acompanhada com perda contínua de massa. Esse comportamento foi acompanhado para a sínteses de CuBTC-MOE_{US}, CuBTC-MOE_{ST} e CuBTC-MOE_{RT} com suas respectivas perdas de massa, 13,73 %, 21,33 % e 26,07 %, até uma temperatura de 100 °C. Acompanhando a DTG pode-se ver que próximo a 200 °C existe uma pequena elevação de uma curva no método de (RT) e (ST) diagnosticando a presença de impureza, Figura 15. Finalmente, em 300 °C a CuBTC-MOE começa a decompor-se. Após a

decomposição, em 350 °C, o material residual corresponde à formação de óxidos de cobre, cobre metálico ou de carbono residual.

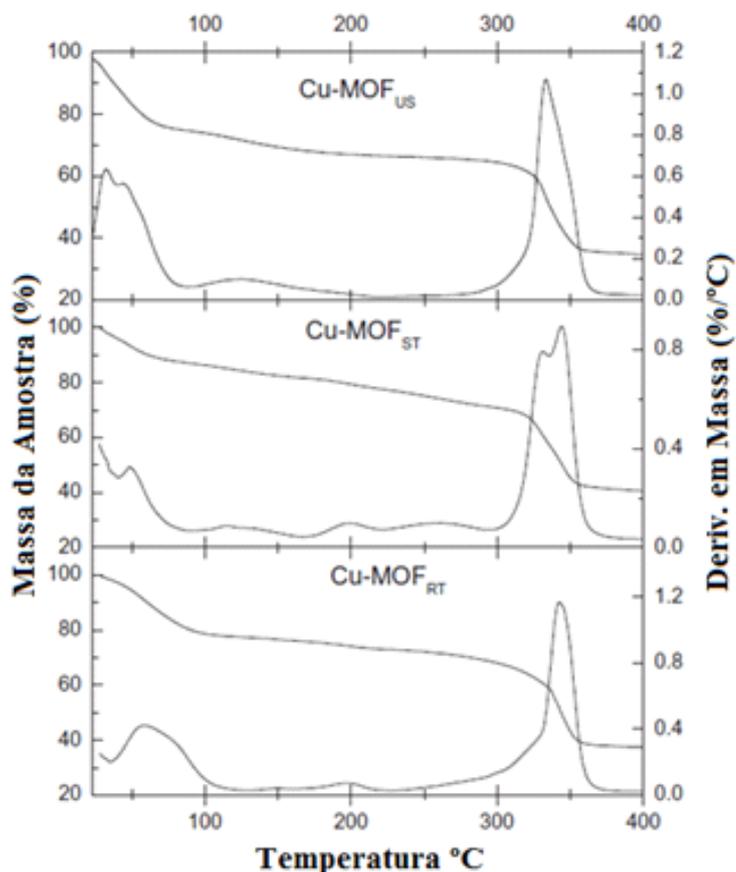


Figura 15: Mostra a análise termogravimétrica e correspondente curva termogravimétrica diferencial da síntese de CuBTC-MOE obtida por diferentes métodos [81].

Na maioria dos métodos de sínteses as amostras são constituídas de cristalitos, e como se tratando-se do mesmo composto de coordenação (CuBTC-MOE), espera-se que sua morfologia seja semelhante. Com base na literatura [82], as micrografias mostradas na Figura 16, apresentam alterações na morfologia das partículas de CuBTC-MOE, dependendo do procedimento de síntese realizado.

A amostra CuBTC-MOE_(RT) apresenta cristais aglomerados com forma octaédrica truncado de cerca de 20 nm e partículas com pequenos tamanhos cerca de 5 a 7 μm. No entanto, em síntese solvotermal, as amostras tem mostrado uma forma bem definida octaédrica e tamanho de partícula mais regular (2 a 5 μm), diferentemente da CuBTC-

MOE_(US) com as partículas de diversas morfologias na mesma ordem de grandeza [83]. Isto mostra a influência que cada método convencional efetua na síntese.

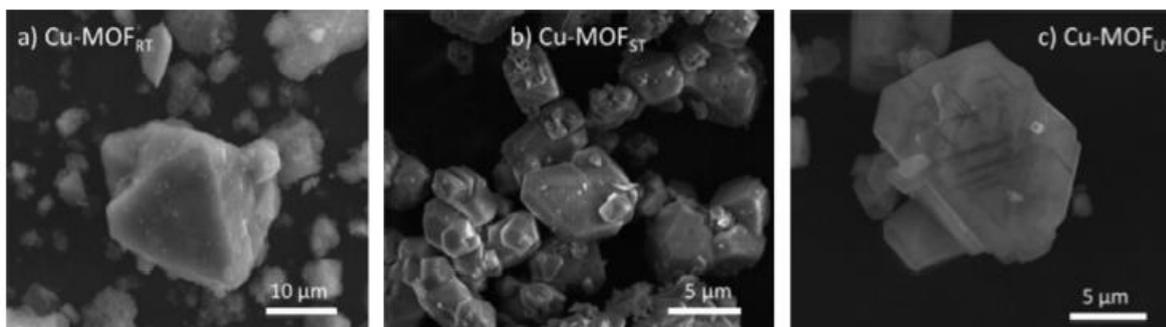


Figura 16: Influência dos métodos de síntese na morfologia de CuBTC-MOE observada por MEV. A barra das escalas corresponde a 10 µm para (a) e 5 µm para (b) e (c) [83].

Outra abordagem sobre o método de síntese não convencional com modificação da morfologia é a eletroquímica. Segundo a literatura, este método de síntese pouco explorado teve sua primeira síntese de CuBTC-MOE através do grupo da BASF, pioneiro nesse processo [84]. Bastante diferenciado, este método consiste na síntese de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_{3+x}(\text{H}_2\text{O})]_n$, através de uma célula eletroquímica constituída por dois eletrodos: um de trabalho (oxidação), constituído do metal cobre, e o auxiliar (redução), de mesmo metal imerso numa solução com o ligante BTC^{3-} e eletrólito suporte, (condutor), com aplicação de um potencial ou corrente, dependendo do método.

Além do trabalho reportado pela BASF, por Müeller et al, alguns grupos de síntese eletroquímica tem realizados suas metodologias para a obtenção da CuBTC-MOE, citando-se: o grupo de Alberto Martinez Joaristi et al [85-90], Hartmann et al [91], e Rob Ameloot et al [92]. De acordo com a literatura apresentada por estes grupos, a diferenciação da morfologia dos cristalitos é a característica mais relevante das amostras sintetizadas tendo influência de parâmetros como solventes, temperatura, condutividade, e densidade de corrente sobre a cinética de formação [93-99]. Isto é exemplificado nas Figuras 17 e 18.

A morfologia obtida pelo grupo da BASF, Figura 17a, é similar com os obtidos nos métodos solvotermal (ST) e temperatura ambiente (RT). No entanto, para as amostras obtidas pelo grupo como de Alberto Martinez Joaristi et al, a morfologia tem uma forte dependência com a razão Etanol:H₂O, Figura 17b, bem como também da temperatura, Figura 17c. Porém, só na razão entre etanol: H₂O de 96:4, e na temperatura de 80 °C, a

morfologia é similar à obtida pelos métodos (ST) e (RT). A Figura 18 mostra as morfologias dos cristalitos do método do grupo Hartmann et al, Figura 18c, e Rob Ameloot et al, Figura 18a e 18b, com a CuBTC-MOE sintetizadas em diferentes concentrações H₂O / EtOH.

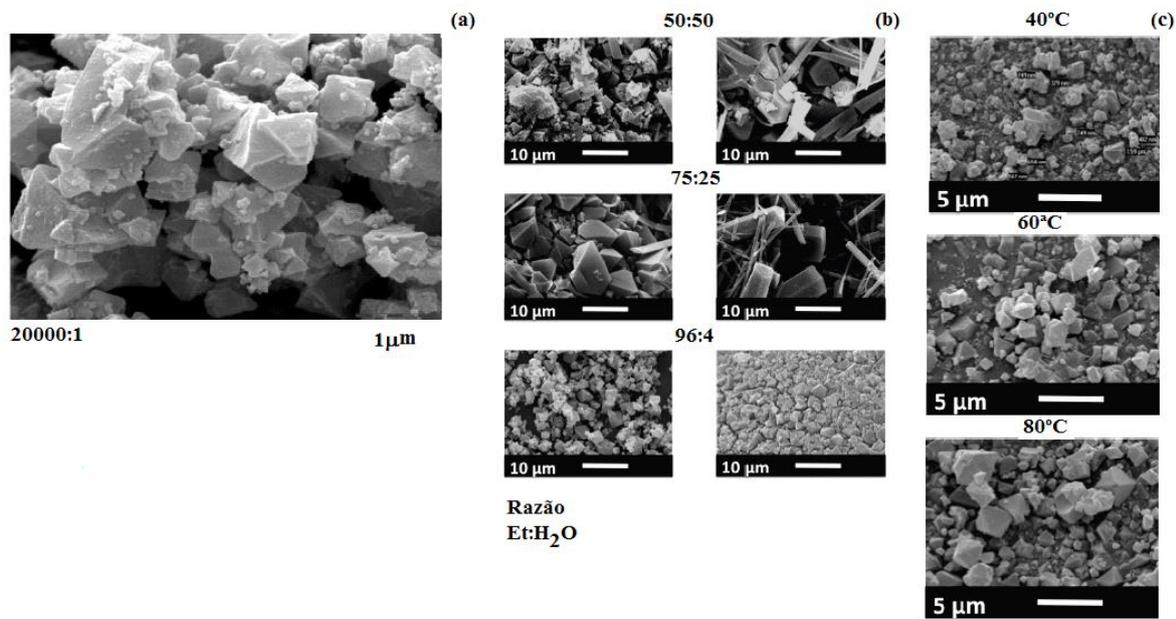


Figura 17: Em (a) Mostra a imagem original da microscopia eletrônica de varredura dos cristalitos de HKUST-1 preparados eletroquimicamente, (escala: 1 μm) pelo grupo da BASF. Em (b) e (c) a microscopia eletrônica de varredura dos cristalitos da CuBTC-MOE preparada eletroquimicamente sobre a influência do solvente sobre a influência da temperatura, (barra: 10 μm e 5 μm respectivamente) [84-90].

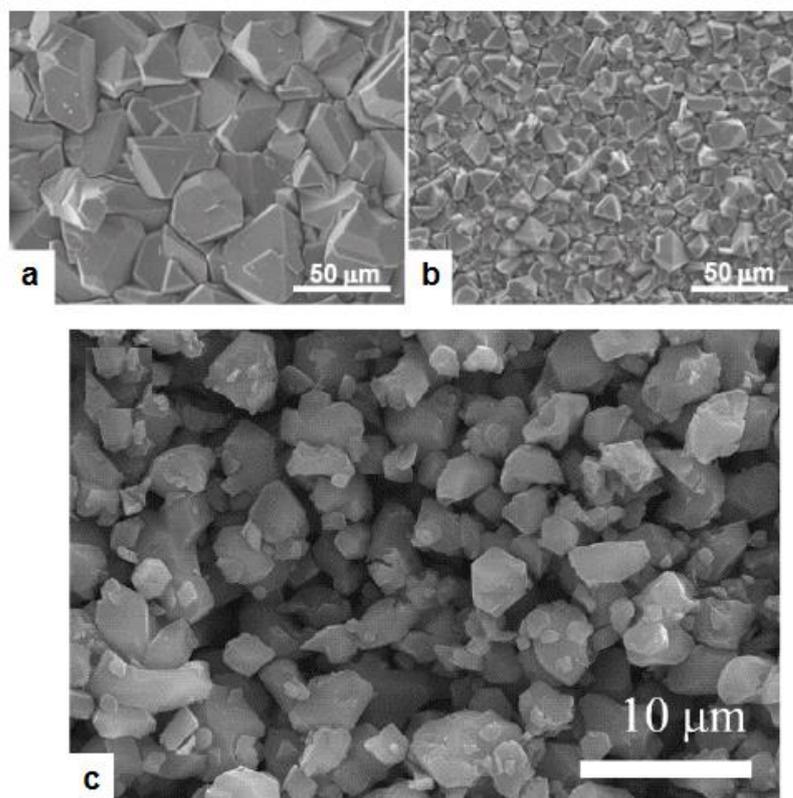


Figure 18. Crescimento eletroquímico de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ sobre o anodo de cobre. Variadas condições de sínteses foram indicadas como: (a) 50:50 H_2O / EtOH, 2.5 V, 30 min. (b) 25:75 H_2O / EtOH, 2.5 V, 10 min, e (c) 30:30 H_2O / EtOH, com suas respectivas escala em barras, [91,92].

Mesmo com morfologias distintas, a influência da temperatura mante-se com igual padrão de DRX em pó na Figura 19 [100,101], porém, com áreas superficiais que diminuem à medida que a temperatura experimental aumenta de 60 °C para 80 °C. A caracterização da CuBTC-MOE pela técnica de DRX em diversas temperaturas está coerente com os métodos de (ST), (RT), e (US), descritos na literatura.

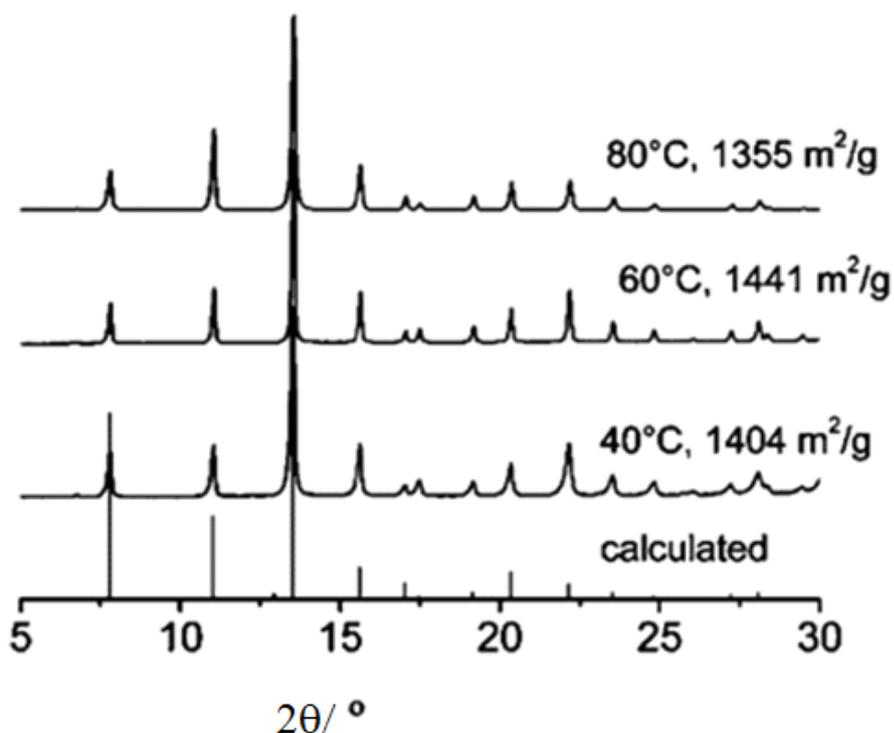


Figura 19: Mostra Padrões de DRX (Co-K α radiação) de amostras eletroquimicamente sintetizadas em diferentes temperaturas em comparação com o padrão simulado de HKUST-1. Área superficial utilizando BET-(N₂) (calculada entre 0,01 e 0,05 P/P₀) está indicada para cada amostra [100,101].

Após as sínteses da CuBTC-MOE é necessário estudar os comportamentos eletroquímicos realizado por vários métodos utilizando a voltametria cíclica e linear como técnica. Nesse estudo espera-se que as propriedades eletroquímicas como potenciais de picos anódicos (E_{pa}) e os potenciais de picos catódicos (E_{pc}) aplicados sejam os mesmos em cada método, assim como as respostas obtidas de correntes de picos anódicos (I_{pa}) como as correntes de picos catódicos (I_{pc}), respectivamente, já que se trata de mesma amostra. No entanto, as literaturas [102-105] descrevem métodos de sínteses da CuBTC-MOE, onde os comportamentos eletroquímicos são bastantes diferenciados.

Esses comportamentos foram acompanhados para as sínteses das seguintes amostras: CuBTC-MOE_{US}, CuBTC-MOE_{ST} e CuBTC-MOE_{RT}, e se verificou que para cada método houve um deslocamento de seus potenciais de picos anódicos e catódicos, e as respostas desses potenciais de picos com suas contribuições faradáicas aumentando de

acordo com o método de síntese. As contribuições faradáicas são as correntes de picos, I_{pa} e I_{pc} , que se apresentam na seguinte ordem para cada método: I_{pa} ($\text{Cu-MOE}_{US} < \text{CuBTC-MOE}_{ST} < \text{CuBTC-MOE}_{RT}$) e I_{pc} ($\text{CuBTC-MOE}_{US} < \text{CuBTC-MOE}_{ST} < \text{CuBTC-MOE}_{RT}$). Isto é mostrado na figura 20 com típicas curvas I (A) vs. E (V) sobre um eletrodo modificado de carbono vítreo (CV)CuBTC imerso numa solução de cloreto de lítio 0,1 M em direção ao potencial de circuito aberto (PCA), (no inglês-OCP).

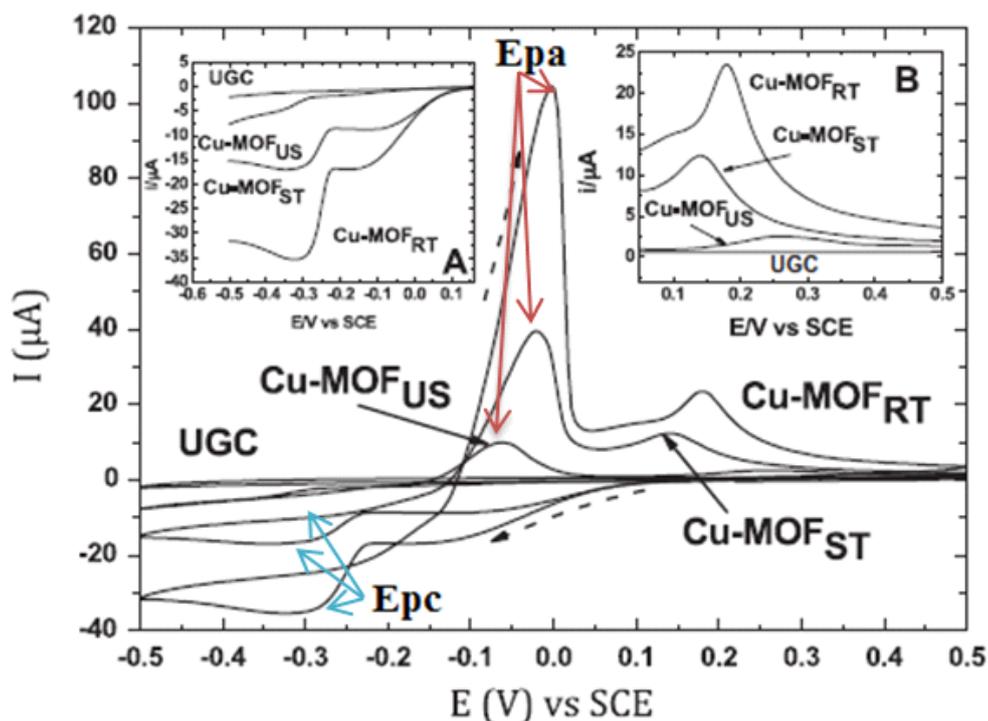


Figura 20: Comparação de Voltametria cíclica de CuBTC-MOE com carbono vítreo em cloreto de lítio (LiCl). Inserção de voltametria linear, [102,105].

Contudo, a tabela 02 retrata melhor alguns métodos de sínteses da CuBTC-MOE com seus respectivos tempos de reação e rendimentos, por Schlesinger, M., et al., [106] em avaliação de métodos de sínteses para microporos de estruturas metal-orgânicos exemplificadas pela formação competitiva de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ conforme a figura 21.

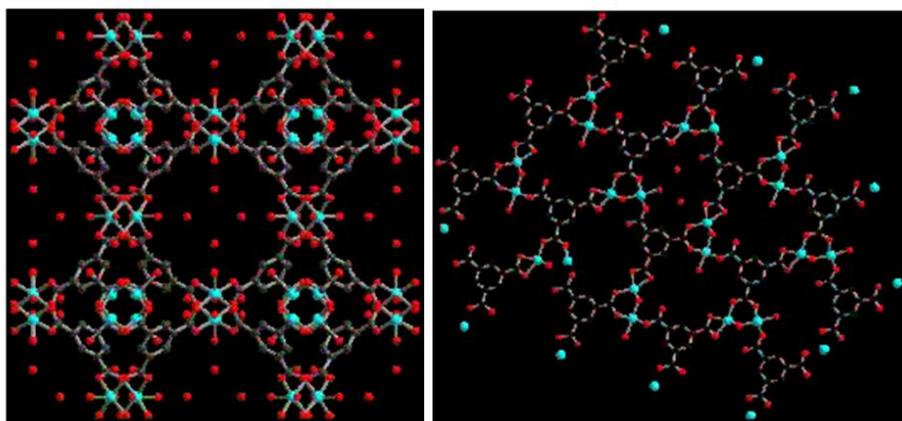


Figura 21: Mostra os microporosos de estruturas metal-orgânicos exemplificadas pela formação competitiva de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, à esquerda, e a catena-triaqua-um, $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ à direita.

Tabela 2: Os rendimentos de diferentes métodos de sínteses para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Métodos de Sínteses	Tempo de Reação	Sais ou Ligantes	Rendimento
Solvotermal	24 horas	984mg Cobre (II) acetato	93 %
Refluxo sobre Pressão ambiente	6 horas	600mg Cobre (II) acetato	87 %
Sonoquímica	1 hora	200mg Cobre (II) acetato	71 %
Eletroquímica	30 min.	981mg H_3BTC	49 %
Mecanoquímica	20 min.	982mg Cobre (II) acetato	97 %
Micro-onda Assistida	5 Min.	177mg Cobre (II) Nitrato	96 %

I.1.4-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- Flanigen, E. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 58, 13
- [2]-B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 1546-1554
- [3]-Andreas Pöhlmann*,† Sebastian Kunz,‡ Dieter Hensl,‡ and Martin Hartmann‡, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 2678-2684
- [4]- Stuart R. Batten¹, Neil R. Champness², Xiao-Ming Chen³, Javier Garcia-Martinez⁴, Susumu Kitagawa⁵, Lars Öhrström^{6,‡}, Michael O’Keeffe⁷, Myunghyun Paik Suh⁸, and Jan Reedijk⁹; *Pure Appl. Chem.*, 2013, Vol. 85, No. 8, pp. 1715–1724,
- [5]-Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 2334;
- [6]-M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330-1352.
- [7]- Zhang, J.; Wu, T.; Chen, S.; Feng, P.; Bu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 3486;
- [8]- A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *Crystengcomm*, 2006, 8, 211-214;
- [9]-Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* 1999, 283,1148;
- [10]- Maik Schlessinger ^a, Steffen Schulze ^b, Michael Hietschold ^{b,1}, Michael Mehring ^{a*}, *Microporous and Mesoporous Materials* (2010), 132,121–127;
- [11]-V. Valtchev, S. Mintova and M. Tsapatsis, *Ordered Porous Solids – Recent Advances and Prospects*, Elsevier, 2009;
- [12]- X. M. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1201-1219;
- [13]- http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials_center/pdf/adsorbentien/cubtc.pdf;
- [14]-G. Garberoglio, A.I. Skoulidas, J.K. Johnson, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 13094;
- [15]- S. Marx et al. / *Journal of Catalysis*, 2011, 281, 76–87;
- [16]- Maspoch, D.; Ruiz-Molin, D.; Veciana J. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 2713;
- [17]- Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Nore, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 2334.
- [18]- Gerardo Majano and Javier Pérez-Ramirez* *Helvetica, Chimica Acta* – 2012, Vol. 95, 2278.
- [19]- L. G. Qiu, A. J. Xie and L. D. Zhang, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 689-692;
- [20]- X. Y. Chen, B. Zhao, W. Shi, J. Xia, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan and Z. H. Jiang, *Chem. Mat.*, 2005, 17, 2866-2874;

- [21]- K. Schlichte et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 73, 81–88;
- [22]- Liao, J. H.; Wu, P. C.; Bai, Y. H. *Inorg. Chem. Commun.* 2005, 8, 390;
- [23]- Zhang, J.; Wu, T.; Chen, S.; Feng, P.; Bu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 3486;
- [24]- A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *Crystengcomm*, 2006, 8, 211-214;
- [25]-Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, 283,1148;
- [26]- Maik Schlesinger ^a, Steffen Schulze ^b, Michael Hietschold ^{b,1}, Michael Mehring ^{a*}, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132, 121–127;
- [27]-V. Valtchev, S. Mintova and M. Tsapatsis, *Ordered Porous Solids – Recent Advances and Prospects*, Elsevier, 2009;
- [28]- (a) X. M. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1201-1219;
(b) Alberto Martinez Joaristi, Jana Juan-Alcañiz, Pablo Serra-Crespo, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon* *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 3489–3498;
- [29]- ^a S.L. Campello, ^b G.Gentil, ^b S.A.Júnior, ^{b,*}W.M.deAzevedo, *Materials Letters*. (2015), 148, 200–203;
- [30]- <http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials-center/pdf/adsorbentien/cubtc.pdf>;
- [31]- K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 73, 81,
- [32]- Zhang, X. X.; Chui, S. S.-Y.; Williams, I. D. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 6007,
- [33]- Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 81],
- [34]- Wang, Q. M.; Shen, D. M.; Bu'low, M.; Lau, M. L.; Deng, S. R.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 55, 217];
- [35]-Zhang, X. X.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* 1999, 238, 1148];
- [36]-H. Dathe, E. Peringer, V. Roberts, A. Jentys, J.A. Lercher, *Comptes Rendus. Chimie*, 2005, 8, 753.
- [37]- Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 73, 81.
- [38]- Y.-H. Wen, J.-K. Cheng, J. Zhang, Z.-J. Li, Y. Kang, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.* , 2004, 71120;
- [39]- V.M. Rao, D.N. Sathyanarayana, H.J. Manohar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 2167;

- [40] A. Rodriguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 627;
- [41]-Müller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. J. *Mater. Chem.* 2006, 16, 626;
- [42]-U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse and H. Wessel, WO 2005/049892, 2005, BASF Aktiengesellschaft;
- [43]-Y.-K. Seo, Y. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, *Micropor. Mater.* 2009, 119, 331,
- [44]- S. Youngme et al. / *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11, 57–62,
- [45]- S. Loera, P.L. Llewellyn, E. Lima, *J. Phys. Chem.* 2010, 11, 47880;
- [46]- S. Loera, P.L. Llewellyn, E. Lima, *J. Phys. Chem.* 2010, 11, 47880.
- [47]-M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010, 132, 121.
- [48]- K. Schlichte et al. / *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004,73, 81–88.
- [49]- Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* 2012, 336, 1018.
- [50]- MIL-125 and MOE-5 have two unique pores of similar diameter. In this study, we sampled the largest; however, sampling the smaller pores of these two materials yields the same predicted IPs.
- [51]- Lee, D.; Shinde, D.; Yoon, S.; Cho, K.; Lee, W.; Shrestha, N.; Han, S.-H. *J. Phys. Chem. C* 2013, In Print, DOI: 10.1021/jp4079663.
- [52]- Loera-Serna, S.; Oliver-Tolentino, M. A.; de Lourdes López-Núñez, M.; Santana-Cruz, A.; Guzmán-Vargas, A.; Cabrera-Sierra, R.; Beltrán, H. I.; Flores, J. J. *Alloys Compd.* 2012, 540, 113.
- [53]- Scanlon, D. O.; Dunnill, C. W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S. A.; Logsdail, A. J.; Woodley, S. M.; Catlow, C. R. A.; Powell, M. J.; Palgrave, R. G.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Keal, T. W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A. A. *Nat. Mater.* 2013, 12, 798.
- [54]- Catlow, C. R. A.; French, S. A.; Sokol, A. A.; Al-sunaidi, A. A.; Woodley, S. M. J. *Comput. Chem.* 2008, 29, 2234.
- [55]- Brozek, C.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 12886.
- [56]- Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés i Xamena, F. X.; García, H. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 5106.

- [57]- Nijem, N.; Wu, H.; Canepa, P.; Marti, A.; Balkus, K. J.; Thonhauser, T.; Li, J.; Chabal, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15201.
- [58]- Hendon, C. H.; Tiana, D.; Walsh, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 13120.
- [59]- Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11275.
- [60]- Zhan, W.-W.; Kuang, Q.; Zhou, J.-Z.; Kong, X.-J.; Xie, Z.-X.; Zheng, L.-S. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1926.
- [61]- Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; Garcia, H. *J. Phys. Chem. C* 2007, 80–85.
- [62]- Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20848.
- [63]- Davydovskaya, P.; Pohle, R.; Tawil, A.; Fleischer, M. *Sensor. Actuat. B Chem.* 2013, 187, 142.
- [64]- Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R. *Science* 2007, 318, 58.
- [65]- Dietzel, P.; Georgiev, P.; Eckert, J. *Chem. Commun.* 2010, 2, 4962.
- [66]- Chui, S. S.; Lo, S. M.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* 1999, 283, 1148.
- [67]- S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science*, 1999, 283, 1148;
- [68]- Zhang, X. X.; Chui, S. S.-Y.; Williams, I. D. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 6007;
- [69]- Andreas Pöppel,^{*,†} Sebastian Kunz,[‡] Dieter Himsl,[‡] and Martin Hartmann[‡]. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 2678-2684.
- [70]- Andreas Pöppel,^{*,†} Sebastian Kunz,[‡] Dieter Himsl,[‡] and Martin Hartmann[‡]. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 2678-2684.
- [71]- Xi Xiang Zhang, Stephen S.-Y. Chui, and Ian D. Williams^{a)}, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87, 6007,
- [72]-Ayhan ELMALI, *Turk J Phy*, 2000, 24, 667 – 672,
- [73]- Jee, B., Himsl, D., Icker, M., Hartmann, M., Pöppel, A., *Chemie Ingenieur Technik* 2010, 82, 1025.
- [74]- Bettina Jee,[†] Kathrin Koch,[†] Lutz Moschkowitz,[†] Dieter Himsl,[‡] Martin Hartman,[‡] and Andreas Pöppel^{*,†}
- [75]- L.J. Alvarez, A. Ramirez-Solis, P. Bosch, *Zeolites*, 1997, 1854.
- [76]- S. Loera, P.-L. Llewellyn, E. Lima, *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 7880;

- [77]- M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010, 132, 121;
- [78]- S. Loera, P.-L. Llewellyn, E. Lima, *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 7880,
- [79]- Y.-K. Seo, Y. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 119, 331;
- [80]- S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Data Base for Organic Compounds*, (2011). SDBS No. 324;
- [81]- K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 117, 111;
- [82]- A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* 2004, 11, 47.
- [83]- Sandra Loera-Serna ^{a,*}, Miguel A. Oliver-Tolentino ^{b,c}, Ma. de Lourdes López-Núñez ^{a,d}, Alejandra Santana-Cruz ^a, Ariel Guzmán-Vargas ^b, R. Cabrera-Sierra ^b, Hiram I. Beltrán ^d, Jorge Flores ^a, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 540, 113–120;
- [84]- U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse and H. Wessel, WO 2005/049892, 2005, BASF Aktiengesellschaft;
- [85]-Alberto Martinez Joaristi, Jana Juan-Alcañiz, Pablo Serra-Crespo, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon* *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 3489–3498;
- [86]- Yaghi, O. M.; Davis, C. E.; Li, G.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 2861;
- [87]- Gascon, J.; Aguado, S.; Kapteijn, F. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 113, 132;
- [88]- Pech, R.; Pickardt, J. *Acta Crystallography. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1988, 44, 992;
- [89]-Alberto Martinez Joaristi, Jana Juan-Alcañiz, Pablo Serra-Crespo, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon* *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 3489–3498;
- [90]-Yaghi, O. M.; Davis, C. E.; Li, G.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1997,119, 2861.
- [91]-Martin Hartmann,* Sebastian Kunz, Dieter Himsl, and Oliver Tangermann, *Langmuir* 2008, 24, 8634-8642;
- [92]- Rob Ameloot,† Linda Stappers,‡ Jan Fransaer,‡Luc Alaerts,† Bert F. Sels,† and Dirk E. De Vos*,†, *Chem. Mater.* 2009, 21, 2580–2582.
- [93] Zacher, D.; Liu, J.; Huber, K.; Fischer, R. A. *Chem. Commun.* 2009, 1031.
- [94] Shoaee, M.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 8525.
- [95] Millange, F.; Medina, M. I.; Guillou, N.; Férey, G.; Golden, K. M.; Walton, R. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 49, 763.

- [96] Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I. *CrystEngComm* 2011, 13, 103.
- [97] Yaghi, O. M.; Davis, C. E.; Li, G.; Li, H. J. *Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 2861.
- [98] Pech, R.; Pickardt, J. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1988, 44, 992.
- [99] Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 117, 111.
- [100]- Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* 1999, 283, 1148.
- [101]- Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 73, 81.
- [102] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem.Mater.* 2010, 22, 5216.
- [103] C. Nila, I. González, *Hidrometallurgy*, 1996, 47, 63.
- [104] T. Gennett, D.F. Milner, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 2787.
- [105] M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, E.M. Arce-Estrada, A. Manzo- Robledo, *ECS Transaction.* 2010, 29, 399.
- [106]- M. Schlesinger et al., *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, 132, 12.

II-OBJETIVO GERAL

Trata-se de síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_y]_n$ e derivados por vários métodos como eletroquímico, sonoeletroquímico, e ablação a laser em meio líquido, para a elaboração de um sensor eletroquímico de gás amônia.

II.1-OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar os efeitos dos métodos de síntese das amostras $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_y]_n$ e derivados através de técnicas como: Difração de raios-X (DRX) em pó, espectroscopia de infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os comportamentos eletroquímicos de HKUST-1 por meio da técnica de voltametria cíclica analisando os pares de potenciais de picos anódicos e catódicos, (E_{pa} e E_{pc}), parâmetros essenciais na seleção do método de síntese para a elaboração de pastilhas, mistura de resina polimérica com a CuBTC-MOE, integrante fundamental no sistema de detecção do sinal elétrico, para aplicação em sensor eletroquímico a gás.

III- A SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ E DERIVADOS

III.1-INTRODUÇÃO

A $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ é um dos materiais porosos mais investigados, e está entre os primeiros representantes disponíveis comercialmente como compostos de metal-orgânicos estruturados (MOE). Ela tem forma geométrica octaédrica, com centros metálicos, os dímeros, apresentando três configurações de estados de spin: (i) $[\text{Cu}^{\uparrow}---\text{Cu}^{\downarrow}]^{2+}$ singlete de camada aberta, (ii) $[\text{Cu}^{\uparrow(\downarrow)}\text{Cu}^{\downarrow(\uparrow)}]^{2+}$ singlete de camada fechada, e (iii) $[\text{Cu}^{\uparrow}---\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ tripleto excitado, na unidade de roda de pás, são formados por quatro grupos de ponte de carboxilato dos ligantes BTC interligado a uma rede tridimensional porosa com três tipos de poros diferentes. Os poros apresentam diâmetro de 5, 7 e 8 Å [1] mostrado no capítulo I, Figura 7. Durante o aquecimento, a geometria de coordenação dos íons Cu^{2+} nas rodas de pás mudam de forma piramidal de base quadrada com o ligante axial de solvente adsorvido para planar quadrada sem molécula de solvente, conhecido também como sítio insaturado, e apenas se coordena pelos quatro átomos de oxigênio dos grupos carboxilato, fundamental nas análises dos comportamentos magnéticos. A CuBTC-MOE tem um grande potencial para a purificação de gás e a separação de substâncias, bem como para a aplicação de armazenamento de gás por causa da alta porosidade, área superficial elevada e consideravelmente alta estabilidade térmica que depende do método de síntese.

III.2-OBJETIVOS

O objetivo desse capítulo é sintetizar eletroquimicamente a CuBTC-MOE e derivados. Os derivados são produzidos inserindo em sua rede de coordenação ou nos poros de moléculas como N,N-dimetilformamida (DMF), e/ou tetrafenilporfirina (TFP). Os compostos de coordenação sintetizados são caracterizados especificamente de técnica como: susceptibilidade magnética, (χ), e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) na caracterização do DMF, e o MEV com as morfologias das sínteses. Como também sintetizar outras estruturas metal-orgânicas de ácidos bidentados numa solução de mesma razão de DMF/H₂O (1:1), usada na síntese da CuBTC-MOE, com a finalidade de mostrar a sua funcionalidade de antes aos ácidos di e tricarbóxicos para essa síntese. Estudar o comportamento eletroquímico das rotas de síntese, por voltametria cíclica, e seus efeitos da rota através de técnicas de caracterização.

III.3- PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1-REAGENTES

Todos os reagentes químicos foram usados como recebido do fabricante: ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico com pureza de 95,0% e dimetilformamida (DMF) 99,8%, o nitrato de sódio (NaNO_3) 99,0% foram requisitado da Aldrich, o cobre foi retirado de fio elétrico, cujo EDS mostrou-se sem impureza, e a água (H_2O) com alta pureza (MILLIPORE).

III.3.2- ELETRODOS

O eletrodo de trabalho (anodo de sacrifício) e o contraeletrodo (catodo) são de fio de cobre elétrico cilíndrico com as extremidades plana de área com $4,8 \text{ cm}^2$ e espessura de $1,33 \pm 0,90 \text{ mm}$, mecanicamente achatada, como mostra a Figura 1a. Os eletrodos foram sujeito a um pré-tratamento em duas etapas, uma mecânica (polimento com lixa d'água carboreto de silício T₄₀₂ 1200), e química (com imersão numa solução de ácido nítrico a 20 %, em volume, durante dois minutos) e desengraxada com detergente neutro. Após esse processo de limpeza foram imersos na célula previamente com solução a ser investigada.



Figura 1a: Os eletrodos de cobre utilizados na célula eletroquímica para as sínteses da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$.

III.3.3- CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica utilizada para este trabalho foi de vidro pirex com um compartimento, como mostra o esquema na figura 01b.

III.3.4- MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As caracterizações dos sistemas eletroquímicos em razão de DMF/H₂O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5) nas sínteses eletroquímica de [Cu₃(BTC)₂.(L)_x], foram realizadas por voltametria cíclica utilizando num PGSTAT 30 AUTOLAB, Electrochemical Analyzer interfaced with a personal computer, em uma velocidade de varredura de 0,1 V s⁻¹ (faixa de potencial entre -1,2 V e 1,5 V). Dois elétrodos de disco de Cu⁰ (2 mm de diâmetro) foram usados como na Figura 1b.



Figura 1b: A amostra da [Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃] sintetizado por via eletroquímica com técnica de voltametria cíclica.

III.3.5-PROCEDIMENTOS

A nova rota eletroquímica para a síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, utilizando a amperometria ou a potenciometria, foi realizada com uma fonte DC POWER SUPPLY; modelo FA-3005 (INTRUSTHERM), ver esquema na figura 02, fundamentada em variadas soluções padronizadas compostas pelas seguintes substâncias com suas respectivas concentrações fixas: NaNO_3 , 0,24 M, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico 48,0mM, e uma razão em volume variada de DMF/ H_2O , nas seguintes proporções (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), designadas, também como, 1024....a 5024, quando em sistema eletroquímico, em temperatura ambiente e acima de 50°C com aplicação de um passo de potencial de 12 V, e passo de corrente de 300 mA, respectivamente. Um precipitado azul ou verde foi produzido durante o processo eletroquímico em função do pH da solução residual com um rendimento de 78 %. Após a filtração do precipitado, lavagem e secagem a 100°C , o material coletado foi levado à secura a uma temperatura entre 120 a 150°C .

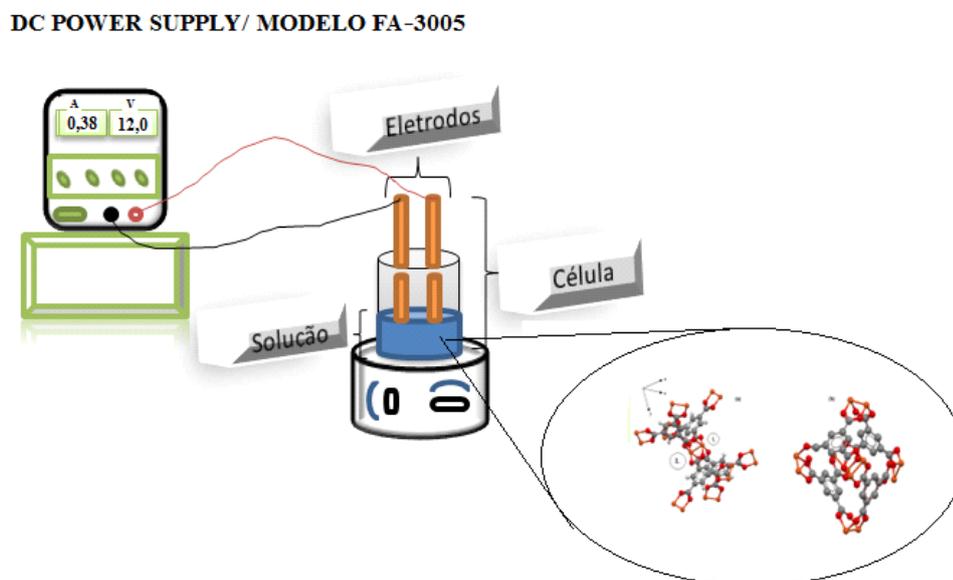


Figura 02: Esquema da síntese eletroquímica de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ nos sistemas eletroquímicos com a razão de DMF/ H_2O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5) em temperatura ambiente e acima de 50°C com aplicação de um potencial, ou uma corrente.

Após a otimização da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]$ a temperatura de 120 °C foram realizadas as caracterizações de Difração de raios-X (DRX) em pó, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Transformada de Fourier-Infravermelho (TF-IV), Análise Termogravimétrica (TGA), Susceptibilidade magnética (), e Espectroscopia Paramagnética de Elétron (EPR).

III.4- CARACTERIZAÇÃO

III.4.1-Difração de Raios-X em pó.

[Cu₃(BTC)₂]_n e derivados foram caracterizadas por um difratômetro de raios-X em pó (XRD-7000) (SHIMADZU), in Tube Cu (K α of 1.542 Å), com a seguinte especificação: Fenda com: S = 1 deg., SS = 1 deg, e RS= 0,3 nm, potencial de 40 kV, e corrente de 30 mA.

III.4.2-Análise Elementar

As análises CHNS dos compostos sintetizados, [Cu₃(BTC)₂]_n e derivados foram feitas em estado sólido num analisados CE instruments, modelo EA 1110.

III.4.3- Transformada de Fourier Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de FT-IV de [Cu₃(BTC)₂]_n e derivados foram obtidos com um Bruker Tensor-27 spectrometer, fitted with a DTGS detector, a resolução de 2 cm⁻¹ em temperatura ambiente em mistura de KBr e registrada através da técnica da ATR.

III.4.4- Análises Termogravimétricas-TGA

As amostras foram analisadas sobre uma atmosfera de gás nitrogênio (N₂) numa taxa de 5°C/min com DTG-60, Simultaneous DTA-TG, apparatus, Shimadzu, n° série-C3057408. [Cu₃(BTC)₂]_n e derivados foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800 °C.

III.4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

As análises da amostra da [Cu₃(BTC)₂]_n e derivados foram realizadas com um equipamento (MEV), tipo: JEOL/JSM-5900.

III.4.6- Medidas de Susceptibilidade e Magnetização-(χ) e Espectroscopia de Ressonância paramagnética de Elétron-(RPE)

Para as medidas de susceptibilidades magnéticas e RPE de [Cu₃(BTC)₂]_n e derivados foi usada o MODEL 6000, Sistema de Medida Física o Bruker ELEXSYS E500 spectrometer operating at 9 GHz (X-band).

III.5-RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todo o processo eletroquímico utilizado para a eletrossíntese do material $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ mostrado no esquema da Figura 2, que teve como resultado obtido um sólido azul, com rendimento de 78 % para a razão de (5:5), mostrado na Figura 3, foi a partir das caracterizações dos sistemas eletroquímicos (SEq) por voltametria cíclica, Figura 4, numa razão entre DMF/H₂O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), com as respectivas condutividades elétricas, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Mostra para cada SEq em estudo a sua condutividade elétrica em temperatura ambiente (°C)

SEq com base na razão entre DMF/H ₂ O.	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5
Condutividade Elétrica (mS/cm)	17,90	15,71	13,51	10,85	8,51



Figura 3: A amostra de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, por via eletroquímica apresentando cor azul, com o pH da solução final próximo a cinco.

A amostra apresentada na Figura 3, segundo a literatura [67], se encontra desidratada, ou melhor, com insaturação nos sítios de Lewis pela remoção de molécula de

H₂O da [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃.xH₂O]_n para a forma [Cu₃(BTC)₂]_n. Esta remoção foi realizada com otimização de temperatura de 120 °C.

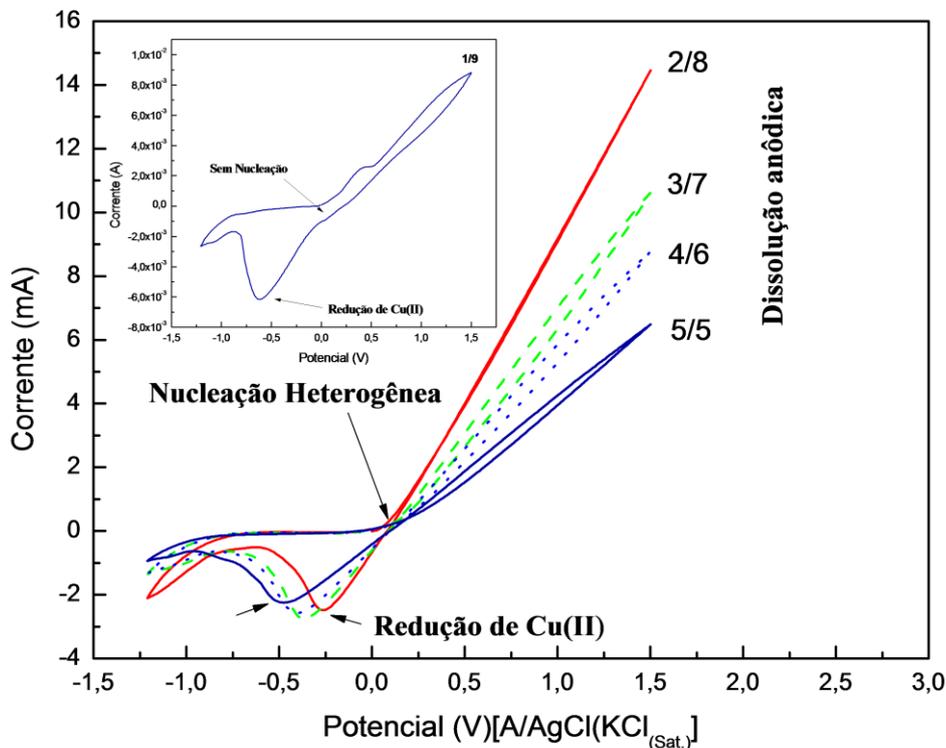


Figura 4: Os voltamogramas cíclicos dos sistemas: 2/8, 3/7, 4/6, e 5/5, com as oxidações do eletrodo de cobre e seus potenciais de picos de redução, após a nucleação.

Em todos os sistemas de 2/8 a 5/5 foram aplicados a técnica de voltametria cíclica com uma taxa de varredura de 100 mVs^{-1} apresentando dois processos cinéticos de transferência de cargas, um de redução e o outro de oxidação. Na redução, ocorre uma eletrodeposição a qual a transferência de carga é controlada pelo processo de difusão, ou seja, os íons parte do seio da solução para o eletrodo de trabalho, enquanto na dissolução anódica o processo não é difusional, ou seja, existe uma dissolução anódica do metal, transformação em íons de cobre (II) da rede cristalina metálica. Esses dois processos de transferências de cargas são acompanhados pelo cruzamento das correntes faradáicas anódica e catódica, como são mostrado na Figura 4, diagnosticando a nucleação eletroquímica heterogênea, quando precisa de uma superfície prévia para a formação de um núcleo. Esse cruzamento é devido a uma barreira de potencial à redução de adíons e incorporação de adátomos de cobre, íons ou átomos adsorvido na superfície de um

substrato, em sua rede cristalina na superfície do eletrodo, [1-17.], modificado pela presença da cobertura do material $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, $[\text{A}(\text{t})]$ em função da relação DMF/ H_2O .

Essa barreira de potencial leva a redução do cobre (II) a potenciais mais negativos. Uma vez vencida a barreira energética [18], os adátomos formados deslocam-se para sítios da rede cristalina de menor energia do metal nucleando-se. Com a diminuição da razão entre DMF/ H_2O , diminui assim, a queda ôhmica, levando os sistemas em potencial de reduções com valores mais positivos conformam a ordem decrescente dos respectivos sistemas eletroquímicos, 5/5, 4/6, 3/7, e 2/6, como: -0,49 V; -0,39 V; -0,38 V; -0,27 V respectivamente. No entanto, na dissolução anódica do cobre metálico em cada sistema, os valores das correntes como: 0,0064 A, 0,0088 A, 0,0106 A, 0,0144 A são limitadas pela janela de potencial, e pela condutividade das soluções.

Para o sistema 1/9, inserido na Figura 4, observa-se que não há formação de nucleação, ou seja, a razão DMF/ H_2O não contribui para este fato. Isto leva a crer que a síntese eletroquímica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, não ocorre na superfície do eletrodo, e sim no seio da solução.

A partir das análises de voltametria cíclica já se tem um diagnóstico qual sistema seria mais eficiente para a síntese eletroquímica de HKUST-1. O sistema cujo comportamento é mais adequado apresenta a razão entre DMF/ H_2O de 5/5 (1:1), pela evidência de formação de CuBTC-MOE na superfície do eletrodo, e o surgimento da nucleação.

Toda síntese eletroquímica ocorreu com solubilização e desprotonação do ácido trimésico (H_3TMA) por parte do N,N-Dimetilformamida (DMF), conforme equação 01 abaixo.



Para cada sistema numa razão de DMF/ H_2O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), com uma condutividade elétrica respectivamente, conforme a Tabela 1, abaixo:

A Tabela 1 evidencia a influência do DMF na condutividade elétrica da solução. Aumentando a quantidade de DMF diminui a passagem da corrente elétrica, devido à queda ôhmica produzida pela mesma. No entanto, esta resistência à passagem da corrente com o aumento do DMF, está relacionada ao transporte da espécie eletroativa. E, todavia,

ocorrerá em qualquer modo eletroquímico aplicado, seja amperométrico, ou potenciométrico, em temperatura ambiente.

Na síntese eletroquímica de $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3 \cdot (H_2O)_x]_n$, foi aplicado um passo de potencial de 12 V, numa célula, representada na equação 02, através de uma fonte (potenciostático/galvanostática) POWER DCPOWER FA-3005, para cada sistema eletroquímico numa razão de DMF/H₂O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), e como resposta foi obtido uma corrente com o tempo, cronoamperometria, conforme a Figura 5.

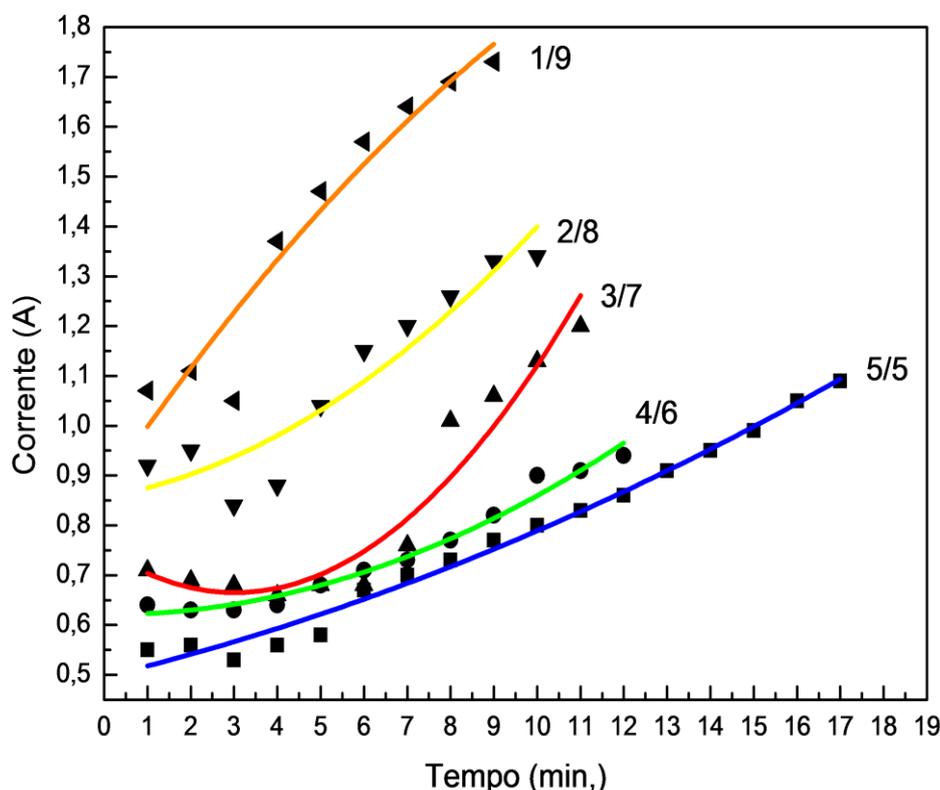
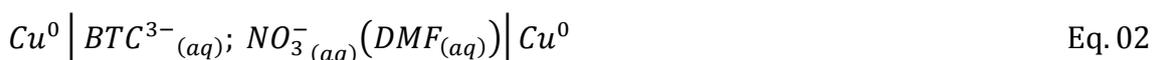


Figura 5: Mostram curvas de um modelo matemático polinomial para cada sistema eletroquímico na síntese da Cu(BTC)-MOE: (—) Sistema 1/9, (—) Sistema 2/8, (—) sistema 3/7, (—) sistema 4/6, (—) Sistema 5/5.

Os modelos matemáticos mais comportados seguem a ordem crescente: $1024 < 2024 < 3024 < 4024 < 5024$, mostrando o melhor sistema de síntese de Cubtc-MOE. Os modelos estão na Tabela 2 a seguir.

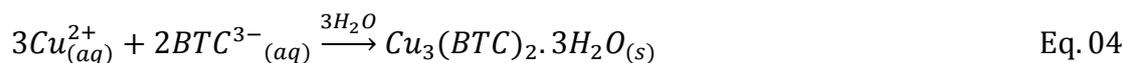
Tabela 2: Modelos matemáticos associado a cada sistema na elaboração de síntese de CuBTC-MOE, onde $y/10^3$.

Sistemas	1024	2024	3024	4024	5024
Modelo	$I = -8,5x^2 + 178t + 869,8$	$I = 3,9x^2 + 15,7t + 855,7$	$I = 9,4x^2 - 56,9t + 751,4$	$I = 2,4x^2 - 0,2t + 620,9$	$I = 0,8x^2 + 021t + 496$
R^2	$R^2 = 0,9499$	$R^2 = 0,9499$	$R^2 = 0,9354$	$R^2 = 0,9789$	$R^2 = 0,9872$

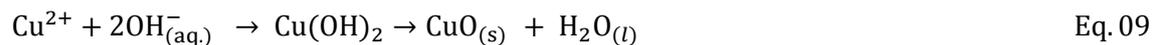
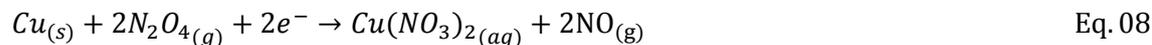
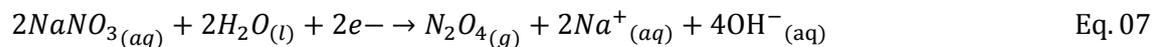
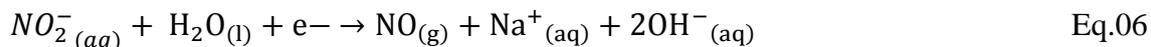
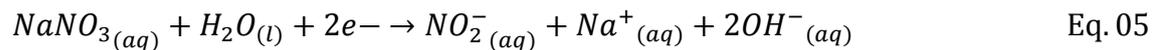
A caracterização de cada sistema por VC, Figura 4, e sua resposta obtida através de uma corrente, Figura 5, quando o sistema é perturbado por um potencial, estão coerente com a Tabela 1, devido à condutividade elétrica da solução, e sua resistência ôhmica. O intervalo de tempo para as sínteses de cada sistema foi entre 7 a 17 minutos, ver Figura 5, tomando como base o pH da solução final entre 5 a 6, para a formação do material $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$ de cor azul intenso quando insaturado, aquecido a temperatura de 120°C. Cada curva nos sistema tem a sua própria cinética de síntese do polímero de coordenação, de acordo com as etapas das equações de 03 a 09. A priori ocorre uma dissolução anódica do eletrodo de cobre, como sacrifício, passando o cátion Cu (II) para a solução de acordo com a equação 03, juntamente com a adsorção do BTC^{3-} em sítio de baixa energia na superfície do anodo.



Esses cátions, que será o centro metálico de coordenação para a formação das rodas de pás (Paddle-wheel), que se coordenam aos dois oxigênios do ligante o íon carboxilato (BTC^{3-}) do ácido, (H_3BTC), ver equação 04, adsorvidos na superfície do eletrodo de cobre, dão início a nucleação heterogênea [19], com formação de um rendimento de 78 %.



No contraeletrodo (catodo), ou no auxiliar são produzidas as possíveis reações de reduções, equação 05 [20], e [21]:



Nestas possíveis semirreações eletroquímicas de redução do nitrato existe a vantagem e desvantagem para o processo de síntese eletroquímica. A vantagem é que a formação de hidroxilas aumenta o pH aparente, minimizando a acidez do sistema e isso cria um ambiente favorável à formação de CuBTC-MOE. No entanto, a desvantagem é a formação de óxido de cobre (II), (CuO), ver equação 09, que possivelmente irá se agrupar nos poros da rede de coordenação. O lado ambíguo é que o óxido de cobre (II), pode favorecer propriedades como condução elétrica nas CuBTC-MOE, uma vez que o CuO é um bom semicondutor.

O óxido de cobre II (CuO) é um semicondutor do tipo-p de “gap” indireto na região do infravermelho, de 1,2 eV, por isso se apresenta na cor preta. Possui estrutura cristalina monoclinica, com parâmetros de rede $a = 4,684 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,129 \text{ \AA}$ e $\beta = 99,47^\circ$. O CuO apresenta propriedades e funcionalidades diversas, como fases magnéticas complexas, é aplicado em processos de catálise, sensor de gases, dispositivos de emissão de campo e transistores de efeito de campo. O CuO também tem uma grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica T_c [21]. Ele é usado como matriz na produção dos supercondutores, sendo misturado a outros materiais e depois sintetizado.

Uma motivação para esta pesquisa com a $[Cu_3(BTC)_2.(CuO)_x]$, além das propriedades acima mencionadas, é o fato de não existir na literatura nenhuma síntese dessa rede de coordenação simultaneamente com produção de óxido de cobre (II). Suas propriedades elétricas ainda não foram estudadas, através de outros dispositivos eletrônicos. As caracterizações de $[Cu_3(BTC)_2.(CuO)_x]$ foram obtidas com PDRX, FT-IV, TGA, MEV, (), RPE, e VC.

III.5.1-CARACTERIZAÇÕES DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$

III.5.1.1- DRX PADRÃO EM PÓ

As difrações de raios-X padrão em pó (DXR) dos materiais sintetizados $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, em variados sistemas químicos numa razão de DMF/ H_2O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), no cronoamperométrico-[t,E(t)] em temperatura ambiente, para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, são mostradas em cada sistema na Figura 6.

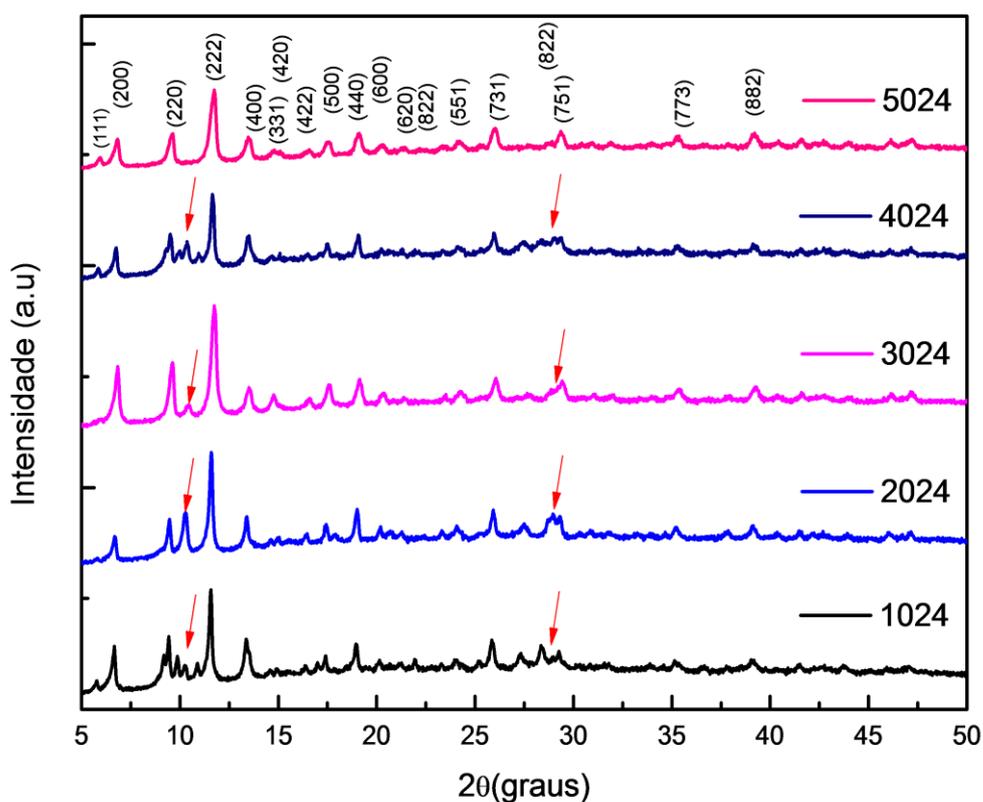


Figura 6: Os difratogramas de raios-X padrão em pó dos materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ dos sistemas de 1024 a 5024, através do modo eletroquímico cronoamperométrica. As setas indicam formação de outras fases. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199), [23].

Para os sistemas de 1024 a 4024, os materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ sintetizados amperometricamente apresentaram outras fases principalmente entre as difrações onde os picos correspondem aos índices de Miller (220) e (222), mostrado por setas, comparado ao sistema 5024, o que os tornam não relevantes. Todos os picos de difração do material da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot \text{L}_x]$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $x = 3$, da Figura 6, podem ser facilmente indexados como cúbicos cristalinos da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, HKUST-1 ou MOE-199, cuja média de parâmetros de cela é 26,21 Å, obtida através dos picos mais significante da estrutura, 200, 220, 222, 400, 331, e 420, e está de acordo com as sínteses dos métodos convencionais das amostras $\text{CuBTC-MOE}_{(\text{RT})}$, $\text{CuBTC-MOE}_{(\text{ST})}$, e $\text{CuBTC-MOE}_{(\text{US})}$ [24,25]. Os valores dos parâmetros de cela da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ foi inferior quando levado em comparação aos já relatados para $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (26,343Å), na literatura.

Uma característica importante com as intensidades dos picos de difração são as relações de intensidade entre os picos de difração: (i) A relação de intensidade de I_{331}/I_{420} , para $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, é maior, isto é devido a maior desidratação, analisando o difratograma do sistema 5024; (ii) É observado pequeno pico de difração a 6° (2 teta) que corresponde a alto aquecimento da amostra [111] para o sistema 5024, não apresentando, isto também está relacionado com a desidratação da CuBTC-MOE ; (iii) A relação da intensidade de I_{200}/I_{220} é altamente significativa para a desidratação da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$; (d) A relação de intensidades, como 331 e 420, foram também observadas em uma contribuição anterior [23] e pode ser associado com o grau de hidratação do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$.

Comparando os difratogramas dos materiais, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, sintetizados pelo modo cronoamperométrico- $[t, A(t)]$ e cronopotenciométrico- $[t, E(t)]$, só no sistema 5024, por apresentar uma fase pura, em relação ao difratograma calculado com base na ficha CIF, ver Figura 7, ambos são similares, ou seja, apresentam a mesma estrutura do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot \text{L}_x]$, onde L é o ligante axial de coordenação, com uma formação de um material amorfo na síntese cronopotenciométrica, onde o potencial varia com o tempo.

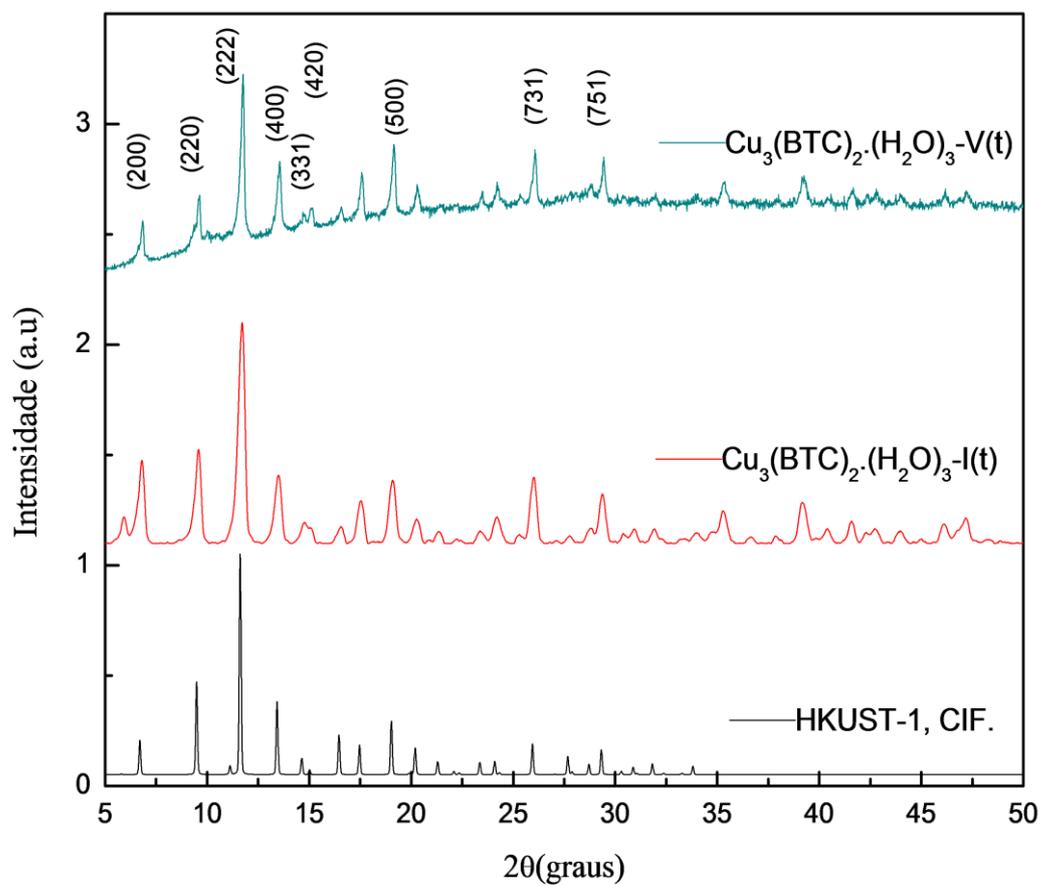


Figura 7: As difrações de raios-X padrão em pó dos materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ para o sistema químico 5024, através de rota eletroquímica e técnica de cronoamperometria, $[(t, E(t))]$ e cronopotenciometria, $[(t, A(t))]$, comparado com calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199) [23].

III.5.1.2-ANÁLISE ELEMENTAR

As análises CHNS do composto sintetizado $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \text{I}(\text{t})$ foi realizada em estado sólido num analisados CE instruments, modelo EA 1110, e o resultado se encontra na Tabela 3.

Tabela 3: Mostra a análise elementar para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, por via eletroquímica com os percentuais de nitrogênio, carbono, hidrogênio, e enxofre, em relação a síntese hidrotermal [26]* e o calculado .

Rede de Coordenação	% N	% C	% H	% S
$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	0,97	33,39	3,65	0
$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n^*$	0	31,84	1,94	0
$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	0	31,94	2,08	0

Como é visto na Tabela 4, O valor do percentual de carbono e hidrogênio na $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ sintetizado por via eletroquímica em relação ao calculado é maior, isto é devido a impureza do DMF nos poros da rede de coordenação, aparecendo um percentual de nitrogênio de 0,97 %, o que é comum em algumas sínteses convencionais [27]. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199), [23].

III.5.4-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (TF-IV)

A priori foi realizada a caracterização funcional dos seguintes compostos: O ácido trimésico (H_3TMA), o sal K_3BTC , e o próprio material obtido eletroquimicamente no modo amperométrico, (t, I), ou potenciométrico, (t, V), o $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]$, com a finalidade de verificar as mudanças dos grupos funcionais através de suas bandas vibracionais no ligante de partida, nas Figura 8.

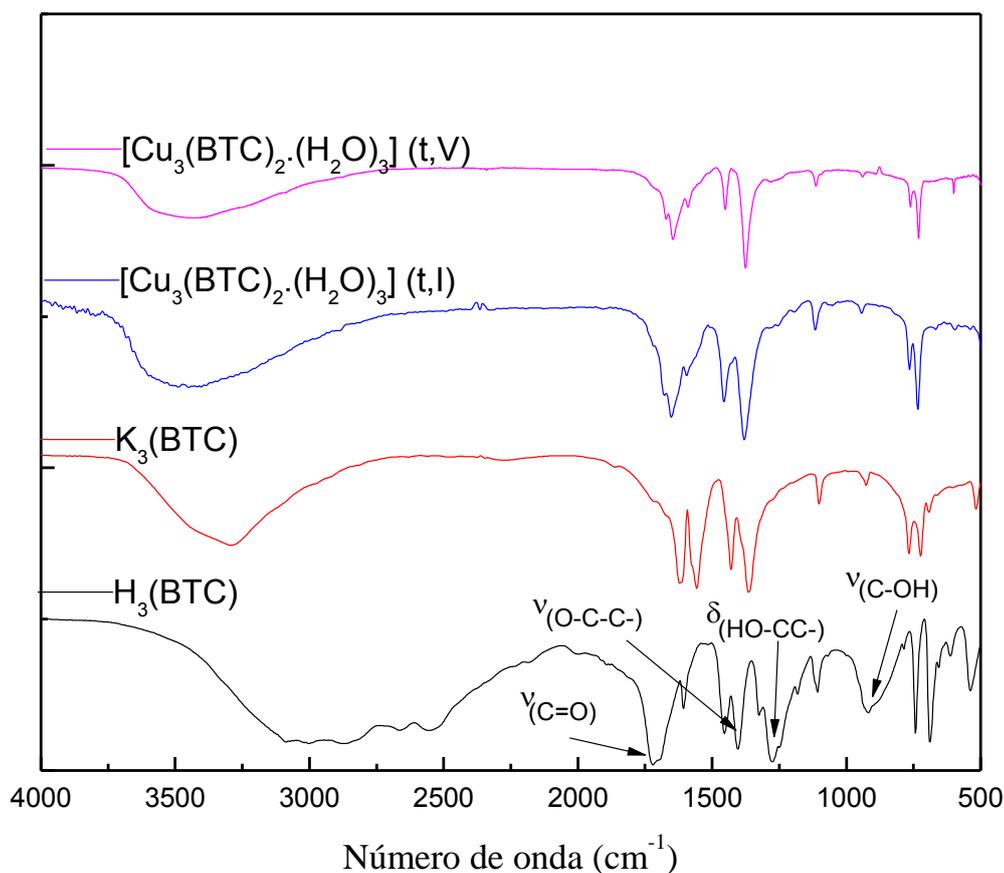


Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC , do seu composto iônico K_3BTC e de seus polímeros de coordenação o $Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3$, [t,I(A)], e o $Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_2$, (V,t), obtidos em pastilha de KBr e temperatura ambiente.

O espectro de TF-IV do ácido (H_3TMA), mostrado na Figura 8, indicam as principais bandas de estiramento (ν), muito significantes relativas aos grupos funcionais das ligações C-OH (1.276 a 1.292 cm^{-1}) e C = O (1.695 a 1.720 cm^{-1}) que desaparecem, deslocam-se, ou minimizam-se nos espectros compostos do K_3BTC e no $[Cu_3(BTC)_2.(H_2O)_3]$, sintetizado tanto pelo modo amperométrico como potenciométrico.

Nestes compostos as bandas de estiramento simétrico (*sin*) e assimétrico (*ass*) do grupo carboxilato (COO^-) passam a apresentarem valores de 1.363 a 1.417 cm^{-1} de 1.491 a 1.652 cm^{-1} , respectivamente. As bandas de 2.663 e 2.557 cm^{-1} , do ácido trimésico, foram atribuídas aos estiramentos simétricos (*sin*) do dímero do ácido formado, enquanto os estiramentos assimétricos (*ass*) foram de 2.675 a 2.535 cm^{-1} . Entre 1.412 a 1.404 cm^{-1} , a banda foi atribuída ao estiramento do grupo (-O-C-C-), em 1.276 cm^{-1} esta banda foi atribuída a deformação do grupo (-C-C-O-H) fora do plano do dímero do ácido e entre 917 a 904 cm^{-1} , a banda foi atribuída ao grupo (C-O-H) no plano do dímero ácido. Estes últimos conjunto de bandas não aparecem nos espectros dos compostos de K_3BTC e nos $Cu_3(BTC)_2.Lx$, o que evidencia a complexação do ligante BTC^{3-} via o grupo carboxilato (COO^-) com o íon de cobre II.

A banda intensa com máximo de 2.867 cm^{-1} registrada para o dímero ácido é atribuída ao estiramento da ligação (O-H) na carboxila e não é observada no respectivo complexos de cobre. No entanto, nos espectros dos polímeros de coordenação, é observada uma banda larga no complexo de 3.497 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (O-H) da água de Hidratação e coordenação, [28], indicando que a supramolécula sintetizada apresenta moléculas de água na sua estrutura.

III.5.5-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-(TGA)

O resultado da aplicação da TGA, ver Figura 9, quanto a estabilidade térmica, foi estudada para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, [A(t)], num sistema eletroquímico 5024, número derivado da concentração do DMF e nitrato de sódio na solução, por apresentar uma única fase de acordo com a DRX, ver Figuras 6.

Para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, [A(t)], demonstrou-se uma perda de massa contínua de 8,52 %, até uma temperatura de 100°C, para a perda de água de hidratação, o que sugere que as moléculas de água estão presas nos poros no interior da estrutura da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Em aproximadamente a 200 °C se atribui, provavelmente, à remoção de moléculas de DMF localizados nos poros, os quais não são coordenados com a estrutura do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, com perda de 7,88 %.

Nas temperaturas entre 200 °C e 300 °C, 10,80 % de H_2O foi perdido em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, [A(t)], isto é devido as moléculas de H_2O coordenada ao íon cobre II na roda de pás. A 350 °C, ficou aproximadamente um valor de 42,52 % em peso relativo à $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Esse material residual pode corresponder à formação de óxidos de cobre, e/ou cobre metálico, [29]. Estes resultados são totalmente diferenciados dos métodos convencionais como: $\text{Cu}(\text{BTC})\text{-MOE}_{(\text{ST})}$, e $\text{Cu}(\text{BTC})\text{-MOE}_{(\text{RT})}$ mesmo tendo parâmetro de cela muito próximo na rede cristalina e morfologia com cristalito distinto verificada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) [27].

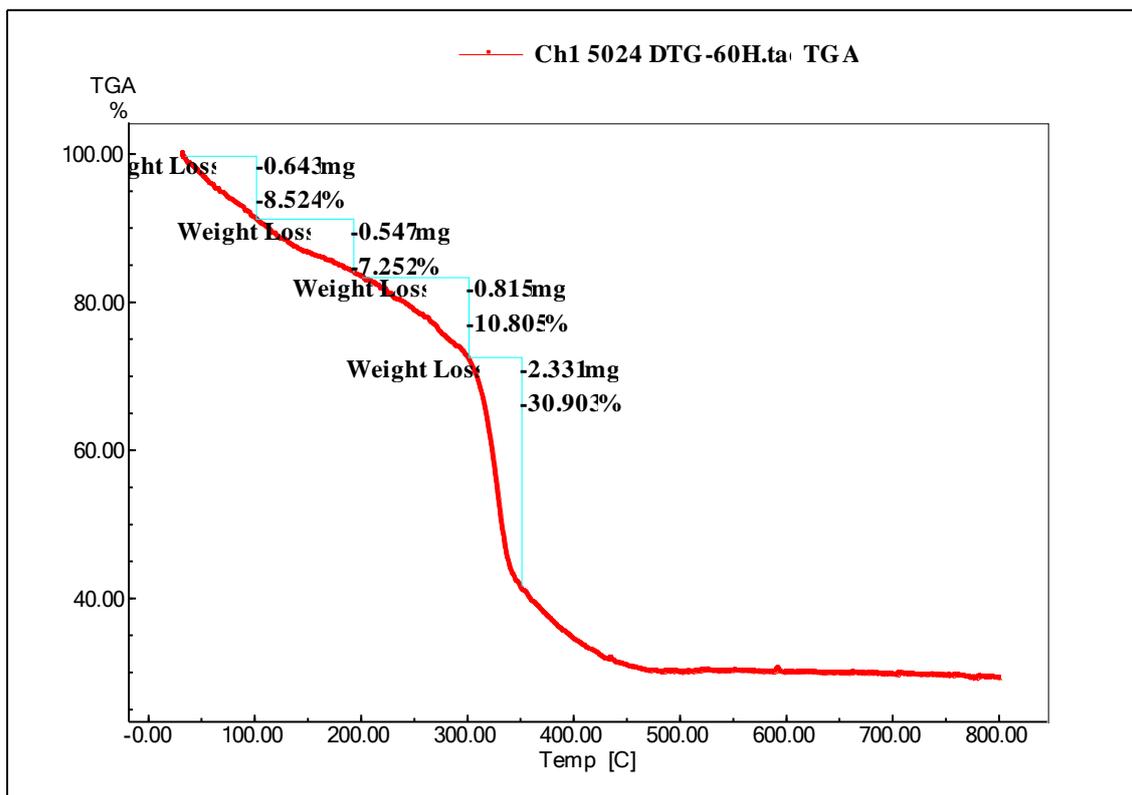


Figura 9: A análise termogravimétrica da (•) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ no sistema de síntese eletroquímica 5024.

III.5.6-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-(MEV)

As microestruturas cristalográficas, caracterizadas pelo MEV, do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, mostrada na Figura 9, apresentou aglomerados de cristais com forma octaédrica bem definida e as partículas variaram cerca de 2 a 10 μm , o mesmo visto na literatura, [27] com menores microcristais. Como se pode verificar na Figura 10, a morfologia cristalográfica do sistema 5024 para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ apresentou forma geométrica, cujo parâmetro de cela da estrutura, esta de acordo com lei de Bragg, [30].

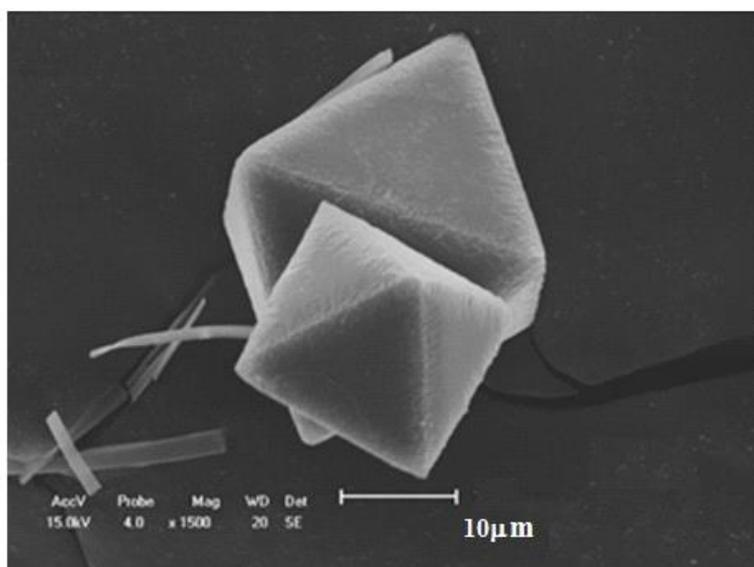


Figura 10: Morfologia octaédrica orientada pelo DMF em meio ácido em temperatura de 120 °C, na otimização, para a rede de coordenação da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. A escala em barra é de dimensionado em 10 μm .

Na formação cristalográfica da Figura 10, se estabelece seguindo a orientação de crescimento da Figura 11, construída pelo programa GaussView 4.1 e readaptada no Mercury (2).

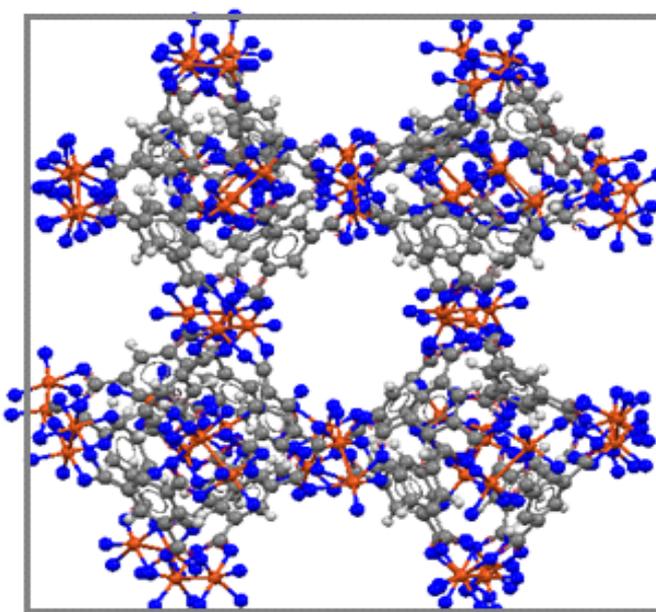


Figura 11: Estrutura cristalina única de raios-X de $[(\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3)_n]$: Rede 3D com poros de diâmetro entre 5 Å a 8 Å. Orientação da organização das unidades secundárias de construção para a formação do polímero de coordenação, onde n é o número de unidade secundária de formação, (USC).

III.5.7- SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA- (χ) DA $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ EM 12kOe

O resultado foi obtido em um campo (H) de 12 kOe dentro de um intervalo de temperatura de 2 K a 350 K, para as amostras do acetato de cobre II, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, como referência, e a estrutura Cobre–Orgânico, $[(\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3)_n]$, com as seguintes respectivas massas: 0,0906 g, e 0,02459 g, fundamentados em seus momentos magnéticos. Como a susceptibilidades magnéticas- (χ) , e o momento magnético normalizadas é dependente da temperatura com um campo aplicado, esta relação é mostrada nas Figuras 12a e 12b.

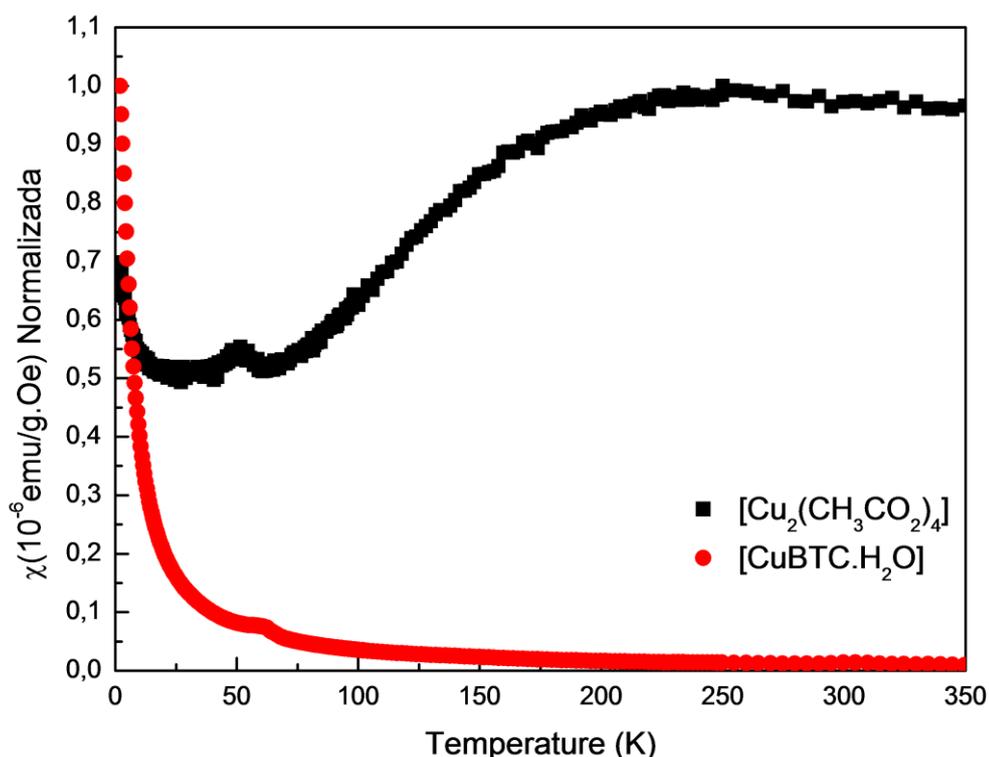


Figura 12a: Curva da susceptibilidade magnética Normalizada (χ) em função da temperatura para um campo aplicado de 12 kOe do $[(\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3)_n]$ em relação ao acetato de cobre (II), $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, no inserto.

A susceptibilidade magnética normalizada para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, no intervalo de temperatura entre 2 K e 350 K, foi observado uma temperatura de transição aproximadamente 75 K, temperatura de Néel, nos centros metálicos de cobre, que constitui

o roda de pás, devido a super troca da forte interação magnéticas antiferromagnética, pela sobreposição dos orbitais de configuração $3d^1$, para a ferromagnética, com os mesmos orbitais ortogonalizados, apresentando sua constante de acoplamento, $2J = -185 \text{ cm}^{-1}$, [37], característica. No intervalo de temperaturas entre 200 K a 350 K o comportamento da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ foi completamente diferente ao observado na literatura [31], praticamente sem nenhum íons de cobre (II) nas cavidades dos poros.

No entanto, utilizando o acetato de cobre II, a sua susceptibilidade magnética (χ) normalizada para os mesmos intervalos de temperaturas entre 2 K a 350 K, em campo magnético de 12 kOe, observou-se uma transição (troca de spin) em aproximadamente, 50 K, nos centros metálicos de cobre, com distância de $2,617 \text{ \AA}$, que constitui a roda de pás. Tal comportamento tem sido já verificado em outros trabalhos; [32,36]. No entanto, com o aumento da temperatura até 350 K, (temperatura ambiente), surge uma susceptibilidade paramagnética que vai aumentando para um máximo próximo a 250 K, devido o acetato de cobre II não apresentar suas rodas de pás interligadas formando uma rede de coordenação como na $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Os monômeros do acetato ficam com seus momentos magnéticos, cuja constante de acoplamento é de $-2J$, que é igual a 370 cm^{-1} , [37], aleatórios em temperatura ambiente, vencida pela agitação térmica. Levando à temperatura próxima de 2 K com aplicação de um campo, os monômeros se aproximam, e a susceptibilidade diminui pela forte interação antiferromagnética entre as rodas de pás, segundo (Bleaney e Bowers), [33]. O momento magnético pode ser obtido pela equação empregada por Bleaney e Bowers para o acetado de cobre visto na Figura 12b.

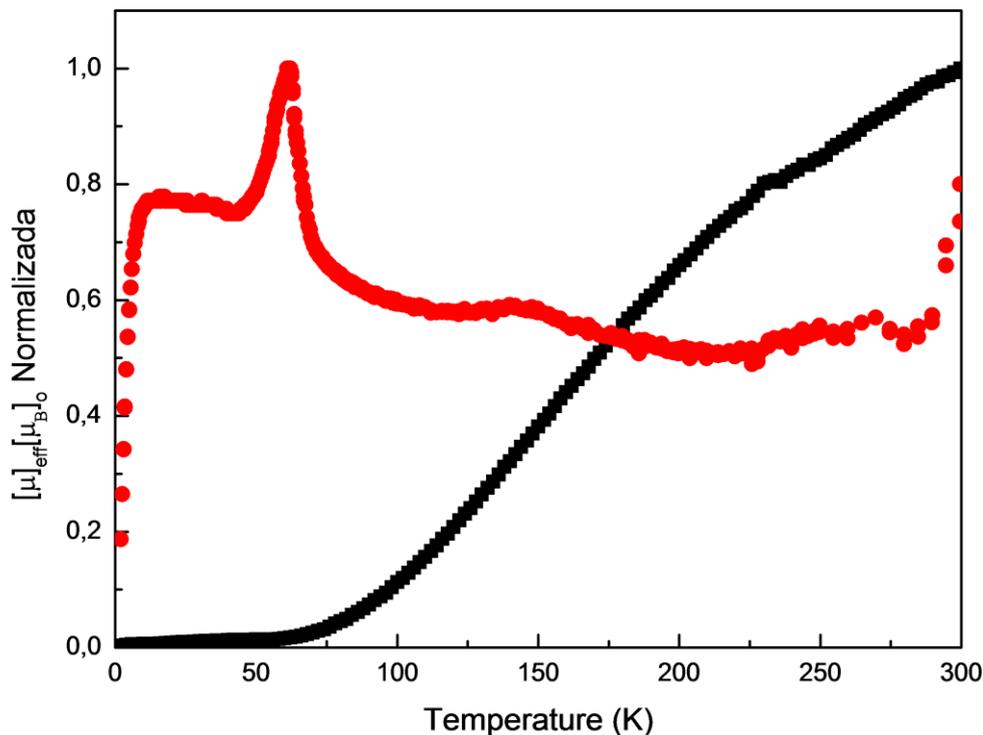


Figura 12b: Curva do momento magnético efetivo vs. temperatura para o acetato de cobre (II) monohidratado, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, para a aplicação de um campo de 12 kOe, e para o composto de coordenação, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

III.5.7.1- INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE ($1/\chi$) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

O resultado foi obtido com um tratamento matemático com a inversão da susceptibilidade magnética no campo (H) de atuação em 12 kOe dentro de um intervalo de temperatura de 2 K a 50 K, para a amostra da estrutura, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, obtendo-se um modelo matemático com um ajuste linear. A relação do inverso da susceptibilidade magnética- (χ) em função da temperatura num campo aplicado é mostrada na Figura 13.

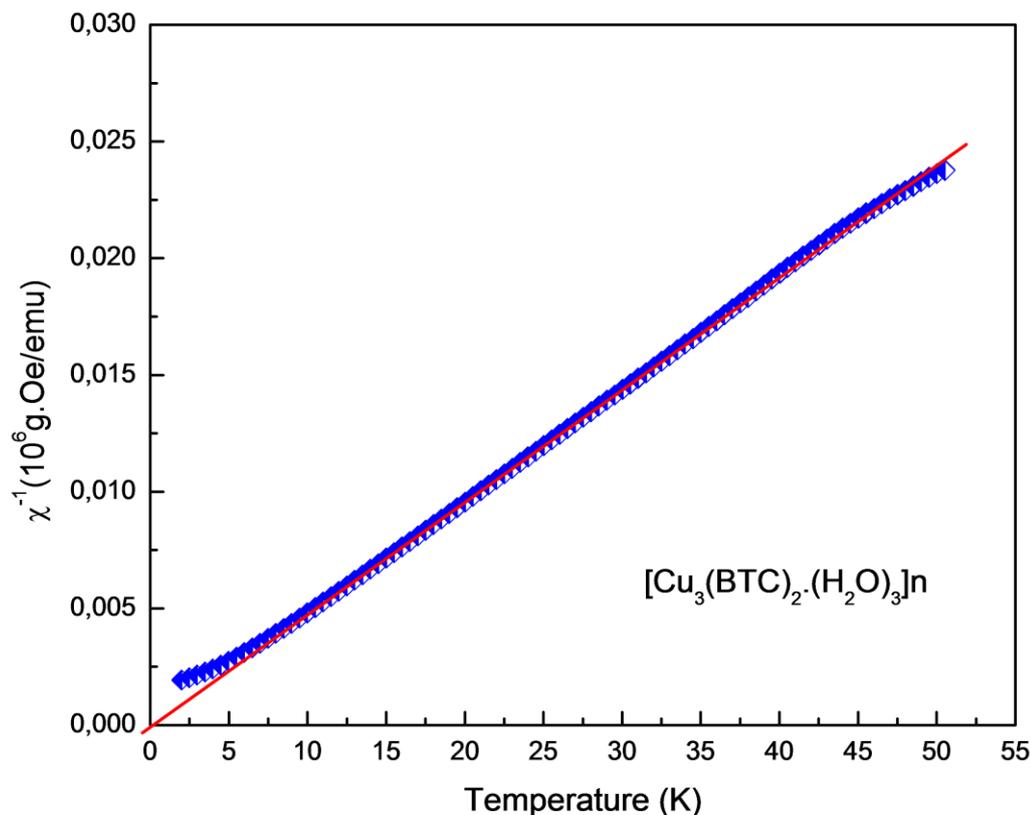


Figura 13: Inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, no campo aplicado de 12 kOe, com um fraco comportamento ferromagnético.

Analisando os resultados do inverso da susceptibilidade magnética para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, utilizando como parâmetro a constante de Weiss, o teta, (Θ), verificou-se que em cada campo magnético aplicado, existia uma interseção da reta, com o eixo da temperatura, diferente de zero. Esta interseção é conhecida como teta. Para o campo aplicado de 12 kOe o seu teta foi maior que zero (0), $\Theta_{12 \text{ kOe}} > 0$, indicando um comportamento ferromagnético para o intervalo de temperatura entre 7,5 a 50 °C. A constante de Weiss é uma correção à equação de Curie, ver apêndice. Os valores da constante de Weiss para o campo aplicado foi de $\Theta_{12 \text{ kOe}} = 0,18 \text{ K}$.

III.5.8- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA-(RPE)

O resultado da investigação da espectroscopia de RPE em pó em ondas contínuas, CW X-bandas, para o material poroso, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ por rota eletroquímica, através do Bruker ELEXSYS E500 spectrometer operating at 9 GHz (X-band), é mostrado na figura 14.

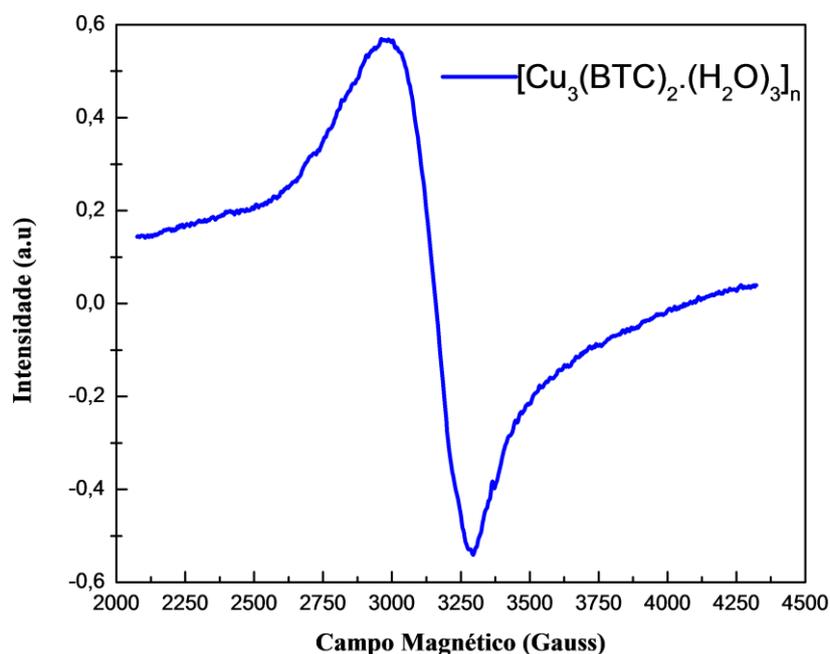


Figura 14: Espectro de RPE em pó em ondas contínuas, CW, em frequência banda-X, a temperature ambiente, com estado de spin tripleto, $S = 1$, das rodas de pás $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, com água de coordenação axialmente.

A Figura 14 mostra um sinal, de forma Lorentziana, da espectroscopia RPE em pó, da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Isto é devido a ambos os íons de cobre (II), em dois estados: $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\downarrow}]^{2+}$, e $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$, na unidade de roda de pás com elétrons desempalhados, de configuração eletrônica $3d^9$, apresentando um acoplamento de Spin antiferromagnético, com um spin RPE, singlete, $S = 0$, no estado fundamental, e um RPE, no estado excitado, tripleto, $S = 1$, ferromagnético, [37,38]. No entanto, este tipo de acoplamento é conhecido para os compostos monomolecular como o acetate de cobre II,

$[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [39], com a unidade de roda de pás sem nenhuma interconectividade entre elas, ou melhor, sem uma rede estrutural em 3D, como no caso das redes de coordenação. A divisão da energia, J , entre o singlete e o tripleto no $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, tem sido determinado pelo RPE em pó dependente da temperatura, com medida de $J = -185 \text{ cm}^{-1}$ [37-39].

À temperatura ambiente, a magnetização não é basicamente diluída com respeito ao estado de spin tripleto, $S=1$, nas unidades de rodas de pares de íons cúpricos, devido à sua elevada concentração local, onde demonstra um maior diâmetro poroso da CuBTC, de raio igual a 8 Å, [40]. Portanto, somente uma linha ressonante estreita de intercâmbio com forma Lorentziana e uma largura da linha de pico a pico de $\Delta B_{pp} = 316 \text{ Gauss}$ foi observado que compreende não fornecer mais detalhes espectroscópicos. A natureza isotrópica deste sinal de EPR tem sido interpretada em termos de uma troca de spin entre os estados $S = 1$ dos vizinhos das unidades das rodas de pares $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ através das moléculas dos ligantes BTC.

À temperatura ambiente, a largura e forma da linha do não resolvido sinal $S = 1$ depende fortemente das interações dipolares e intercâmbio entre os pares de $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$, e dos não perturbados pares acoplados antiferromagnético, $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\downarrow}]^{2+}$, em toda a estrutura do estrutura. Este fato pode ser usado para indicar as alterações da estrutura. Este comportamento é verificado quando a CuBTC-MOE é adsorvida com água, destruindo as rodas de pás e aumentando o número de cobre (II) paramagnético, tornando a largura e a forma Lorentziana mais curta. Então pode evidenciar que a largura e a forma da linha é devido ao alto acoplamento antiferromagnético, isto é uma boa caracterização deste magnetismo coletivo.

III.5.9- EFEITO DE MÉTODOS DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Antes de usar a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (EQ) no sensor eletroquímico, propriedades eletroquímicas do composto sintetizado, foi estudado à temperatura ambiente numa solução de 0,1 M de tampão fosfato em pH 7,0, eletrólito suporte, usando voltametria cíclica, VC, a uma taxa de varredura de $50,0 \text{ mVs}^{-1}$ numa janela de potencial de -0,4 V a +0,4 V, com um eletrodo de platina quimicamente modificado com um gel copolimérico (acrilamida-acrilato de sódio em solução alcólica com absorção de Cu-MOE) como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina, e o de referência: Ag/AgCl(KCl_(Sat.)). Como resposta do terceiro ciclo da VC, de Cu-MOE / Pt é apresentado um pico de potencial anódico, $E_{pa} = +0,07 \text{ V}$, o que corresponde à oxidação do cobre metálico. Após a inversão da polaridade no sentido de potenciais mais negativos, um novo pico de potencial catódico, E_{pc} , começou a aparecer aproximadamente em -0,10 V caracterizando a redução do íon cobre (II), na Figura 15

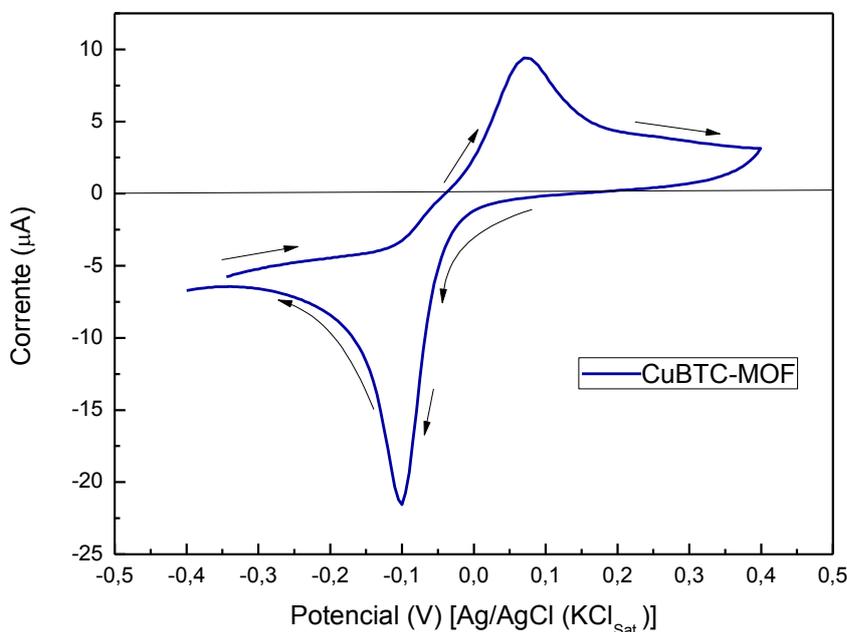


Figura 15: Correspondente voltamograma cíclico, obtido no 3º ciclo, para a CuBTC-MOE_(EQ) em 0,1 M tampão fosfato (pH = 7,0) com taxa de varredura de $50,0 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 15 mostra um voltamograma cíclico, uma curva típica da relação entre a intensidade de corrente (resposta) e o potencial (I vs. E) aplicado linearmente ao tempo sobre um eletrodo de platina modificado, CuBTC-MOE(Gel)/Pt, em direção anódica do potencial de circuito aberto (OCP). Também são perceptíveis as contribuições faradáicas para o processo redox, que foram observadas com as correntes de pico anódico, $I_{pa} = +9,41$ A, e a de pico catódico, $I_{pc} = -21,56$ A. Esta corrente varia para cada método de síntese da CuBTC-MOE, pela quantidade de cobre presente na rede, e que está de acordo com a lei de Faraday.

III.6.0- A SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_n$

Toda a síntese eletroquímica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, foi deriva da síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, com a temperatura inicial de 50 °C, aumentando com a cinética da reação, após aplicação de um potencial de 12 V, através de uma fonte DC POWER FA-3005, e como resposta foi obtido uma corrente com o tempo, a cronoamperometria, para cada solução, Figura 16a, representado por um modelo matemático, mostrado na Tabela 1, que teve como resultado obtido um sólido verde mostrado na Figura 16b.

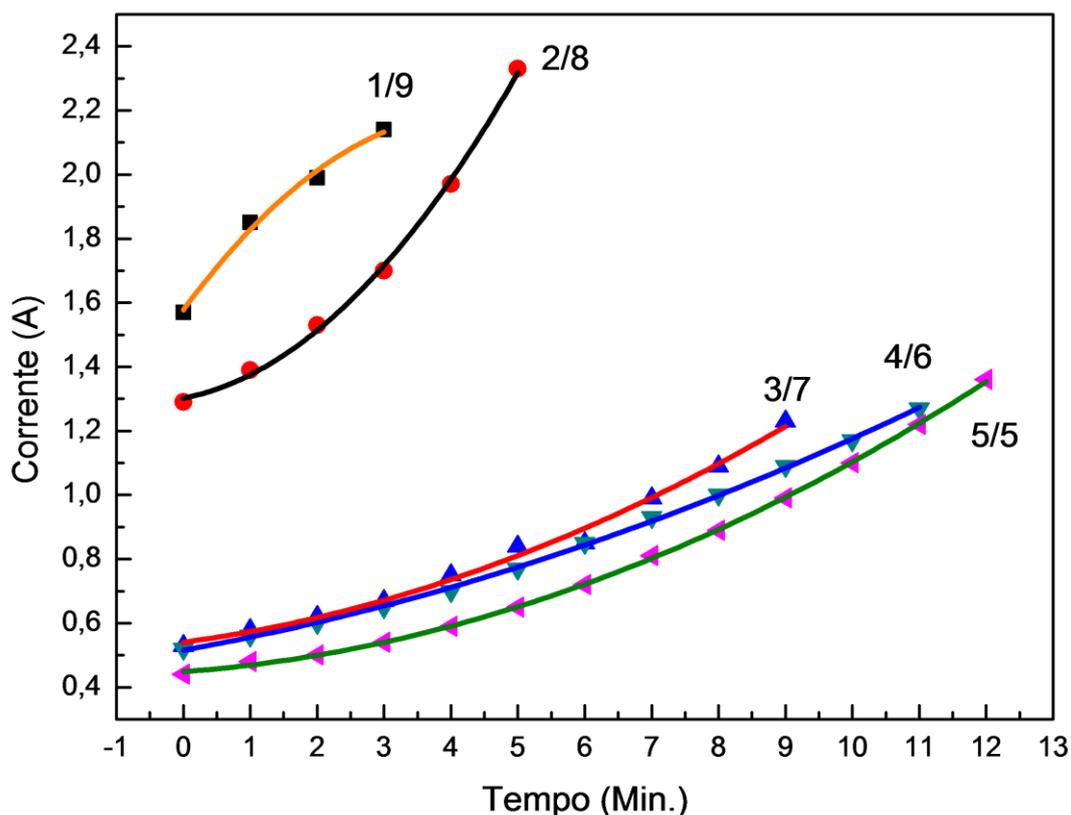


Figura 16a: Mostram curvas de um modelo matemático polinomial representando as sínteses para cada sistema eletroquímico, modo cronoamperometria, na síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$: (—) Sistema 1:9, (—) Sistema 2:8, (—) sistema 3:7, (—) sistema 4:6, (—) Sistema 5:5.

Todos os modelos matemáticos de corrente (I) em função do tempo (t) são comportados seguindo a ordem crescente de preferência pelo R^2 : $1/9 < 2/8 < 3/7 < 4/6 < 5/5$, mostrando o melhor sistema de síntese de CuBTC-MOE. Os modelos estão na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Modelos matemáticos da corrente (I) em função do tempo (t) estão associados a cada sistema na elaboração de síntese de CuBTC-MOE.

Sistemas	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5
Modelo	$I = -0,0325t^2 + 0,35t + 1,3$	$I = 0,0325t^2 + 0,041t + 1,3$	$I = 0,0061t^2 + 0,0207x + 0,544$	$I = 0,003t^2 + 0,04t + 0,52$	$I = 0,005t^2 + 0,016t + 0,45$
R^2	$R^2 = 0,9936$	$R^2 = 0,9983$	$R^2 = 0,9984$	$R^2 = 0,9993$	$R^2 = 0,9997$



Figura 16b: A amostra de $[Cu_3(BTC)_2.(DMF)_x]_n$, por via eletroquímica apresentando cor verde, com o pH aparente da solução final próximo a nove.

A Figura 16a também está coerente com a tabela de condutividade elétrica da solução, mostrando que o sistema (5:5) apresenta menor corrente elétrica com o tempo, devido a sua resistência ôhmica, pelo DMF. O intervalo de tempo para a cinética final da reação de cada sistema foi entre 3 a 12 minutos, tomando como base o pH da solução final entre de 9 a 10, promovido pelas equações 05, 06, e 07, para a formação do material $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$, representada pela equação 09, com a formação de um composto verde.

A equação 09 mostra a saída das moléculas de água da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, como um ligante axial, nas rodas de pás, sendo substituídas pelas moléculas do DMF na estrutura, em meio alcalino, conforme o esquema da Figura 17.

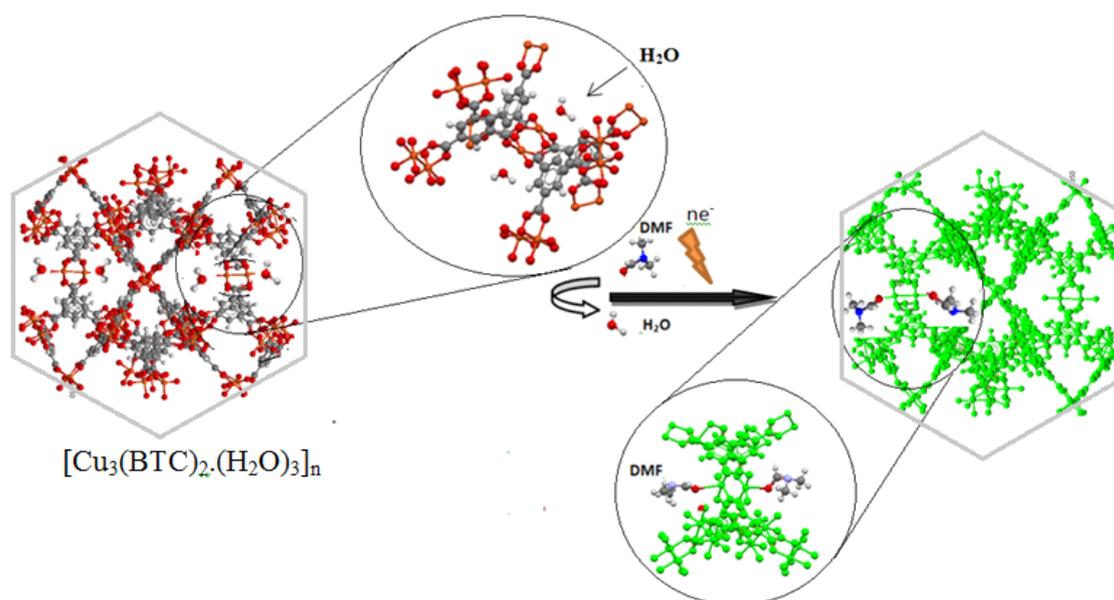


Figura 17: Mostra a substituição, por via eletroquímica indireta, das moléculas de água de coordenação com os íons de cobre (II) pelas moléculas do DMF, com síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$.

Esta substituição das moléculas de água pelas do DMF foi caracterizada por DRX, FT-IV, TGA, susceptibilidade magnética, CW X-banda espectroscopia EPR, tomando como relevante o sistema de razão entre o DMF/H₂O de (5:5), por ser um sistema eletroquímico mais comportado, Figura 16, exigindo uma menor cinética de reação para a formação desta rede de coordenação, e a morfologia.

III.6.1-CARACTERIZAÇÕES DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$

III.6.1.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PADRÃO EM PÓ

As difrações de raios-X padrão em pó (DXR) das sínteses eletroquímicas da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$, representadas na Figura 16, são mostradas em cada sistema eletroquímico na Figura 18.

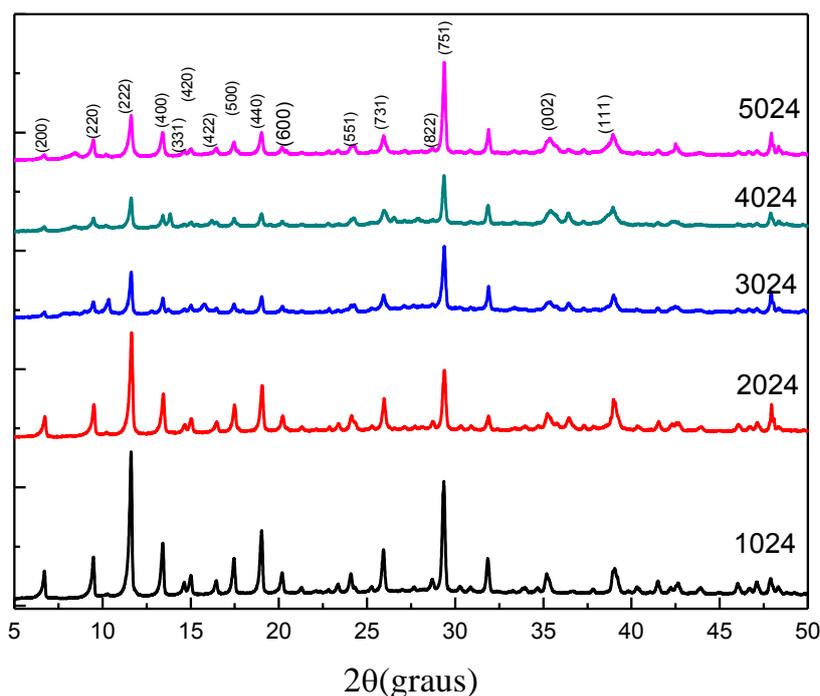


Figura 18: As difrações de raios-X padrão em pó da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$ em cada sistema eletroquímico de 1024 a 5024, Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199) [41].

Como se pode verificar, a Figura 18 apresenta variadas sínteses da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$, mostrando uma difração de $2(\theta)$ em $29^\circ 38'$ de alta intensidade e relevância, correspondente ao índice de Miller de (751). Este índice (751) é indício da orientação de crescimento do cristalito do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$ em presença de moléculas do DMF durante a otimização da estrutura em temperatura a 120°C . Experimento com a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ comercial, (Basolite™ C 300, Aldrich, Cat.:68,861 - 4), Figura 19, mostrou que a substituição da água de coordenação pelo DMF,

não houve aumento da intensidade no índice de difração de Miller de (751), levando a crer que, uma vez o cristalito formado não há alteração na rede de coordenação para o índice (751), por esta substituição, e que está relacionado realmente com a orientação de crescimento do cristalito.

Esta substituição das moléculas de água axiais da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, pelas do DMF na $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$ foi caracterizada por: análise elementar, FT-IV, TGA, MEV, susceptibilidade magnética, e principalmente pela CW X-banda espectroscopia RPE, tomando como relevante o sistema químico de razão entre o DMF/H₂O de (5:5), designado por 5024, por ser um sistema eletroquímico mais comportado, ver Figura 16, exigindo uma menor cinética de reação para a formação desta rede de coordenação, e uma morfologia definida e diferenciada da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

A confirmação da orientação de crescimento do cristalito entre os materiais sintetizados eletroquimicamente foi realizada por uma comparação das difrações de raios-X em pó (DXR) das $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual a H₂O ou DMF, no sistema de razão entre DMF/H₂O dado por (5:5), designada como 5024, em modo cronoamperométrico-[t,I(t)], e cronopotenciométrico-[t,E(t)], mostradas na Figura 19.

Na Figura 19, o composto de coordenação, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, sintetizado em meio ácido, tanto no modo amperométrico como o potenciométrico, com morfologia, octaédrica, Figura 22, apresenta uma menor intensidade no índice de Miller (I_{751}) em relação ao seu derivado, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$, sintetizada eletroquimicamente em dois meios: o ácido (1º etapa) e no meio alcalino (2º etapa), modo amperométrico, com morfologia hexagonal. Isto sugere que o meio de ativação da temperatura do material sintetizado favorece a orientação de crescimento do cristalito.

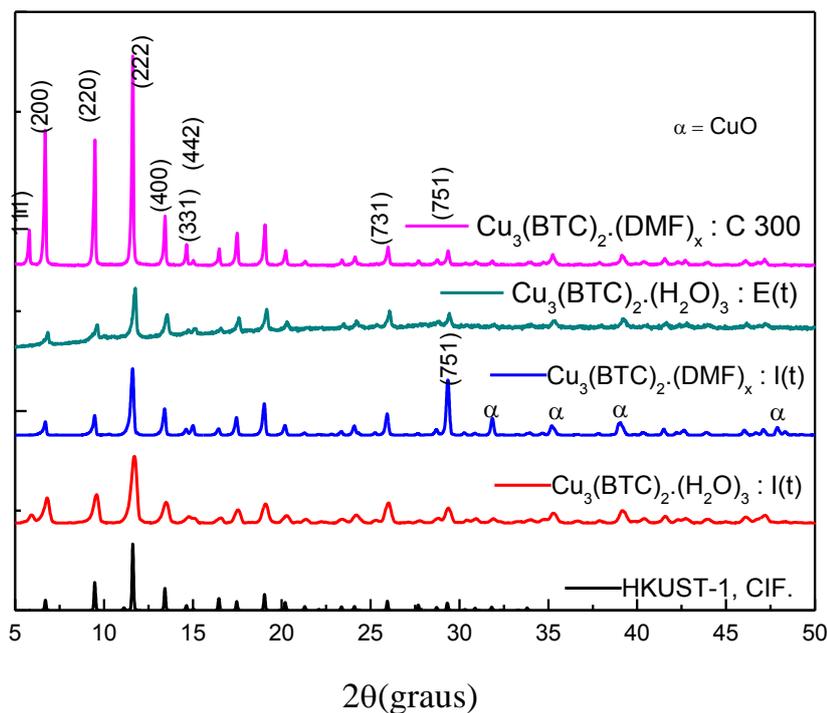


Figura 19: As difrações de raios-X em pó dos materiais de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$ do sistema 5024, comparado com o comercial, BasoliteTM C 300 modificado, e o calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199) [41]. O adicional alfa (α) na rede corresponde ao óxido de cobre (CuO) a nanopartículas é mostrada tendo uma única fase com uma estrutura monoclinica. Parâmetros de rede são $a = 4,84 \text{ \AA}$, $b = 3,47 \text{ \AA}$, $c = 5,33 \text{ \AA}$. As intensidades e as posições dos picos estão em boa concordância com os valores reportados (JCPDS arquivo No. 05-661).

Comparando os difratogramas dos materiais, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, onde L é igual a H_2O ou DMF, na Figura 19, para o sistema 5024, por apresentar mesma fase, fica evidente que as estruturas desses dois compostos são iguais. Partindo da premissa-que sendo $\text{L} = \text{DMF}$, diagnosticada pela análise elementar, e infravermelho, fica evidente que a permuta da molécula da água pelo DMF na rede de coordenação no processo de cristalização leva o composto derivado para uma maior intensidade da difração de raios-X, correspondendo ao índice de Miller (751). O $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x]_n$, com a evidência do CuO pelo DRX, na Figura 19, representado por alfa, (α), o polímero de coordenação em 3D será descrito da seguinte forma: $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]$.

III.6.1.2-ANÁLISE ELEMENTAR-(AE)

As análises CHNS dos compostos sintetizados, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$, foram feitas em estado sólido num analisador CE instruments, modelo EA 1110, e o resultado se encontra na Tabela 5.

Tabela 5: Mostra a análise elementar para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$ com os percentuais de nitrogênio, carbono, hidrogênio, e enxofre, em relação ao teórico calculado $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n^*$ [41].

Rede de Coordenação	% N	% C	% H	% S
$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$	4,53	17,17	2,13	0
$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n^*$	0	31,94	2,08	0
(Calculado)				

Como pode ser visto na Tabela 5, existe um percentual de nitrogênio de 4,53 % que pode ser atribuído as moléculas de DMF coordenado aos íons de cobre, DMF- $[\text{Cu}---\text{Cu}]^{2+}$ -FMD, nas rodas de pás nos poros da rede de coordenação. No entanto, o valor do percentual de carbono na $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$ sintetizado por via eletroquímica, em relação ao calculado é menor, isto é devido a uma certa quantidade de óxido cúbrico na rede de coordenação, diagnosticado pelo DRX, Figura 19, FT-IV, Figura 20, e analisado pelo TGA, Figura 21, o que não é comum em algumas sínteses convencionais até mesmo eletroquímica, [27], a presença desse óxido.

III.6.1.3-ESPECTROSCOPIA DE INFLAVERMELHO-(TF-IV)

Os espectros de FT-IV da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual a água, (H_2O), ou N,N-dimetil formamida, (DMF), sintetizados em diferentes modos eletroquímicos, no intervalo entre ($4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$), foram obtidos com a resolução de 2 cm^{-1} em temperatura ambiente com um Bruker Tensor-27 spectrometer, fitted with a DTGS detector. Com a aplicação deste espectrômetro foram obtidos vários espectrogramas com bandas características para cada amostra analisada. Os espectrogramas são mostrados na Figura 20. As amostras sintetizadas foram previamente preparada com mistura de KBr e registrado através da técnica da ATR.

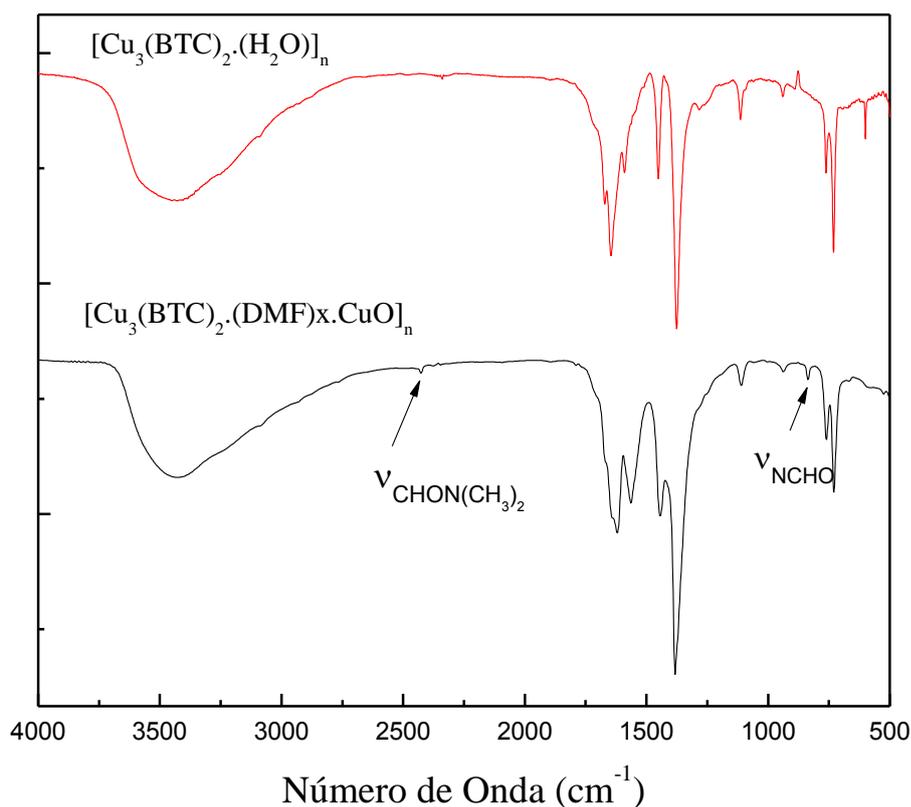


Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho próximo, comparando seus polímeros de coordenação a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ com a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$.

Como o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$ é um material derivado da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, e a inclusão do DMF na rede de coordenação, envolve principalmente o aparente $\text{pH} > 8$, e a temperatura superior a ambiente, seria óbvio que os espectros de FT-IV fossem bastantes semelhantes, como na Figura 20. Os relevantes espectros de bandas na caracterização do DMF são os vibracional $\nu_{(\text{NCHO})}$ igual a 837 cm^{-1} e $\nu_{(\text{CHON}(\text{CH}_3)_3)}$ em 2.426 cm^{-1} respectivamente, e para todas as sínteses da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, nos sistemas (1/9 a 5/5), como a carbonila está coordenada com o íon cobre II, ela é deslocada e fica sobreposta a outra banda da carbonila do carboxilato do ácido do ligante. Essas bandas também são encontradas em outros métodos na literatura como solvotermal e temperatura ambiente com agitação, [27], e não aparece o modo vibracional do grupo metila (CH_3).

III.6.1.4-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-(TGA)

A análise da amostra sintetizada por via eletroquímica foi realizado sobre uma atmosfera de gás nitrogênio (N_2) numa taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ utilizando o DTG-60, Simultaneous DTA-TG, apparatus, Shimadzu, nº série-C3057408. A $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (DMF)_x \cdot CuO]_n$ foi aquecida a partir da temperatura ambiente até $800\text{ }^\circ\text{C}$, como mostra a Figura 21 de cor verde.

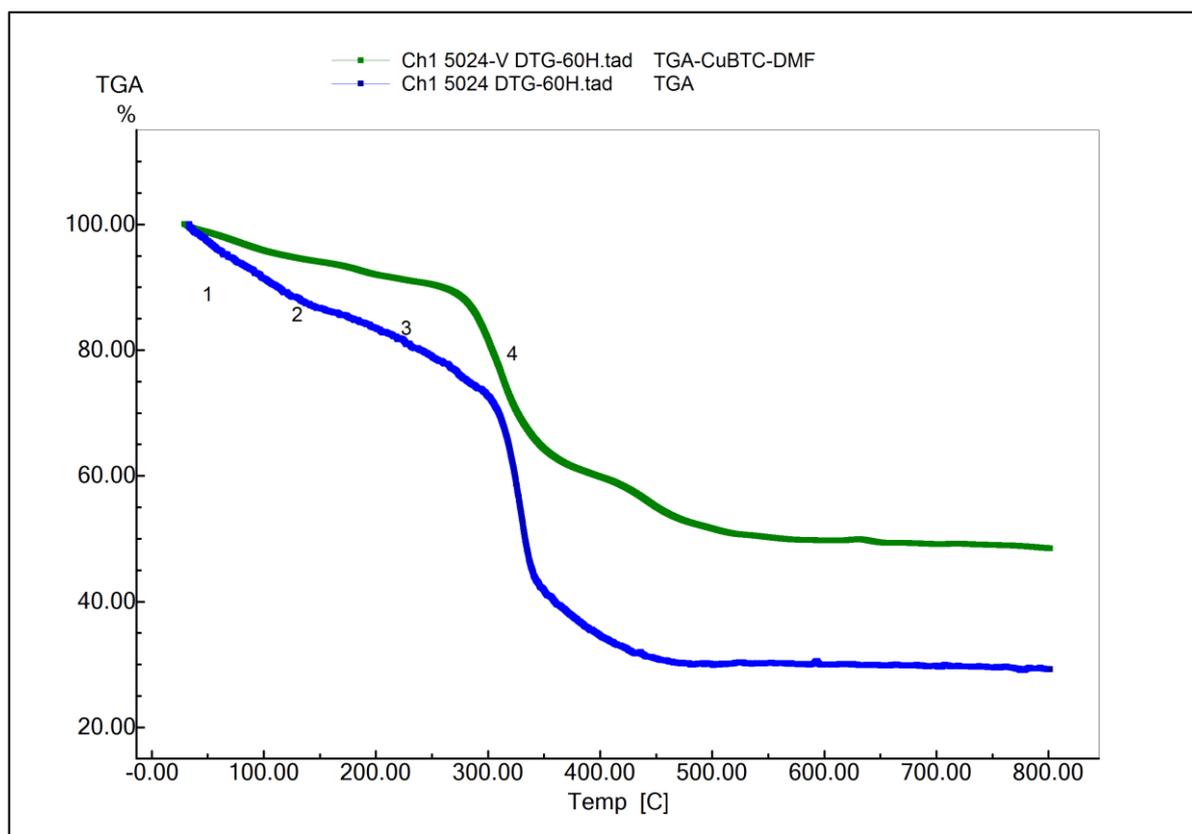


Figura 21 Comparação das análises termogravimétricas das $[Cu_3(BTC)_2(L)_x]_n$ com $L = H_2O$ ou DMF, mostrando a diferença na formação de CuO em suas perdas.

Baseado no princípio que os compostos $[Cu_3(BTC)_2(L)_x]_n$, com $L = H_2O$, ou N,N-dimetilformamida, (DMF), apresentam a mesma estrutura, de acordo com o DRX, ver na Figura 19, Os resultados das análises termogravimétricas da Figura 21, mostra uma estabilidade térmica bastante diferenciada quando são comparados os dois polímeros de coordenação, ver Tabela 6.

Tabela 6: Dados termogravimétrico das análises dos compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, comparados entre si.

Análises TGA	(1)	(2)	(3)	(4)	CuO
Temperatura (°C)	25 a 100	100 a 200	200 a 300	300 a 350	350 a 800
$[\text{CuBTC.H}_2\text{O}]$	-8,52 %	-7,88 %	-10,80 %	-30,90 %	41,75 %
$[\text{CuBTC.DMF.CuO}]$	4,20 %,	3,83 %.	10,30 %	17,41 %	64,26 %

A Tabela 6 mostra o diferencial entre os dois compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$ em aquecimento. Isto é devido a presença do DMF adsorvido nos poros da rede de coordenação e pelas moléculas de DMF estarem fortemente interagindo, por meio de ligação coordenada $(\text{Me})_2\text{-NC(H) = OCu}$, nas rodas de pares em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$. Fazendo-se uma analogia, é como se ter água pura em aquecimento até 100 °C, e uma mistura de água e álcool, a água pura teria patamar bem definido com a temperatura, enquanto a mistura água mais álcool não.

A análise de TGA ao longo da variação de temperatura em (1) nos dois compostos perda de água em função da temperatura, em (2) perda de água da mistura, devido à ponte de hidrogênio entre $\text{HO-H}^{\cdots}\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2$ e $\text{H}_2\text{O}^{\cdots}\text{H-CH}_2\text{CH}_3\text{NCHO}$, [42], em (3) H_2O e DMF de coordenação em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual a água, (H_2O), ou N,N-dimetil formamida, (DMF), o que indica o mesmo número de molécula de substituição, em (4) perda de matéria orgânica (Carbono), a qual está próximo a análise elementar, (AE), e CuO, o material residual em maior quantidade devido pela presença em sua estrutura da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, o que está de acordo com o DRX em pó.

Ainda sobre a análise (4), esse material residual pode corresponder à formação de óxidos de cobre, e/ou cobre metálico, [27]. Estes resultados são totalmente diferenciados dos métodos convencionais obtidos em: $[\text{Cu}(\text{BTC})\text{-MOE}_{(\text{ST})}]$, e $[\text{Cu}(\text{BTC})\text{-MOE}_{(\text{RT})}]$ mesmo tendo parâmetro de cela muito próximo na rede cristalográfica e morfologia com cristalito distinto verificada pelo MEV, [27]. Nestas análise se pode evidenciar a influência do DMF na estabilidade, assim com a presença do óxido de cobre II na estrutura pelo seu resíduo.

III.6.1.5-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-(MEV)

Para a caracterização da morfologia de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$, na síntese eletroquímica, foi usada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), tipo: JEOL/JSM-5900. Fundamentado na premissa de que os compostos, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual ao N,N-dimetil formamida, (DMF), ou a água, (H_2O), tenham as mesmas estruturas, segundo o DRX em pó, a microscopia eletrônica de varredura mostra que suas morfologias são bastantes diferentes e definidas aglomerados cristalográficos hexagonal, (a) e octaédrica, (b), ver Figura 22, com tamanho das partículas variando na escala de 2 a 10 μm de frente respectivamente.

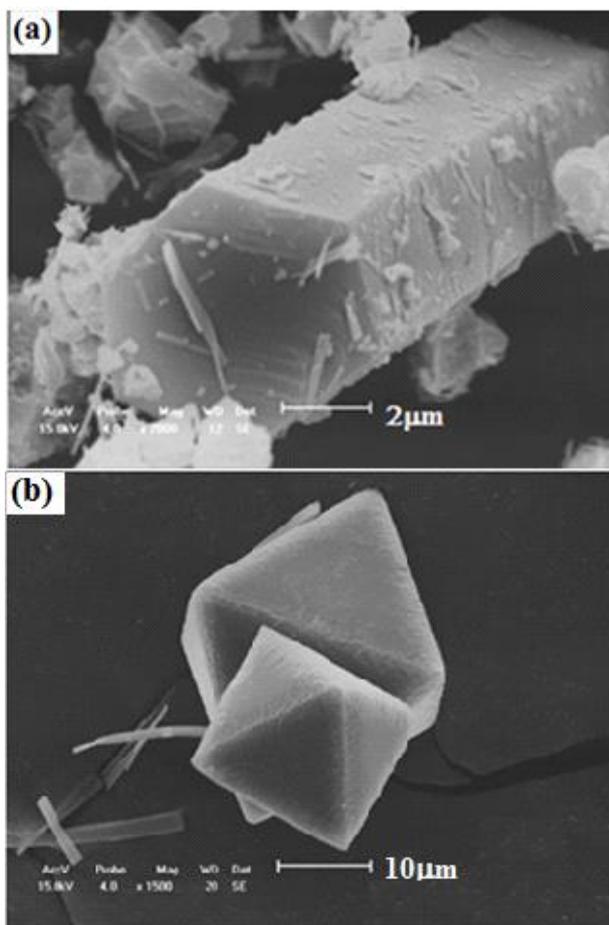


Figura 22: Morfologias dos cristalitos para os compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual ao N,N-dimetilformamida, (DMF), em (a) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$, ou água,

(H₂O), em (b) [Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃]_n. Orientações do DMF em função do pH.

Com síntese de [Cu₃(BTC)₂.(DMF)_x.CuO]_n em temperatura ambiente produzindo uma morfologia em bastonetes de base regular, Figura 23, fica claro que esta diferença de morfologia é devido a orientação do DMF para a formação do cristalito em função do pH alcalino da solução, quando otimizado a temperatura em 120 °C. Isto mostra que a temperatura no processo de síntese não é relevante para a morfologia do cristalito, e só na cinética da reação.

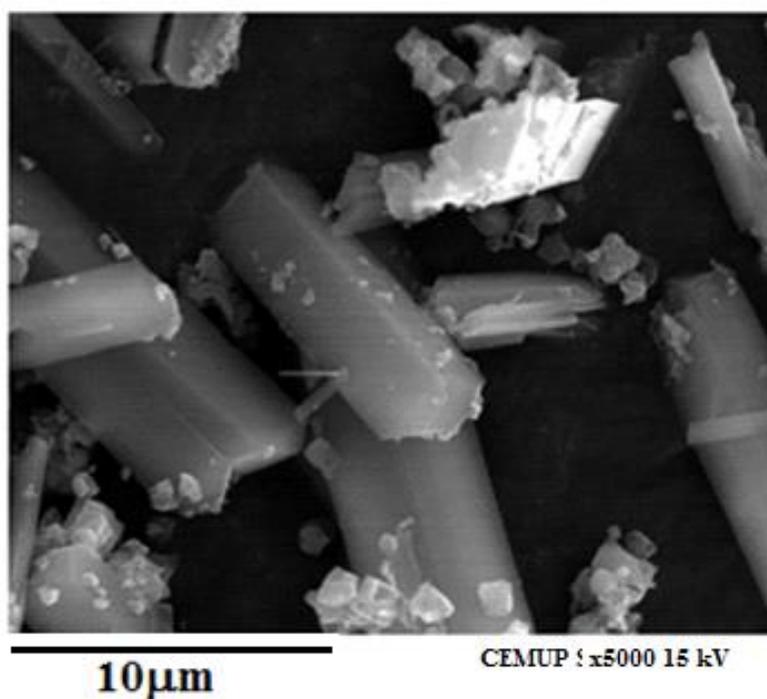


Figura 23: Morfologias dos cristalitos para o composto [Cu₃(BTC)₂(L)_x]_n, com L igual ao N,N-dimetilformamida, (DMF), no modo cronoamperométrico.

Essa síntese eletroquímica em temperatura ambiente foi idêntica a do [Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃]_n com um tempo de reação de 30 minutos. Nesse período o BTC³⁻ é totalmente consumido havendo formação de hidroxila reagindo com o íon de cobre (II) formando o óxido de cobre (II), que irá se coordenar com os terminais de cobre da rede,

assim com o DMF residual. O tamanho dos cristalitos nesta síntese varia numa escala de 10 μm como mostra a micrografia.

Uma proposta para a formação cristalográfica da Figura 21b, cuja orientação de crescimento depende do pH e do DMF fornecido pelo sistema, é demonstrada. Tomando como base a formação do cristal da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ e aplicando uma operação de $x + 90$ sobre o cristal, a orientação de crescimento para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$, é vista na Figura 24.

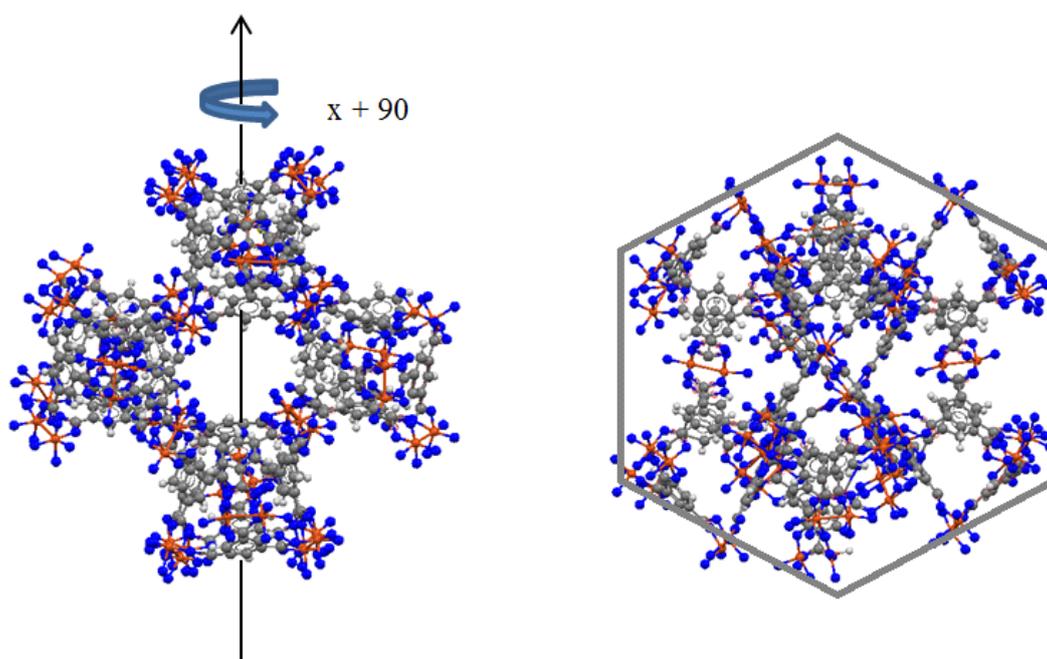


Figura 24: Proposta de orientação para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$, aplicando uma operação de $x + 90$ da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

III.6.1.6-SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DA $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$

Para a caracterização das propriedades magnéticas da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$ utilizou-se o MODEL 6000, PHYSICAL MEASUREMENT SYSTEM. Com a aplicação de um campo externo constante na amostra da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, em um intervalo de temperatura de 2 k a 350 K foi obtido uma magnetização como resposta. Esta resposta é estabelecido como susceptibilidade dessa magnetização, que é dependente da temperatura, a susceptibilidade normalizada é relacionada ao acetato de cobre (II), $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$, e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, como mostra a Figura 25.

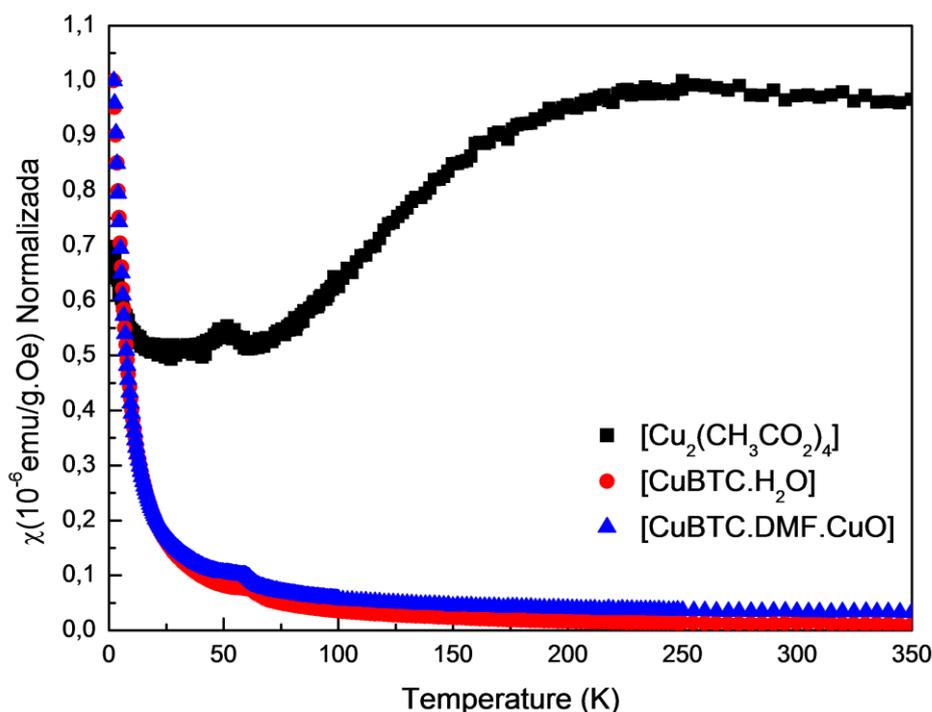


Figura 25: Curva da susceptibilidade magnética normalizada (χ_m) em função da temperatura para um campo aplicado de 12 kOe na rede de coordenação da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$ relacionadas ao $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$, e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Em si tratando de propriedades magnéticas é grande relevância conhecer a estrutura do composto a que se quer investigar. É conhecido que a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$ tem a

mesma rede de coordenação em 3D da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, e diferentemente do $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$, mesmo formados por unidade primária de construção. Esta unidade é constituída de uma roda de pás, com um centro metálico dímero conectado a quatro ligantes BTC^{3-} , ou grupos carboxílicos com um radical orgânico. Quando estas rodas de pás se interligam formando uma rede, os centros metálicos podem apresentar três configurações de estados de spin: (i) $[\text{Cu}^{\uparrow}---\text{Cu}^{\downarrow}]^{2+}$ singleto de camada aberta, (ii) $[\text{Cu}^{\uparrow(\downarrow)}\text{Cu}]^{2+}$ singleto de camada fechada, e (iii) $[\text{Cu}^{\uparrow}---\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ tripleto excitado, na unidade de roda de pás com elétrons desempalhados, de configuração eletrônica $3d^9$, apresentando um acoplamento de spin antiferromagnético, com spin singleto, $S = 0$, no estado fundamental, uma covalência com spin singleto, $S = 0$, e no estado excitado, tripleto, $S = 1$, ferromagnético, [37,38]. O estado $S = 0$ não é perturbado pelo campo aplicado, mas o Tripleto, $S = 1$ é perturbado.

Quando se aplica um campo externo de 12 kOe, a amostra da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$, existe uma variação da susceptibilidade magnética mássica (χ_m) em função da temperatura. Este fenômeno já foi descrito para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ devido ao acoplamento antiferromagnético. No entanto, no intervalo de temperatura de aproximadamente de 5 K a 350 K, verifica-se um leve aumento da susceptibilidade para a CuBTC.DMF . Este aumento é devido a presença do N,N-dimetilformamida, DMF, nos sítios de Lewis, que possivelmente interfere no antiferromagnetismo. Este fato é confirmado com a espectroscopia da RPE. Este comportamento antiferromagnético é diferentemente ao da literatura, [43], tanto para a água como para a piridina na $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Com a diminuição da temperatura para 2 k existe uma transição de supetroca do estado singleto para o tripleto, também não visto na literatura [43].

A magnitude da interação de troca da energia de separação entre o estado fundamental singleto e o estado tripleto é dada por $-2J$, integral de troca. Os $-2J$ no composto investigado indica acoplamento antiferromagnético. O principal fator que determina a magnitude da interação antiferromagnética dos dímeros de cobre (II) com os radicais carboxilatos é a estrutura eletrônica do radical da ponte $[\text{O-C-O}]^-$. Os elétrons desemparelhados nos orbitais dx^2-y^2 dos dois cátion do $[\text{Cu}^{\uparrow}---\text{Cu}^{\downarrow}]^{2+}$ interagi uns com os outros através dos orbitais moleculares dos ligantes na ponte. A interação de supetroca dos spins nos complexos binucleares de cobre (II) pode ser entendida em termos dos orbitais magnéticos naturais (NMO) (não-ortogonalizadas), [44]. Os orbitais magnéticos naturais

do par de íons de cobre (II) na estrutura de forma de gaiola é principalmente o orbital $d_{x^2-y^2}$ com caudas nas pontes. A interação de supertroca de spin aumenta junto com a integral de sobreposição de dois NMOs. Quando as pontes, Cu-OCO-Cu, curva-se, ocorrem à sobreposição entre o orbital $d_{x^2-y^2}$ orbital do íon Cu (II) e o orbital $2p_x$ dos átomos de oxigênio, diminuindo sua simétrica e a cauda do NMO decresce sobre a ponte. Todo esse fundamentação está inteiramente envolvida na super troca dos spins na rede de coordenação da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$.

Entrando no mérito da estrutura, pode-se fazer uma comparação entre os compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]_n$, com L igual ao N,N-dimetilformamida, (DMF), ou água, H_2O , e o acetato, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$, como respostas do campo aplicado, Figura 25.

Na Figura 26, O momento magnético dos compostos de coordenação pode ser obtido pela equação empregada por Bleaney e Bowers no acetado de cobre (II).

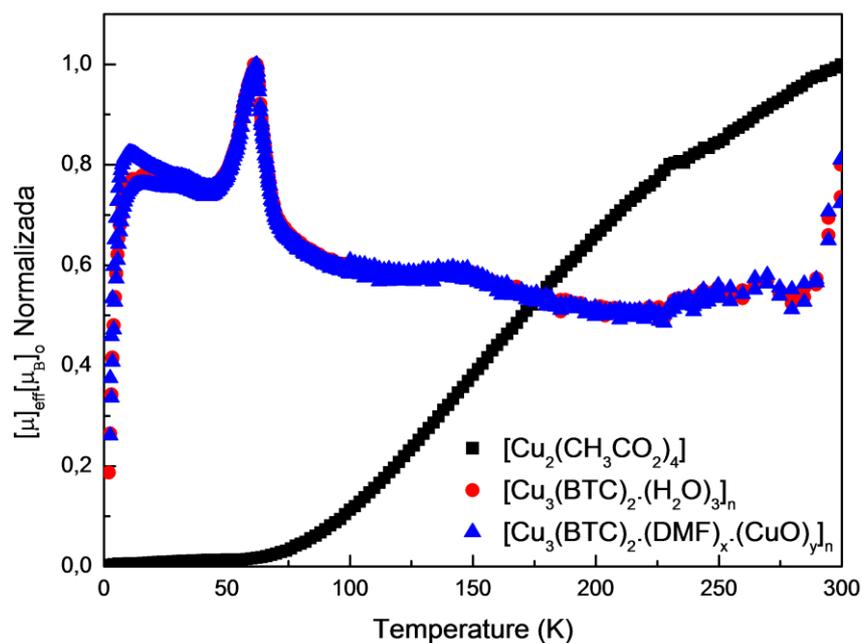


Figura 26: Curva do momento magnético efetivo vs. temperatura para o acetato de cobre (II) monohidratado, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, para a aplicação de um campo de 12 kOe, e para o composto de coordenação, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$.

III.6.1.7- INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA ($1/\chi_M$)

O resultado foi obtido por um tratamento matemático com a inversão da susceptibilidade magnética no campo (H) de atuação em 12 kOe dentro de um intervalo de temperatura de 2 K a 50 K, para a amostra, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, obtendo-se um modelo matemático com um ajuste linear. A relação do inverso da susceptibilidade magnética- (χ_M) em função da temperatura num campo aplicado é mostrada na Figura 27.

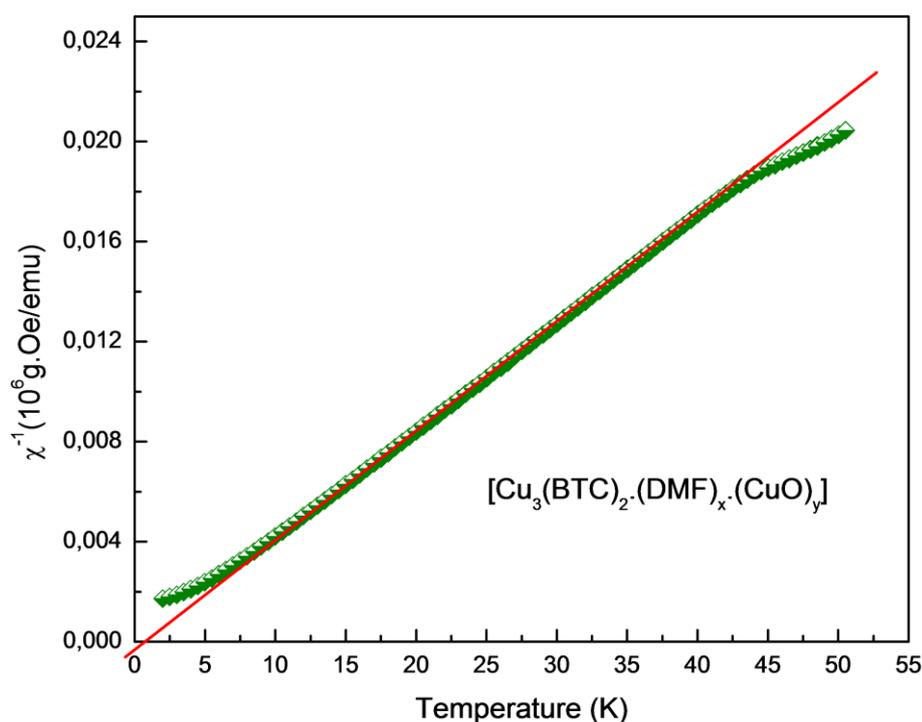


Figura 27: Inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura para o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]_n$, no campo aplicado de 12 kOe.

Os resultados do $(1/\chi)$ para a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, utilizando como parâmetro a constante de Weiss, o teta (Θ) verificou-se que em cada campo magnético aplicado, existia uma interseção da reta, com o eixo da temperatura, diferente de zero. Esta interseção é conhecida como teta. Para o campo aplicado de 12 kOe o seu teta foi maior que zero (0), $\Theta_{12 \text{ kOe}} > 0$, indicando um comportamento ferromagnético. A constante de

Weiss é uma correção à equação de Curie, ver apêndice. Os valores da constante de Weiss para o campo aplicado foi de $\Theta_{12 \text{ kOe}} = 0,79 \text{ K}$.

III.6.1.8-ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRON-(RPE)

O resultado da investigação da espectroscopia de RPE, em pó em ondas contínuas, CW, de frequência banda-X, para o material poroso, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$ por rota eletroquímica, através do Bruker ELEXSYS E500 spectrometer operating at 9 GHz (X-band), é mostrado na Figura 28.

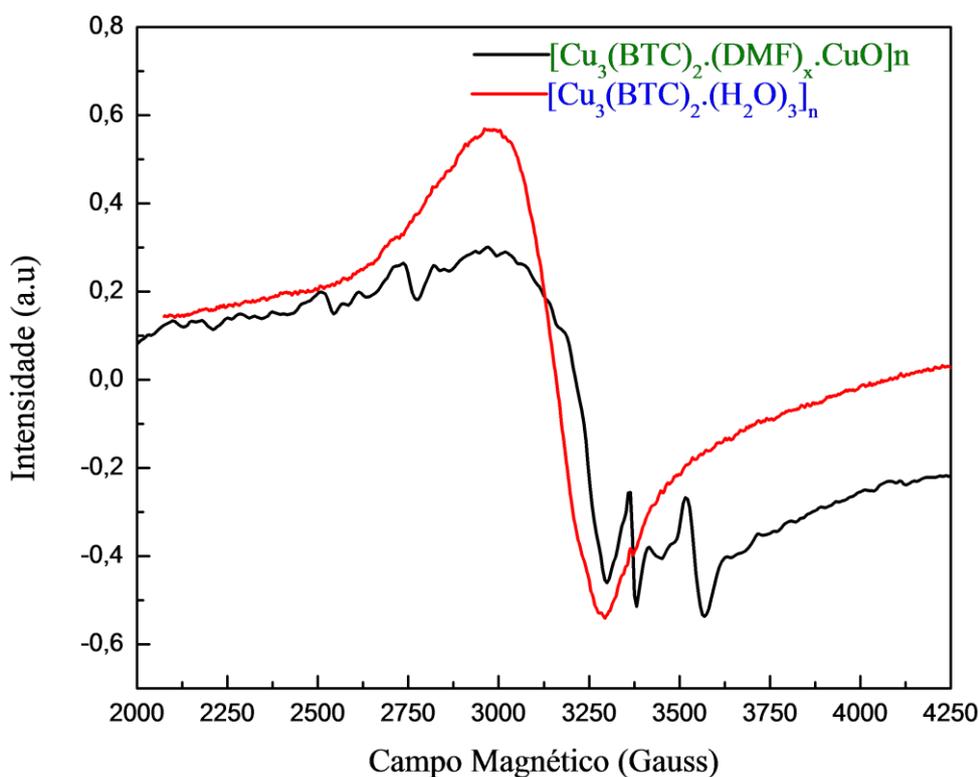


Figura 28: Espectros de RPE em pó em ondas contínuas, CW, e frequência de banda-X, a temperatura ambiente, com estado de spin triplete, $S=1$, das rodas de pás $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\downarrow}]^2$ em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$, com DMF coordenado ao íons cobre, (II), DMF-- $[\text{Cu}^{\uparrow} \cdots \text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ --FMD, em relação ao $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Com a coordenação do DMF, um sinal não muito intenso é observado indicando que o acoplamento antiferromagnético das rodas de pares, $\text{DMF--}[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---Cu}^{\downarrow}]^{2+}\text{--FMD}$, é perturbado, sendo diagnosticado por três picos marcados com asteriscos (*). As mudanças mostradas pelos três picos com asteriscos na Figura 27 é típico dos acoplamentos hiperfinos dos íons de Cu^{2+} monoméricos com spin $S = 1/2$ em núcleo $^{63/65}\text{Cu}$ apresentando spin nuclear $I = 3/2$, e pela sobreposição das três espécies de íons cúprico diferentes A, B e C, [45],, mostrada na inserção da Figura 29.

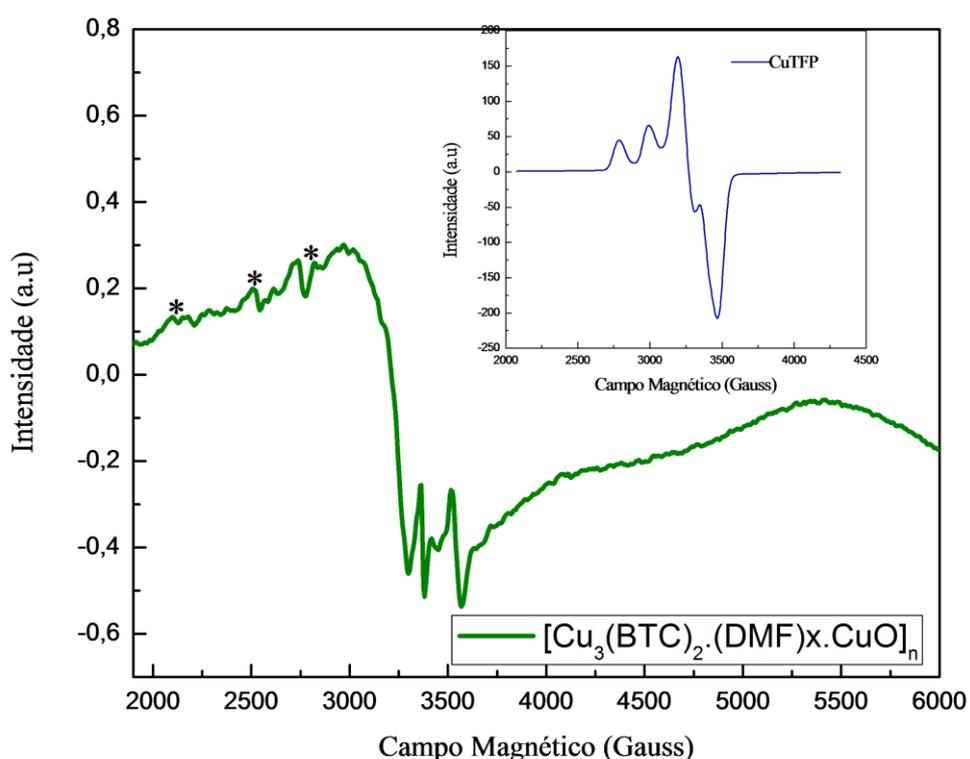


Figura 29: Espectro de RPE em pó em ondas contínuas, CW, em frequência banda-X, a temperatura ambiente, com estado de spin tripleto, $S = 1$, das rodas de pás $[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---Cu}^{\uparrow}]^{2+}$ em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]_n$, com DMF coordenado ao íons cobre, (II), $\text{DMF--}[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---Cu}^{\uparrow}]^{2+}\text{--FMD}$ axialmente ou equatorialmente, com o RPE da Tetrafenilporfirina de cobre(II), $[\text{CuTFP}]_n$ inserida acima.

Em si tratando de íons de Cu (II) dímeros com ligantes equatorial, esta interrupção do acoplamento antiferromagnético no dímero, $(\text{CH}_3)_2\text{N*CHO--}[\text{Cu}^{\uparrow}\text{---Cu}^{\downarrow}]^{2+}\text{--FMD}$, é devido ao acoplamento do isótopo do nitrogênio, ^{14}N , com spin nuclear ($I = 1$) presente na molécula do DMF coordenado com um íon cúprico, e também um acoplamento de núcleo

como ^{63}Cu ($I = 3/2$) com o segundo núcleo de cobre a partir da unidade de roda de pás, isto pode ser estabelecido pela expressão: $2\ell + 1$.

Quando as moléculas de DMF mudam para uma posição equatorial, fora do plano z , isto é acompanhado por uma interação antiferromagnética entre o núcleo ^{14}N do DMF e um $\text{spin} = 1/2$ do íon de cobre deixando o spin do outro íon cúprico na roda de pás não compensadas. Essa interação também vem sendo discutida para complexos NO com íons metálicos paramagnéticos na quais coordenações de nitróxido axiais resultam em um acoplamento ferromagnético com os íons Cu^{2+} , mas ligação equatorial dá origem a um acoplamento antiferromagnético, [46]. A geometria de coordenação em torno deste íon cúprico não compensado é quase planar a estrutura (espécies A) ou mais forte distorcida (espécies B e C) que não parece improvável para tal local do defeito forte na estrutura. Com essas abordagens fica mais que claro a coordenação do DMF com os íons de cobre nas rodas de pás, $\text{DMF}--[\text{Cu}^{\uparrow}---\text{Cu}^{\uparrow}]^{2+}--\text{FMD}$, em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_x \cdot \text{CuO}]_n$.

III.6.1.9-EFEITO DE MÉTODO DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICA.

A análise por voltametria cíclica, VC, registrado no terceiro ciclo, para o composto (2) CuBTC(DMF)-MOE_(EQ), apresentou as propriedades eletroquímicas, mostradas na Figura 30, que consistem de um pico de potencial anódico, $E_{pa2} = +0,06$ V, tomando como referência o eletrodo: [Ag/AgCl (KCl_{sat})], durante a verificação anódica, o que corresponde à oxidação eletroquímica do cobre metálico reduzido da Cu-MOE após a varredura a potencial mais positivo. Em direção a potenciais mais negativos, um novo pico de potencial catódico, E_{pc2} , começa a aparecer aproximadamente a - 0,11 V, em relação ao mesmo eletrodo de referência, mostrando que o processo está relacionado com a redução do íon cobre (II), ver Tabela 7.

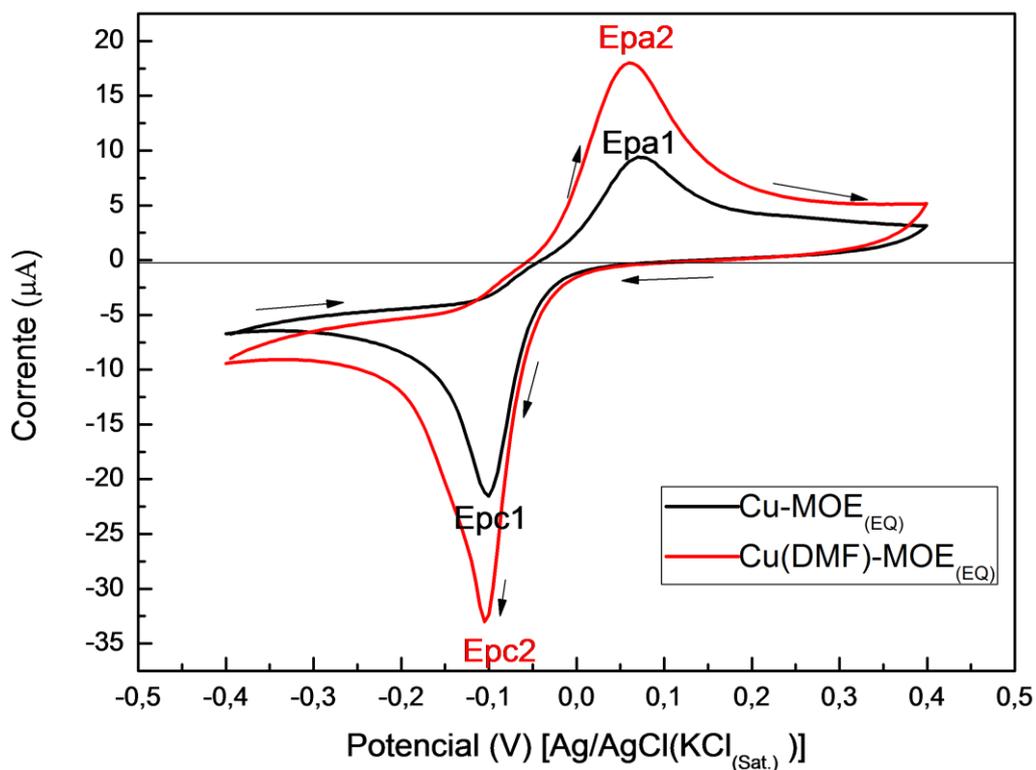


Figura 30: Voltamograma cíclico de (2) CuBTC(DMF)-MOE_(EQ)/Pt em 0,1 M de fosfato padrão (pH = 7,0) com taxa de varredura de 50,0 mVs⁻¹ em comparação a (1) CuBTC-MOE_(EQ), registrados no 3º ciclo.

Tabela 7: comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos (1) e (2).

Compostos	(1)	(2)
Epa (V)	0,07	0,06
Epc (V)	-0,10	-0,11
$\Delta E = E_{pc} - E_{pa}$	-0,17	-0,17
Ipa (μA)	9,41	18,00
Ipc (μA)	-21,56	-33,00

A Figura 30 mostra também as perceptíveis contribuições faradáicas envolvidas pelo processo redox, Ipa's e Ipc's, sobre o eletrodo modificado de platina que correspondem a Epa's e Epc's, respectivamente, ver Tabela 07.

Portanto, comparando as propriedades eletroquímicas de potencial de redução, Epc, nos dois compostos (1) e (2), verifica-se que a redução do íon cobre II, ocorre em suas redes de coordenação, isto está coerente com os valores da Tabela 7, onde a janela de potencial entre Epc e Epa, Ep não varia. No entanto, os potenciais de oxidação em ambos existem deslocamentos devido à presença da complexação de solvente, (etanol, água, e DMF), por ventura nos poros na rede de coordenação ou nos terminais da rede [47].

Outro parâmetro é a contribuição faradáica, Ip's, nos dois compostos. As correntes de picos, tanto anódicas, Ipa's, quanto catódicas, Ipc's, apresentam valores bastante diferentes. Este fenômeno pode ser atribuído à quantidade de cobre na [CuBTC.(L)x], onde L = H₂O ou DMF [47]. No entanto, é descrito na literatura que a quantidade de cobre presente em um material poroso não altera o potencial quando ocorre o processo redox do cobre [48]. Isto é o que ocorre com a [Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃]_n em relação a [Cu₃(BTC)₂.(DMF)_x.CuO]_n, Tabela 7.

III.7.0- A SÍNTESE ELETROQUÍMICA DAS $[\text{Cu}_3(\text{TFP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]_n$

Os polímeros de coordenação $[\text{Cu}_3(\text{TFP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, composto (3) ou DMF, composto (4), foram sintetizados por via eletroquímica similar ao realizado pela $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_y]$, para $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, composto (1) ou DMF, composto (2), já descrito anteriormente neste trabalho, numa mistura de solução própria 5024, com 1 mL de uma solução saturada ($C = 0,114 \text{ g (TFP) / 100 ml (DMF)}$), sobre um potencial elétrico de 12 volts. Os microcristais policristalinos do pó dos compostos (3) e (4) foram caracterizados por difração de raios-X, (DRX), espectroscopia de infravermelho, (IV), e microscopia eletrônica de varredura, (SEM), conforme Figuras 30, 31, e 32 respectivamente. Na Figura 31 mostra um comparativo dos difratogramas de raios-X para os compostos (1), (2), (3) e (4) tomando como base HKUST-1, CIF calculado.

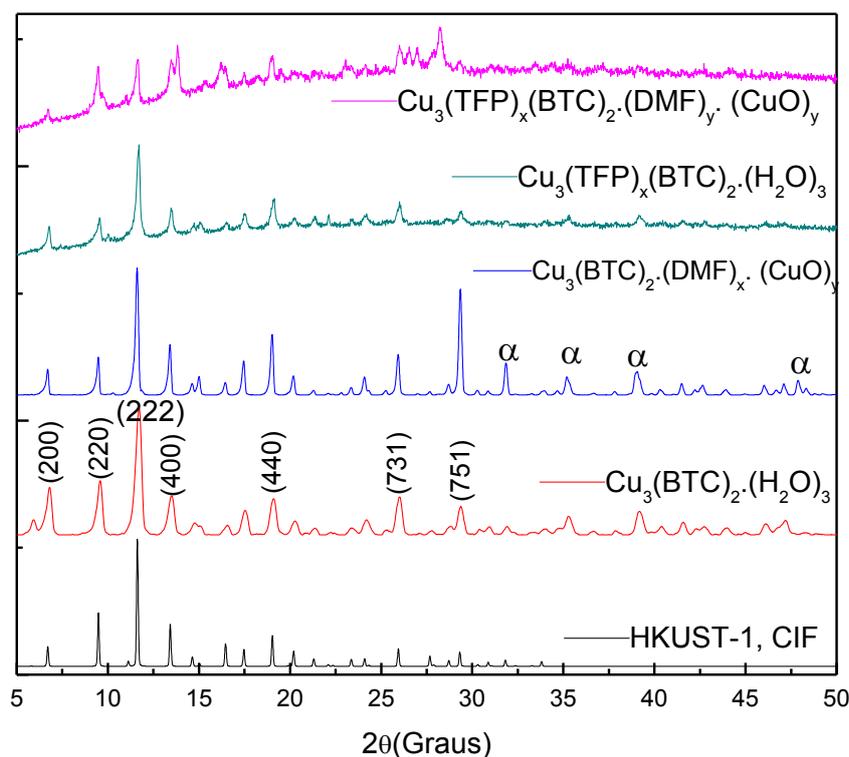


Figura 31: Difrações de raios-X experimentais que mostram as relações entre a isoestrutural série: (a) HKUST-1, CIF calculado teoricamente, (b) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, azul, (c) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]$, verde, (d) $[\text{Cu}_3(\text{TFP})_x(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, azul, e (e), $[\text{Cu}_3(\text{TFP})_x(\text{BTC})_2(\text{DMF})_y]$, o modo de cronoamperometria e sintetizados a 25°C .

Padrão de XRD das nanopartículas de $\text{CuO} = \alpha$ é mostrada tendo uma única fase com uma estrutura monoclinica. Parâmetros de rede são $a = 4,84 \text{ \AA}$, $b = 3,47 \text{ \AA}$, $c = 5,33 \text{ \AA}$. As intensidades e as posições dos picos estão em boa concordância com os valores reportados (JCPDS arquivo No. 05-661).

Os difratogramas nos compostos (1), (2), e (3) apresentam as mesmas estruturas, mesmo com a substituição da água no composto (1) pelo N,N-dimetilformamida, (DMF), transformando no composto (2), identificado pela intensidade do pico de índice (751). O composto (3) é o próprio composto (3) com molécula hospedeira de TFP nas redes de coordenação. No entanto, o composto (4) apresenta outras fases, mostrando uma nova estrutura foi formada a partir da CuBTC-MOE, com deslocamento do pico de (751) pela presença do DMF. Os quatro compostos podem ser aquecidas a 120° C , sem perda de integridade estrutural, gerando respectivamente, uma cor violeta, (1) e (3), e verde, (2) e (4), quando não solvatado.

Na Figura 32 mostra os espectros de infravermelho dos compostos (3), e (4), com inserção do composto (1). As principais bandas de absorção de estiramento do CuBTC-MOE correspondente a carbonila do carboxilato, onde ocorre a coordenação é: em 1652 cm^{-1} , simétrico, e 1380 cm^{-1} , assimétrico, e para o benzeno assimétrico 1.594 cm^{-1} . No entanto para os compostos $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, e $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_y]$, as suas respectivas bandas de absorções de estiramentos para a carbonila foram: Composto (3); 1.656 cm^{-1} , 1.608 cm^{-1} , e 1558 para o benzeno, e o composto (4), 1.648 cm^{-1} , 1.608 cm^{-1} , com 1550 cm^{-1} para o benzeno. Estes modos de IV é uma indicação de que houve coordenação do tipo carboxilato de dicobre (II) iso e aniso-bidentado, e que tipo de clusters monoméricas estão presentes nas estruturas, [49].

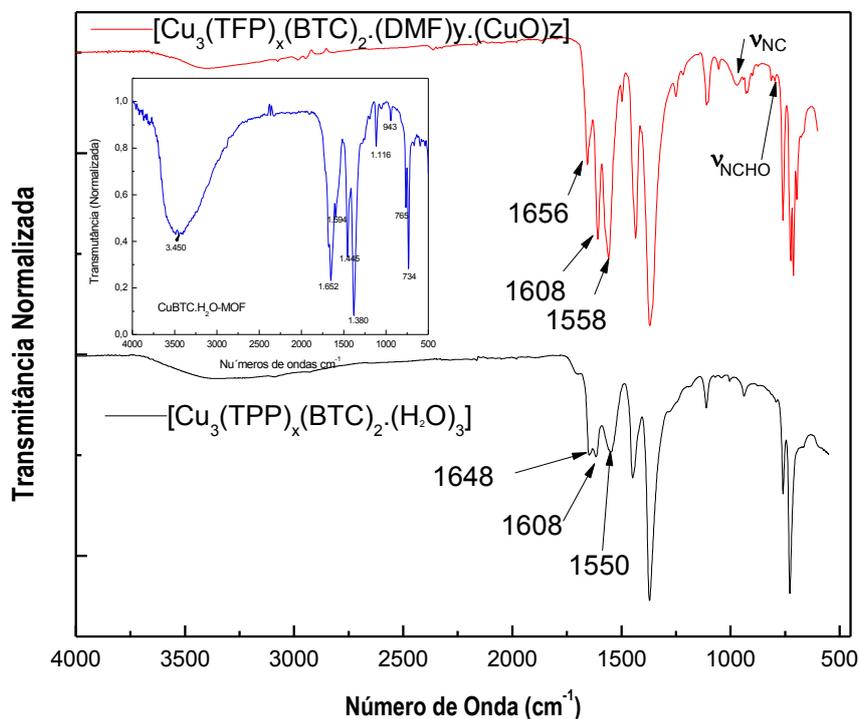


Figura 32: Espectros de infravermelho dos compostos de coordenação, $\text{Cu}(\text{TPP})\text{BTC} \cdot \text{DMF}$, and $\text{Cu}(\text{TPP})\text{BTC} \cdot \text{H}_2\text{O}$, com suas respectivas bandas vibracionais características, comparada ao inserção da $\text{CuBTC} \cdot \text{MOE}$.

A Figura 33 mostra através do MEV as morfologias dos cristalitos para cada composto sintetizado eletroquimicamente na solução 5024. Os compostos em (a) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, (b) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x \cdot (\text{CuO})_y]$, (c) $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, e (d) $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2 \cdot (\text{DMF})_y]$, revela uma alteração morfológica das partículas, dependendo do procedimento de síntese. O composto (1), apresentado cristais aglomerados com forma octaédrica truncado e pequenas partículas com barra de escala de 10 μm , Figura 33a. Electroquímicos amperométricos condições (12-19 V) levadas a cabo em metanol como solvente demonstraram a mesma forma octaédrica bem definida e mais o tamanho de partícula regular (0.5-5 μm), [50]. Para o composto (2), as partículas se mostraram como bastões cilíndricos cuja escala de barra foi 60 μm na Figura 33b. No entanto, para o composto (3), sua micrografia apresentou uma morfologia semelhante ao composto (1) indicando que a ausência do DMF na rede de coordenação orienta a estrutura para a

formação octaédrica, com uma barra de escala de 3 μm , Figura 33c, e para o composto (4), Figura 33d, sua micrografia apresentou uma morfologia assemelha ao composto (3), indicando que a presença do DMF na rede de coordenação orienta a estrutura para a formação de bastões em forma de forma retangulares, com uma barra de escala de 10 μm .

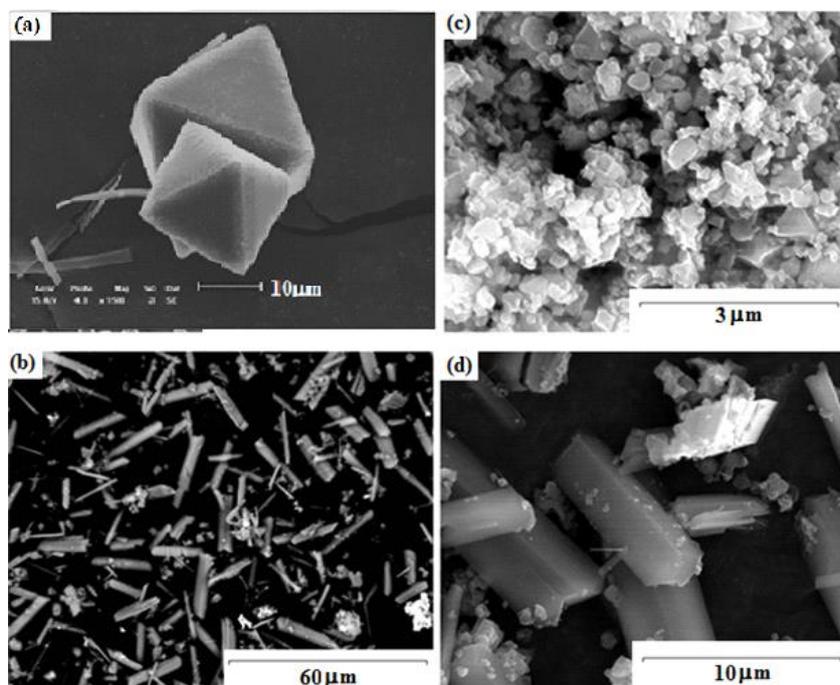


Figura 33: Influência de ligantes axiais bem como moléculas hospedeiras na morfologia e no tamanho do cristalito dos compostos como em: a) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, octaédrica, com 50 μm , (b) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x\text{CuO}]$, 60 μm , (c), $\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, com 3 μm , e (d) em $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2(\text{DMF})_y(\text{CuO})_w]$, com escala em barra de 10 μm .

III.7.1- EFEITO DE MÉTODOS DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

As análises por voltametria cíclica, VC, registrados no terceiro ciclo, para os compostos (3) e (4), apresentou as propriedades eletroquímicas, mostradas na Figura 34, que consistem de picos de potenciais anódicos, Epa's mostrados na Tabela 8, durante a oxidação eletroquímica do cobre metálico, reduzido da Cu-MOE, na superfície do eletrodo de platina. Em direção a potencial mais negativo, novos picos de potenciais catódicos, Epc's, ver Tabela 8, em relação ao eletrodo de referência: (Ag/AgCl (KCl_{sat})), mostrando que o processo está relacionado com a redução do íon cobre (II). Os demais potenciais já foram descritos anteriormente.

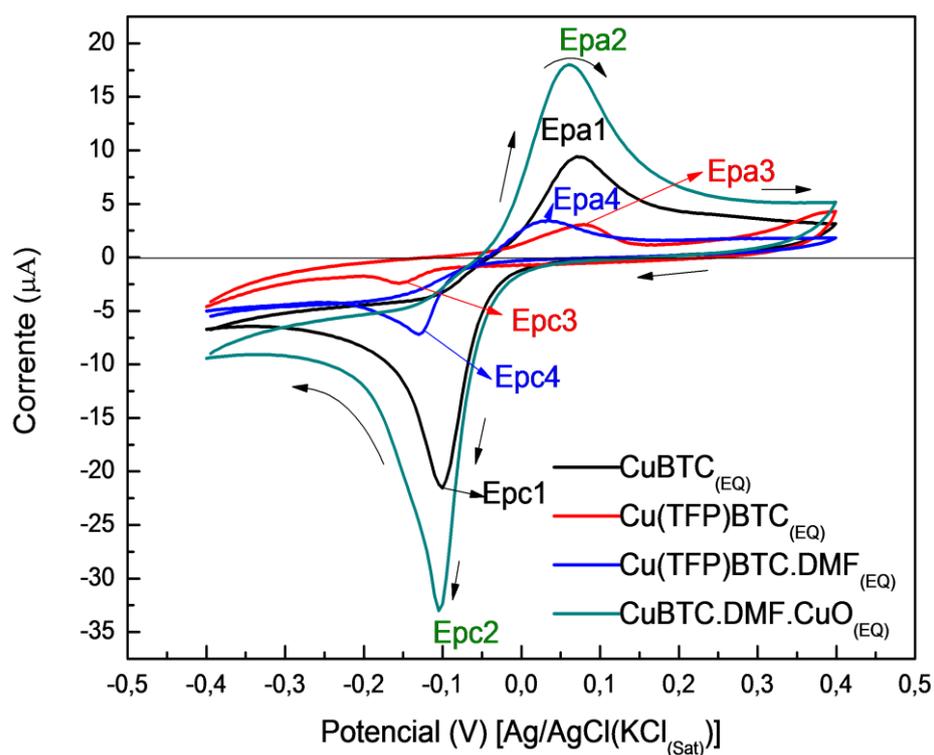


Figura 34: Voltamogramas cíclicos registrados no 3º ciclo de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_x]_n\text{-MOE}_{(\text{EQ})}$ e derivados sobre eletrodo modificado de platina em solução de 0,1 M de fosfato padrão (pH = 7,0) com taxa de varredura de 50.0 mVs^{-1} em comparação ao composto (3) e (4).

A Figura 34 mostra também as perceptíveis contribuições faradáicas envolvidas pelo processo redox, $I_{pa}'s$ e $I_{pc}'s$, sobre o eletrodo modificado de platina que correspondem a $E_{pa}'s$ e $E_{pc}'s$, respectivamente, ver Tabela 8.

Portanto, comparando as propriedades eletroquímicas de potencial de redução, E_{pc} , nos quatro compostos (1); (2); (3) e (4), verificou-se que a redução do íon cobre II, ocorre em suas redes de coordenação, isto está coerente com os valores da Tabela 8, onde a janela de potencial entre E_{pc} e E_{pa} , E_p não varia. No entanto, os potenciais de oxidação em ambos existem deslocamentos devido à presença da complexação de solvente, (etanol, água, e DMF), por ventura nos poros na rede de coordenação ou nos terminais da rede [47]. No composto (3) o intervalo entre os picos E_{pa} e E_{pc} aumenta devido à complexação da tetrafenilporfirina-(TFP) na rede de coordenação.

Tabela 8: comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos (1); (2); (3); e (4).

Compostos	(1)	(2)	(3)	(4)
E_{pa} (V)	0,07	0,06	0,08	0,04
E_{pc} (V)	-0,10	-0,11	-0,16	-0,13
$E=E_{pc}-E_{pa}$	-0,17	-0,17	-0,24	-0,17
I_{pa} (A)	9,41	18,00	3,06	3,44
I_{pc} (A)	-21,56	-33,00	-2,44	-7,19

Outro parâmetro é a contribuição faradáica, I_p , nos dois compostos (3) e (4). As correntes de picos, tanto anódicas, $I_{pa}'s$, quanto catódica, $I_{pc}'s$, apresentam valores bastante diferentes. Este fenômeno pode ser atribuído à quantidade de cobre na MOE [47]. No entanto, é descrito que a quantidade de cobre presente em um material poroso não altera o potencial quando ocorre o processo redox do cobre [48].

III.8.0-A SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE $[\text{Cu}_3(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_x]_n$

Análoga a síntese eletroquímica da $[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, os compostos $[\text{Cu}_3(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ e $[\text{Cu}_3(1,3\text{-BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ foram preparados, utilizando uma solução padrão modificada da 5024, mostrando uma alta eficiência na composição da mesma no âmbito da desprotonação, solubilidade, e comportamento eletrolítico.

A síntese foi realizada na célula eletroquímica, a qual 6,02 mmol de 1,3-H₂bdc (1 g) foi dissolvido em 40 ml de DMF e, em seguida, o eletrólito suporte (0,1 M NaNO₃) em 40 ml de água destilada foi adicionada. Depois da dissolução completa, dois eletrodos de cobre foram imersos na célula eletroquímica e a reação foi mantida à temperatura ambiente sobre agitação e corrente constante durante 8 min para completar a reação. O pó azul resultante de $[\text{Cu}(1,3\text{-bdc})\cdot\text{DMF}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,271 g - 92%, com base em ácido isoftálico) foi recolhido por filtração, lavado com DMF e destilada em água millipore, e seco ao ar, [51]. A $[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})\cdot\text{DMF}]$, por apresentar uma alta insolubilidade com a água, sua proporção foi alterada de 1:1, para 3:2. Algumas caracterizações serão mostradas para estes compostos dicarboxilatos como DRX, e MEV.

A Figura 35 mostra os difratograma de DRX para os três compostos, mostrando o quanto diferentes são as estruturas. Isto devido a subtração de grupos carboxílicos do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ficando 1,3-benzenodicarboxílico, e deslocamento da posição 1,3 para 1,4 no ácido carboxílico.

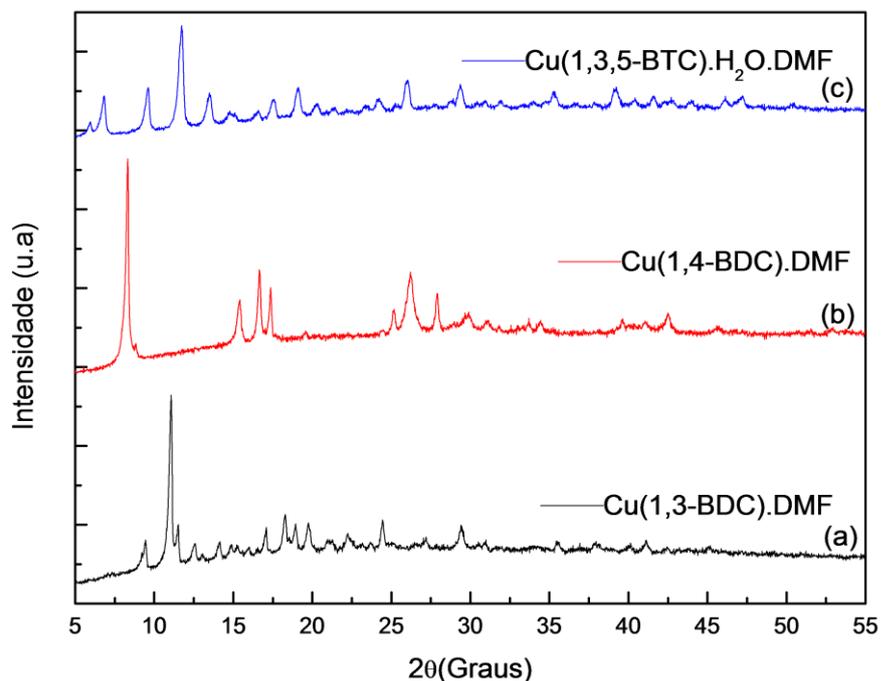


Figura 35: Difratoograma de DRX dos seguintes compostos de coordenação por via eletroquímica à temperatura ambiente: (a) $[\text{Cu}_2(1,3\text{-BDC})_2(\text{DMF})]_n$, [51], (b) $[\text{Cu}_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{DMF})]_n$, e (c) $[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

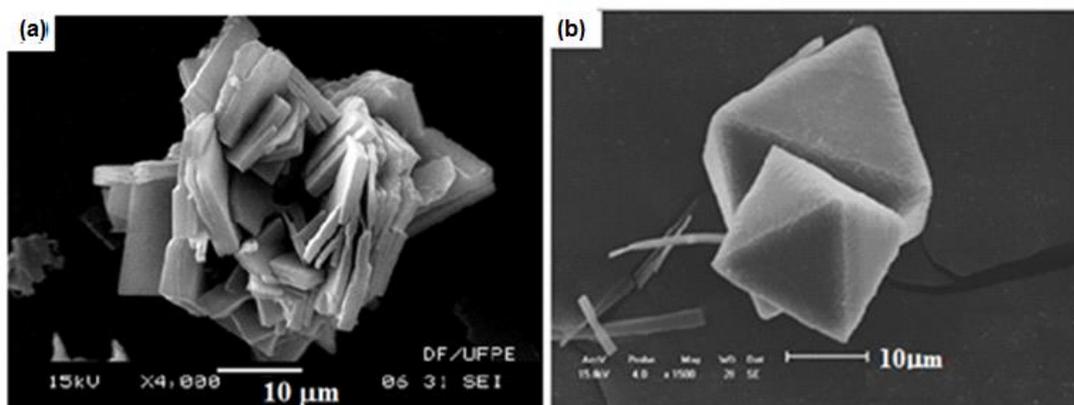


Figura 36: Imagem do MEV de CuBDC-MOE, Cu-metalalcalixareno em (a), e em (b) CuBTC-MOE [50], preparado por via eletroquímico.

Figura 36, apresenta as imagens do MEV da CuBTC-MOE e do metallacalixarene de cobre preparado pelo método eletroquímica e, com morfologia octaédrica, 2D e lamelar, em 3D, respectivamente. Para comparação, através de difusão lenta confirmando a pureza de fase das amostras.

Como pode ser observado, os micro-cristais da $[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, e da $[\text{Cu}(1,3\text{-BDC})\cdot\text{DMF}]_2\text{H}_2\text{O}]_n$, preparado pela síntese electroquímica, têm um tamanho de 10 M, o metallacalixarene de cobre, e cerca de cinco vezes menor do que os sintetizados utilizando o método de difusão lenta, [51].

III.9-CONCLUSÃO

Mediante o crescimento de novos métodos e rotas de sínteses de HKUST-1, a nova rota de síntese eletroquímica proporcionou não só a síntese de CuBTC-MOE mais de novo composto de coordenação a CuBTC.DMF.CuO-MOE, e com eles foram possíveis a inclusão de materiais hospedeiros, como o óxido de cobre (II) (CuO), e a tetrafenilporfirina (TFP), confirmado por técnicas de análises de caracterização. Estes materiais sintetizados apresentam propriedades magnéticas, de acordo com a susceptibilidade magnética e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, principalmente com a inclusão do óxido de cobre (II) (CuO), um bom semicondutor, e elétricas, que através de um estudo eletroquímico de seus comportamentos por voltametria cíclica mostraram parâmetros de potenciais de picos anódicos e catódicos bastante relevantes, assim como a contribuição de Faraday com os picos de correntes anódicas e catódicas. A rota de síntese eletroquímica mostrou também que pode ser aplicada a outros ligantes.

III.10-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. (a) MIL-125 and MOE-5 have two unique pores of similar diameter. In this study, we sampled the largest; however, sampling the smaller pores of these two materials yields the same predicted IP;
- (b)M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley, New York, 1998 and 2006.
- [2]. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 1, Plenum, New York, 1998.
- [3]. E. Mattsson and J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc*, 55, 1586 (1959).
- [4]. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
- [5]. W. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, 202B, 275 (1953).
- [6]. W. Lorenz, *Z. Elektrochem.*, 57, 382 (1953).
- [7]. W. Lorenz, *Naturwissenschaften*, 40, 576 (1953).
- [8]. W. J. Lorenz, *Z. Naturforsch*, 9a, 716 (1954).
- [9]. W. Mehl and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 27, 817 (1957).
- [10]. W. Mehl and J. O'M. Bockris, *Can. J. Chem.*, 37, 190 (1959).
- [11]. B. E. Conway and J. O'M. Bockris, *Proc. Roy. Soc. London*, A248, 394 (1958).
- [12]. B. E. Conway and J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, 3, 340 (1961).
- [13]. G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Appl. Phys.*, 43, 1347 (1972). 14. N. Ibl, *Surf. Technol.*, 10, 81 (1980).
- [14]. (a)-Scharifker e Mostany, *J. Electroanal. Chem.* –177 (1984)-13;
 (b)-Sluyters – Rehbach e colaboradores, [*J. Electroanal. Chem.* 236 (1987);
15. A. M. Pesco and H. Y. Cheh, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 19, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, and R. E. White, Eds., Plenum, New York, 1989.
- [16]. C. H. Ting, V. Dubin, and R. Cheung, in *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling*, M. Paunovic, M. Datta, M. Matlosz, T. Osaka, and J. B. Talbot, Eds., *Proceedings*, Vol. 97-27, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 321.

- [17]. E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH Publishers, New York, 1996.
- [18]- E. Budevski a,* , G. Staikov b, W.J. Lorenz c, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2559–2574;
- [19]-. Stephan Hermes,[†] Felicitas Schroeder,[†] Rolf Chelmowski,[#] Christof Woell,[#] and Roland A. Fischer*,[†], *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 13744-13745
- [20] (a)-Won Hee Ryu¹, Chan Jin Park², and Hyuk Sang Kwon¹ *, *Journal of Nano science and Nanotechnology*, Vol.10, 1–5, 2010
 (b)-Raman, V. *Sci. Total Environ.* 1990, 93, 301.
- [21]- (a)-Marabelli, F; Parravicini, Gb; Salghettidrioli, F. Optical Gap Of CuO. Fonte: *Physical Review B*, 1995, 52, 3, 1433-1436
 (b)-Reitz, Jb; Solomon, Ei. Propylene Oxidation On Copper Oxide Surfaces: Electronic and Geometric Contributions to Reactivity and Selectivity. Fonte: *Journal Of The American Chemical Society*, 1998, 120, 44, 11467-11478,
 (c)-Wang, C; Fu, xq; Xue, Xy, *et al.* Surface Accumulation Conduction Controlled Sensing Characteristic of p-Type CuO Nanorods Induced by Oxygen Adsorption. Fonte: *Nanotechnology*, 2007, 18, 14, 145506
 (d)-Yeon, Sc; Sung, Wy; Kim, Wj, *Et Al.* Field Emission Characteristics Of CuO Nanowires Grown on Brownoxide-Coated Cu Films on Si Substrates by Conductive Heating In Air. Fonte: *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2006, 24, 2, 940-944,
 (e)-Hsieh, Ct; Chen, Jm; Lin, Hh, *et al.* Field Emission from various CuO Nanostructures. Fonte: *Applied Physics Letters*, 2003, 83, 16, 3383-3385;
 (f)-Wu, H; Lin, Dd; Pan, W. Fabrication, Assembly, and Electrical Characterization Of CuO Nanofibers. Fonte: *Applied Physics Letters*, Volume: 89, Número: 2006, 13, 133125;
 (g)- Macdonald, Ah. Superconductivity - Copper Oxides Get Charged Up. Fonte: *Nature*, Volume: 2001, 414, 6862, 409-410;
 (h)-Wu, Mk; Ashburn, Jr; Torng, Cj, *et al.* Superconductivity at 93-K In a new Mixed-Phase Y-Ba-CuO Compound System at Ambient Pressure. Fonte: *Physical Review Letters*, 1987, 58, 9, 908-910;
- [22]-M. Schlesinger et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 132, 121
- [23]-P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 293;
- [24]-L.J. Alvarez, A. Ramirez-Solis, P. Bosch, *Zeolites* 18 (1997) 54.
- [25]-S. Loera, P.-L. Llewellyn, E. Lima, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 7880;
- [26]- (a) O.M. Yaghi, G.M. Li, H.L. Li, *Nature* 378 (1995) 703–706;
 (b) S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* 283 (1999) 1148–1150;
 (c) S.S.-Y. Chui, A. Siu, I.D. Williams, *Acta Crystallogr. C* 55 (1999) 194–196;

(d) O.M. Yaghi, C.E. Davis, G.M. Li, H.L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2861–2868.

- [27]- S. Loera-Serna et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 540 (2012) 113–120.
- [28]-R. M Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill. *Identificação espectrométrica de compost orgânicos*. Quinta edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [29]-K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 111;
- [30]-Xi Xiang Zhang, Stephen S.-Y. Chui, and Ian D. Williams, *J. Appl. Phys.* 87, 6007 (2000); doi: 10.1063/1.372595;
- [31]-Xi Xiang Zhang, Stephen S.-Y. Chui, and Ian D. Williams, *J. Appl. Phys.* 87, 6007 (2000); doi: 10.1063/1.372595;
- [32]-L. P. Battaglia et al., *JChem. Soc. Dalton. Trans.*, 1986, 1653; R. D. Harcourt et al., *J. Am. Chem.*, 1986, 108, 5403
- [33]-Bleaney B & Bowers K O. Anomalous paramagnetism of copper acetate. *ProcRov. Soc. London Ser.4* 214:451
- [34]-Van Niekerk J N & Schoenig FR L. A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate. *Cur (CH₃COO (a.2 H₂O. Acta Crctsfallogr.* 6:227-32. 1953;
- [35]-Kamagai H, Abe H & Shimada 3. Anomalous magnetic resonance absorption of copper acetate at TO kMc/sec. *Pltvs. Ret.* 87:385-7, 1952. (Cited 5 times.)
- [36]-Kokoszka 6 F, Allen H C & Gordon G. Electron parantagnetic resonance spectra of einc.doped copper acetate monohydrate. *J. Chem. Phys.* 42:3693-7. IESS. (Cited 75times.)
- [37]-Pöppl, A., Kunz, S., Himsl, D., Hartmann, M., *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 2678.
- [38]-Zhang, X. X., Chui, S. S.-Y., Williams, I. D., *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 6007.
- [39]-Bleaney, B., Bowers, K. D., *Proc. R. Soc. Lond. A* 1952, 214, 451.
- [40]- MIL-125 and MOE-5 have two unquie pores of similar diameter. In this study, we sampled the largest; however, sampling the smaller pores of these two materials yields the same predicted IPs.
- [41]-KanokwanKongpatpanich, Satoshi Horike,Masayuki Sugimoto, hinji Kitao, Makoto Seto,Susumu Kitagawa, *The Royal Society of Chemistry* 2013.
- [42]-G. R. Desiraju, and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, New York: Oxford University Press Inc., **1999**, pp. 44 — 68]

- [43]-Xi Xiang Zhang, Stephen S.-Y. Chui, and Ian D. Williams, *J. Appl. Phys.* 87, 6007 (2000); doi: 10.1063/1.372595;
- [44]- Ayhan ELMALI *Turk J Phy*, 24 (2000), 667 – 672;
- [45]- Jee, B., Koch, K., Himsl, D., Hartmann, M., Pöpl, A., *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 357;
- [46]- Bencini, A., Gatteschi, D., *Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems*, Springer, Berlin 1990;
- [47]-T. Gennett, D.F. Milner, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2787);
- [48]-M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, E.M. Arce-Estrada, A. Manzo-Robledo, *ECS Transaction* (2010), 29,399;
- [49/7]- Seo Y-K, Hundal G, Jang IT, Hwang YK, Jun C-H, Chang J-S. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;119:331-7];
- [50/7]- U. Mueller, M. Schuber, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater; Chem.* (2006), 166, 26;
- [51/8]- Joanna Kulesza,*^{ab} Bráulio Silva Barros^a, Isadora Maria Vicente da Silva,^a Gilvaldo Gentil da Silva^b and Severino Alves Júnior^b. *CrystEngComm*, 2013, 15, 8881–8882 | 8881.

IV-SÍNTESE SONOELETROQUÍMICA DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA: $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]_n$

IV.1-INTRODUÇÃO:

A sonoquímica (SQ) e a eletroquímica (EQ) são dois métodos de síntese de estrutura de metal-orgânico bastante diferenciado, até mesmo pelas propriedades físicas aplicadas. A primeira com irradiação ultrassônica e a segunda com utilização de um potencial ou corrente. Esta técnica sonoquímica, leva em conta a propagação das ondas de ultrassom através de um fluido, provocando a formação de bolhas de cavitação [1]. O colapso destas bolhas é descrito como uma implosão adiabática de acordo com a teoria de hot-spot e é a origem das condições locais extremas, tais como: alta temperatura (5.000 K) e alta pressão (1.000 atm) [1]. Taxas de resfriamentos obtidos após o colapso são maiores do que 1.010 Ks^{-1} [2,3], o que leva estas condições experimentais para ser classificado como condições extremas ou não clássicas.

Por uma questão de fato, o uso do método sonoquímico promove a nucleação homogênea e reduz consideravelmente o tempo de cristalização [2]. Apesar de todos os métodos acima serem adequados para a preparação da estrutura metal-orgânicos, (MOE), a maioria deles são demorados, exceto para os processos assistidos por micro-ondas, e, portanto, novos métodos devem ser desenvolvidos.

Apesar dos avanços significativos e melhorias nas vias de síntese, a combinação de alto rendimento (Sonoquímica), com produção em grande escala (Eletroquímica) ainda é uma meta a ser alcançada. Por análise de vias existentes, aparece a possibilidade de usar um efeito sinérgico de Sonoeletroquímica e electroquímica, a fim de melhorar a eficiência na formação de MOE. A sonoeletroquímica é uma técnica baseada na combinação de ambos os processos e tem sido amplamente aplicado em eletrodeposição, orgânica e nanopartículas de síntese [12-14]. Esta técnica é simples e fácil de aplicar, uma vez que os seus fundamentos estão bem estabelecidos. No entanto, apesar das vantagens apresentadas, sonoeletrochemistry ainda utiliza equipamento electroquímico refinado, aumentando o seu custo de produção para a produção em grande escala da estrutura metal-orgânica (MOE), bem como profissional especializado.

No entanto, foi utilizado a sonoeletroquímica como rota alternativa de sínteses para obter o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, porém já sido sintetizada pelo método eletroquímica, no

capítulo II anteriormente, visando uma melhor aplicabilidade de modo geral, como rendimento. Portanto, esta é a primeira vez que este método de síntese é usado na produção desse polímero de coordenação em 3D. Nós demonstrar a praticabilidade da utilização de uma célula eletroquímica simples de um compartimento com dois elétrodos, ao passo que a corneta ultra-sônica é utilizada como ânodo durante a síntese da estrutura metal-orgânico. O resultado desta nova configuração mostra que existe um efeito sinérgico semelhante para outras aplicações aumentando o rendimento sonoeletroquímico e reduzindo o tempo de síntese. Em particular, os processos de contribuição da síntese eletroquímica inserido na sonoeletroquímica estão descrito nas equações 01 a 09, no capítulo III.

IV.2-OBJETIVO

Neste capítulo será proposto uma nova rota de síntese de estrutura de metal-orgânica, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, a sonoeletroquímica, tomando como base fundamental uma solução própria, designada 5024 de composição, DMF/ H_2O = 1:1, 0,24M NaNO_3 , e 0,48mM BTC, síntese esta, visando um baixo custo, alto rendimento, tempos de sínteses curtos, e produção em larga escala, o que torna esta rede de coordenação ainda mais atraente para aplicação industrial [4]. Estudar o comportamento eletroquímico do material sintetizado e os efeitos dos métodos através de técnica como a voltametria cíclica (VC).

IV.3- PARTE EXPERIMENTAL

Toda a química, reagentes, eletrodo, e procedimento experimental, foram descritos na síntese eletroquímica (EQ) de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, utilizando uma solução própria compostas pelas seguintes substâncias com suas respectivas concentrações fixas: NaNO_3 , 0,24 M, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico 48,0 mM, e uma razão em volume variado entre DMF/ H_2O , na seguinte proporção (5:5), ou (1:1), designadas, também como, 5024, quando em sistema eletroquímico, por apresentar o eletrólito NaNO_3 , 0,24 M, e percentual de DMF de 50 %, por isto, 5024. Ver capítulo II, na seção parte experimental.

O novo método sonoeletroquímico para a síntese de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ foi realizada com uma fonte DC POWER SUPPLY; modelo FA-3005 (model FA-3005-INTRUSTHERM), e por uma frequência de ultrassom gerada pelo equipamento da Sonics Vibra≈Cell™, ver esquema na Figura 1, em temperatura ambiente com aplicação de um passo de potencial. Um precipitado azul foi produzido. Após a filtração do precipitado, lavagem e secagem a 100 °C, o material coletado foi levado à secura a uma temperatura entre 120 °C.

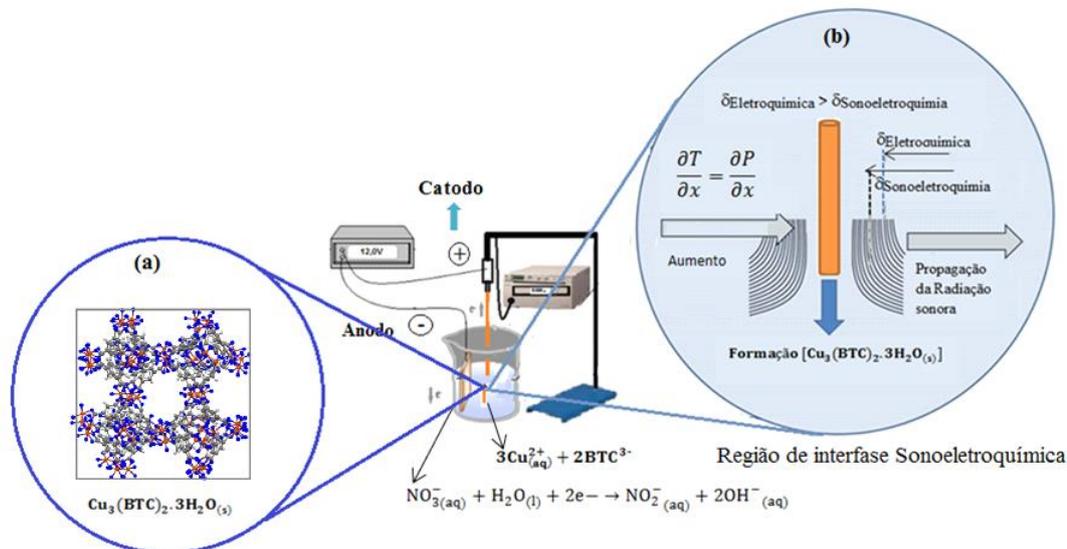


Figura 1: Ilustra (a) a dissolução anódica de cobre, em (b): irradiação ultrassônica como contribuição da síntese de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Assim como comparação entre os componentes da camada de difusão () eletroquímico ou sonoeletroquímico usado na íntefase. Também é esquematizado o aumento do gradiente de temperatura (T) e pressão (P) com a distância x de propagação da radiação sonora.

IV.4- CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

As caracterizações desse material foram obtidas com PDRX, FT-IV, TGA, MEV, descrita no capítulo III, seção III.1.3, enquanto o BET, Volume de poros e área de superfície medidas foram realizadas em um aparelho mais rápido possível Micromeritics de 2010. Cerca de 50 mg de cada amostra foi seca numa estufa a 90°C durante 16 h, antes de serem introduzidas numa célula de quartzo e ligado ao aparelho de fisiossorção. A amostra foi seca sobvácuo a 100°C, durante 2 h. O volume e a área de superfície BET de poro N₂ foram obtidos por fisiossorção em -195,75°C.

IV.5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todo o processo (EQ) utilizado para a (SEq) do material $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ mostrado no esquema da Figura 1, que teve como resultado obtido um sólido azul, surgiu a partir da caracterização do sistema eletroquímico por voltametria cíclica numa solução cuja razão entre DMF/ H_2O , foi 1:1. O resultado dessa técnica se encontra na Figura 4 do capítulo III.

Na síntese (SEq) de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]_n$, fusão de dois métodos a sonoquímica (SQ) e eletroquímica (EQ), numa célula de um compartimento, figura 01, através de uma fonte (potenciostático/galvanostática) POWER DCPOWER FA-3005, com uma solução cuja razão de DMF/ H_2O foi de 1:1, designada 5024, e como resposta foi obtido uma corrente com o tempo, cronoamperometria, conforme a Figura 2.

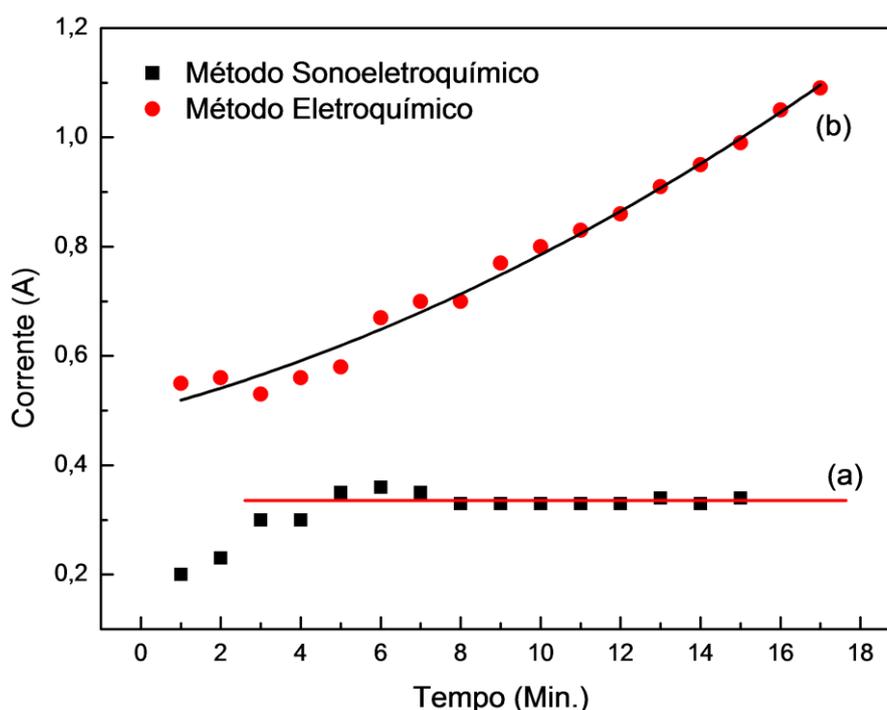
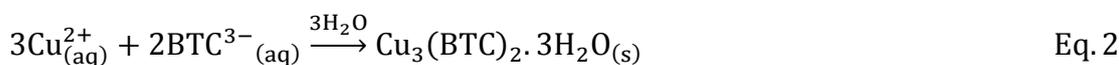


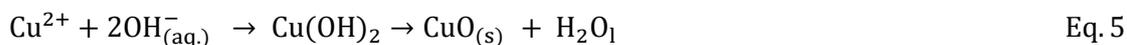
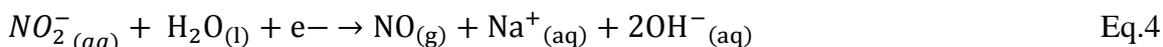
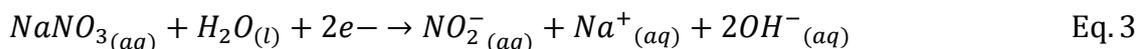
Figura 2: Efeito de métodos apresentando uma curva de um modelo matemático polinomial para o método (EQ) (●), e (SEq) (■) um comportamento linear restrito entre 8,0 min. e 12 min., para a síntese de Cu(BTC)-MOE na solução 5024, mostrando que o sistema não é comportado.

A Figura 2 é constituída pelo comportamento de dois métodos o (SEQ) e o (EQ) na síntese de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, cada um com sua contribuição. Tomando como base a Figura 2b, método (EQ), percebe-se um sistema comportado com um modelo polinomial ($I(A) = 0,0009t^2 + 0,0195t + 0,4987$, $R^2 = 0,9872$), cuja contribuição eletroquímica pode ser representada pelas equações de 01 a 05, nos dois processos anódicos e catódicos, quando aplicado um passo de potencial de 12 V, esta equações foram descrita na síntese eletroquímica (EQ), capítulo III, seção III. 2.3.

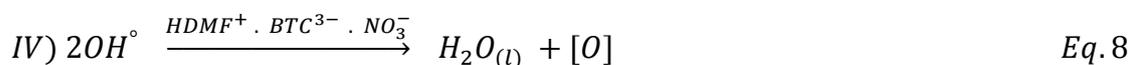
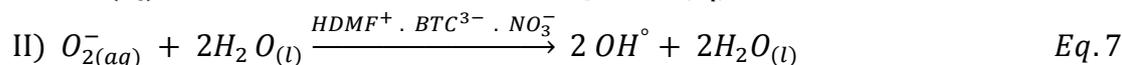
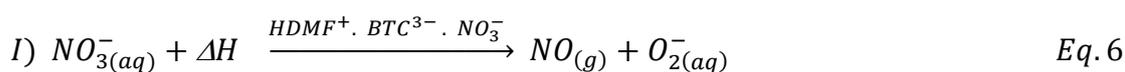
Processo anódico:

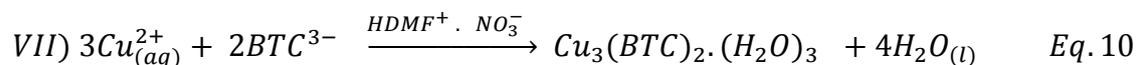
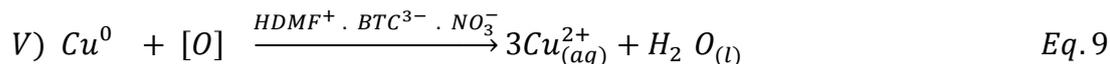


Processo catódico:



Na Figura 2a o sistema não é comportado, era de se esperar pela fusão dos dois métodos. O método sonoquímica (SQ) contribui com a radiação ultrassônica, Figura 1, com aplicação de uma frequência de 20 kHz, e amplitude de 60 %. Além dessa onda de choque produzida no sistema dual sonoeletroquímico, com aumento da cinética da reação pela temperatura e pressão, existe também a formação de radicais livres produzidos através da auto-oxirredução do nitrato, NO_3^- , pelo calor (H) liberado no colapso da cavitação, de acordo com as equações 06 a 10:





Este processo sonoeletroquímica apresentou um rendimento de 92 %, esse alto rendimento obtido na síntese de sonoeletroquímica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2](\text{H}_2\text{O})_3$ estão associados à cavitação fenômeno acústico (bolhas transientes a alta pressão e temperatura) e que tem uma forte influência sobre o processo de difusão das espécies para a superfície do eletrodo (espessura da camada de difusão mostrado na Figura 1). Uma vez que o sistema dual se comporta como um eletrodo hidrodinâmico, a espessura da camada dupla difusa diminui e permite a chegada muito rápida da espécie eletroativa na superfície do eletrodo [15,16]. A cavitação acústica na região de interface da eletroquímica (eletrodo / solução) é mais fácil para dentro da solução, devido às irregularidades da superfície (rugosidade, craqueamento) e os resultados são superiores aos processos separados [17]. Por um lado o melhor rendimento apresentado pela via sonoelectrochemical e o tempo de síntese (92 %, 15 min) são comparáveis às rotas mecanoquímica (97 %, 20 min) e de microonda (96 %, 30 min) [18]. Por outro lado, síntese sonoeletroquímica mostra rendimentos semelhantes e tempo de síntese reduzido quando comparado com a síntese amplamente aplicado a solvotermal (94 %, 24 h) [18].

IV.5.1-DIFRAÇÃO DE RAIOS X PADRÃO EM PÓ

As análises de difração de raios X em pó, (PXRD), foram realizadas para se investigar a estrutura cristalina dos produtos sintetizados pelo método sonoeletrochemical, e comparada com o eletroquímico (inserido) a Figura 3. Elas mostraram que as DRXP em pó dos materiais da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, sintetizadas no sistema 5024, apresentaram as mesmas estruturas quando comparado ao calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1 (MOE-199), [19], como uma estrutura cúbica de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ com grupo espacial: Fm-3m e $a = 26,36 \text{ \AA}$ (CCDC CIF 64.257; le 827.934). Nenhum pico de qualquer outra fase cristalina foi identificada nos padrões de difração das amostras preparadas, $\text{Cu-MOE}_{(\text{SEQ})}$, $\text{Cu-MOE}_{(\text{EQ})}$, no entanto o $\text{Cu}(\text{DMF})\text{-MOE}_{(\text{EQ})}$ apresenta fase secundária correspondendo ao óxido de cobre (II) (CuO), isso caracteriza um efeito de método.

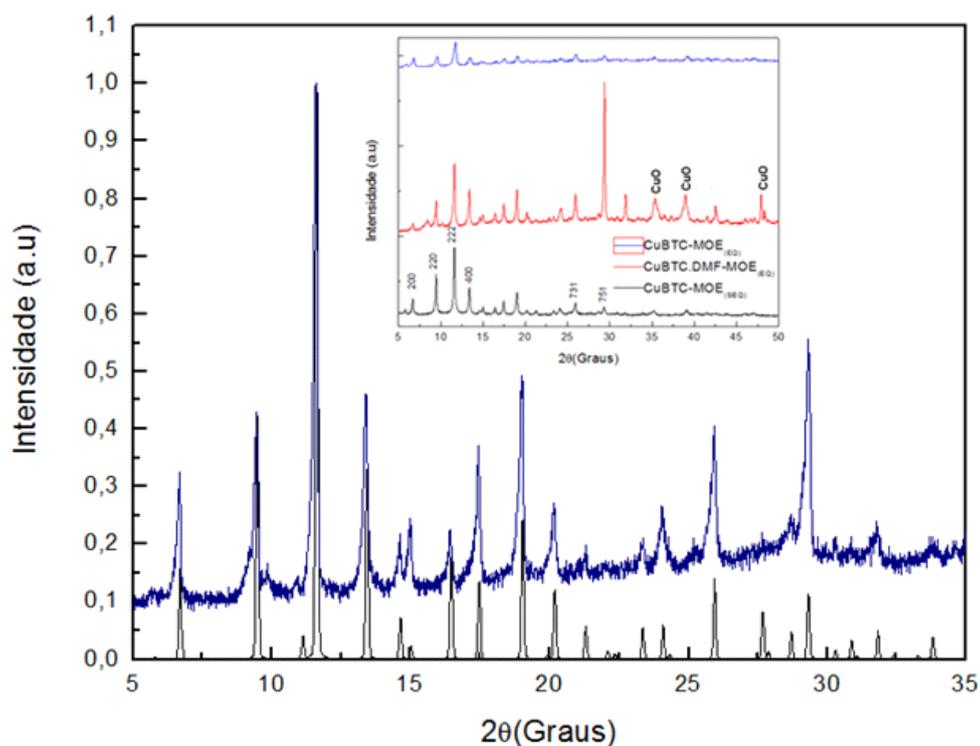


Figure 3. DRXP para o método, sonoeletroquímica, e o calculado. A inserção mostra uma comparação dos métodos $\text{CuBTC}_{(\text{SEQ})}$, $\text{CuBTC}_{(\text{EQ})}$, e $\text{CuBTC.DMF}_{(\text{EQ})}$ em temperatura ambiente e moderado (50°C), respectivamente, para a estrutura de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [20].

IV.5.2-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV

As imagens do MEV revelaram o efeito de método de síntese, do tamanho da partícula, e as características morfológicas dos pós-preparados de acordo com a síntese sonoeletroquímica, Figura 4a, e eletroquímica, Figura 4b. Enquanto o pó preparado pelo método sonoeletroquímica mostra pequeno tamanho das partículas (< 500 nm) com uma mistura de forma octaédrica e aproximadamente esférica, Figura 3a, o pó preparado por um método não convencional, o eletroquímico, apresentou os microcristais com tamanho de cerca de 2-10 μm e um hábito típico octaédrico. Além disso, o tamanho médio do cristalito foi calculado com base no alargamento dos picos de difração em $6,70^\circ$ (200), $9,48^\circ$ (220), $11,62^\circ$ (222) e $13,42^\circ$ (400), utilizando a equação de Scherrer. [21]

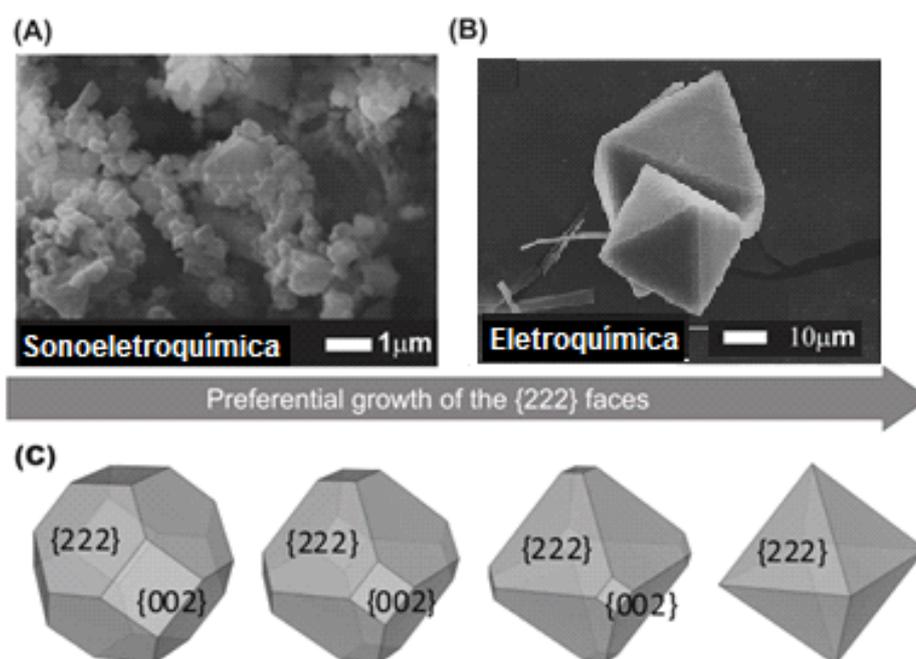


Figure 04. Imagens do MEV da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ obtido pelo sistemas sonoeletroquímico em (A) and eletroquímico em (B), e o crescimento do cristal em (C) está de acordo com a simulação para o modelo BFDH, [21].

A morfologia e crescimento hipotético do cristal da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, foram simulados utilizando a morfologia do cristal do construtor WinXMorph [14]. A previsão morfológica foi feito com base no modelo BFDH (Bravais-Friedel, Donney-Harker). Os

resultados sugerem um hábito cubo-octaédrico definida por faces (222) e (200), que corresponde aos respectivos planos cristalinos da estrutura cúbica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Este hábito pode ser facilmente confundido, devido ao tamanho dos cristais nano, com uma forma esférica, como observado na parte da Figura 4a. Através da extrapolação do crescimento dos planos (222), o hábito cubo-octaédrico transforma em octaédrico, Figura 4c, bem como observado na amostra preparada pelo método solvotermal, Figura 4b. Sugere-se que durante a síntese sonoeletróquímica o crescimento dos cristais nos planos (222) é de algum modo limitado pelas ondas de ultrassom.

Também foram realizadas outras caracterizações estruturais da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Pesquisa na literatura descreve o resultado obtido pelas isotermas de adsorção de N_2 pela $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ numa combinação de duas isotérmicas tipo I e tipo IV, segundo a classificação IUPAC [22]. Há também ciclo de histerese sobre dessorção do gás a partir dos poros que podem ser classificados como uma mistura de Tipo H3 e H4, que é um indicativo de ambas as partículas de agregado e microporosidade [22]. A parte inicial das isotermas de sorção da amostra SEq92 está relacionada à isotérmica de adsorção de Tipo I, indicando enchimento do micropore em baixas pressões. As pressões elevadas ($P / P_0 > 0,9$), a forma das curvas sugere uma isotérmica de Tipo IV, que podem ser relacionadas com mesoporos ou grandes poros devido a vazios intragregado. Isotérmias semelhantes foram obtidos por Kim et al. que preparou CuBTC utilizando uma síntese de alta velocidade por um sistema de fluxo contínuo solvotermal assistida por micro-reactor [16]. Cálculo da área superficial e volume de poro a partir da isotérmicas de adsorção de N_2 da amostra SEq92 deu 644,4 e 721,7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de BET e as áreas de superfície de Langmuir, respectivamente, e volume de poros total de ponto único = 0,278 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, conforme Figura 5. Os resultados obtidos para a amostra SEq92 são semelhantes aos obtidos por Chui et., [24].

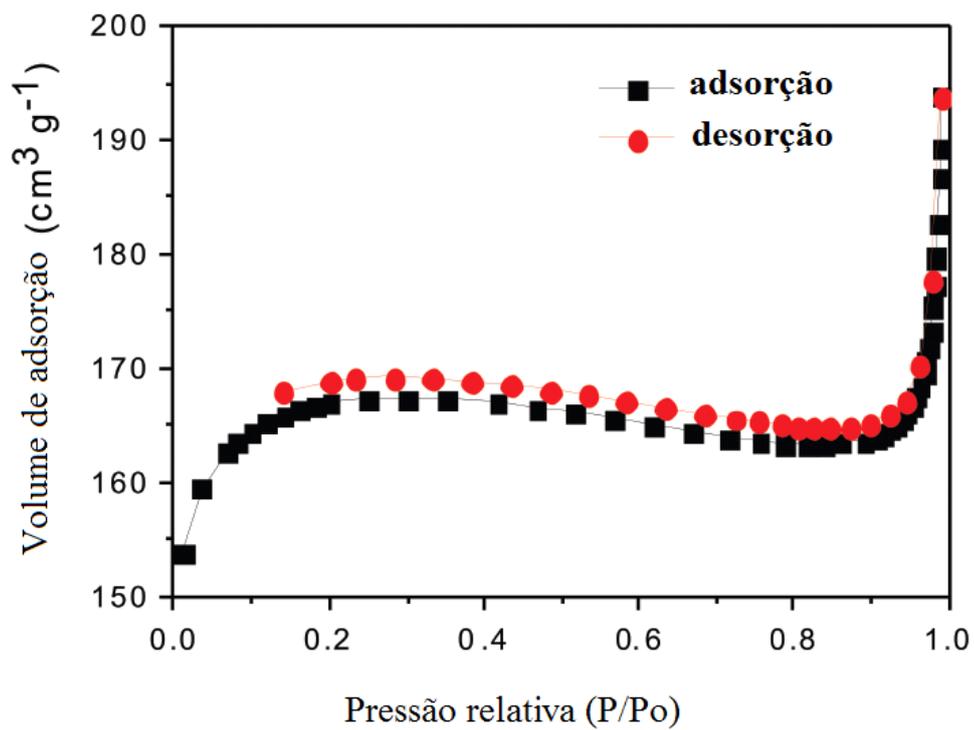


Figura 5: Medida de N_2 adsorção/desorção.

IV.5.3-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

O resultado do espectro de absorção da Cu-MOE_(SEq), pelo método sonoeletróquímico (SEq), apresenta-se na Figura 6 em comparação ao seu ligante H₃BTC, e derivados como: o sal, K₃BTC (convencional), e de seus polímeros de coordenação a Cu-MOE_(EQ), a Cu(DMF)-MOE_(EQ), pelo método eletroquímico.

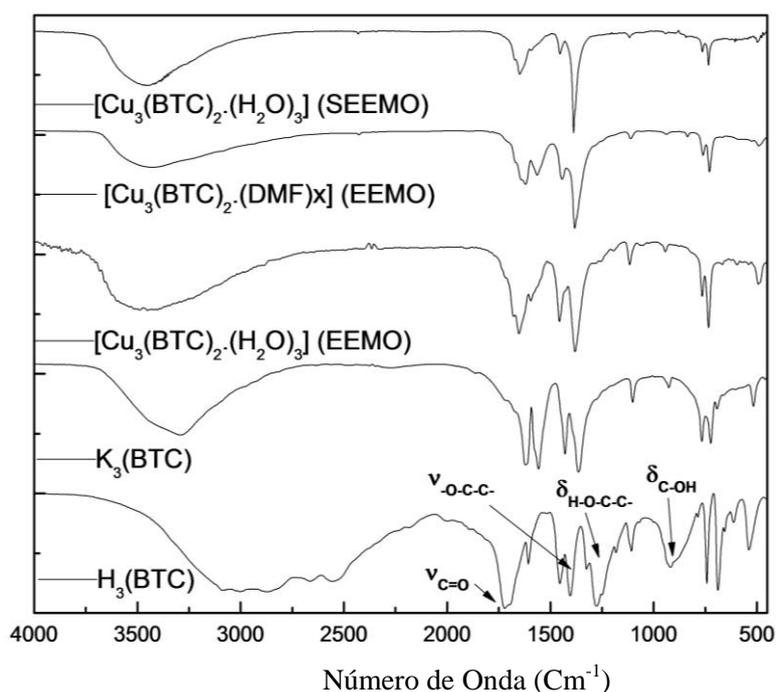


Figura 6: Espectros de absorção de IV do ligante H₃BTC, e derivados como: o sal, K₃BTC, Cu-MOE(EQ), a Cu(DMF)-MOE(EQ), e Cu-MOE(SEq).

Seus modos vibracionais, (SEq), evidencia um comportamento de ponte quase isobidentate, sim-sim, da porção funcional (COO), onde os modos de IV são observados em: 1.385 e 1.645 cm⁻¹ e são característicos de tal modo de coordenação. Não foi observado bandas de NC, e N-CHO, correspondendo ao DMF com frequência vibracional em 1.044 e 875 cm⁻¹ como também a forte intensidade da banda da carbonila (C = O) próximo a 1.700 cm⁻¹, o que mostra a ausência do DMF coordenado ao íon cobre II no material sintetizado [25]. A banda de OH nas MOE sintetizadas por método sonoeletróquímico apareceu alargado, que é característica de ligações OH presentes nas moléculas de água ou etanol.

IV.5.4- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-(TGA)

A estabilidade térmica foi estudada utilizando TGA. A perda de massa contínua com aproximadamente 18% é observada até 100 °C, devido à perda de água de hidratação. O próximo passo corresponde à água de coordenação, que é perdido próximo a 200 °C. Finalmente observou-se a decomposição do ligante orgânico a cerca de 300 °C. Peso permanece, e esse material residual pode corresponder à formação de óxidos de cobre, CuO, cobre metálico, Cu⁰, ou de carbono residual, ver Figura 7.

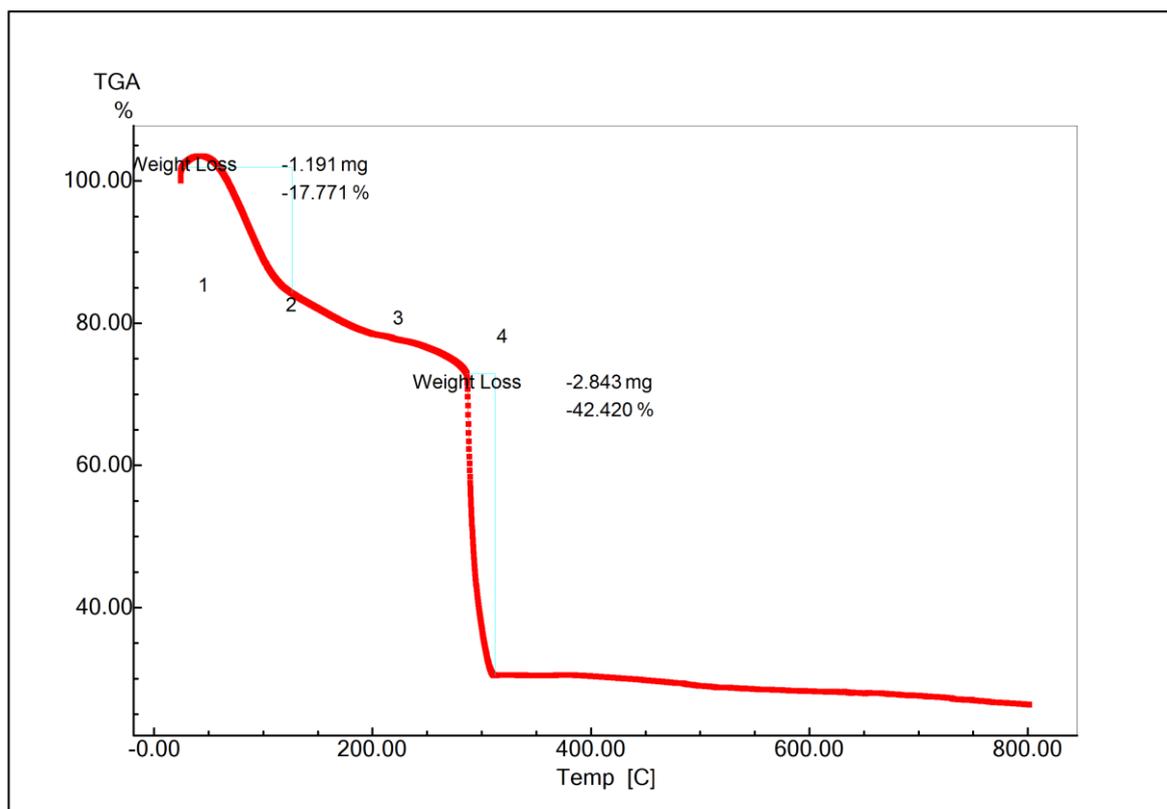


Figura 7a: A análise termogravimétrica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, (SEQMOE), no sistema de síntese sonoeletrólítica numa solução padrão 5024. As perdas de massas em mg correspondem ao seu percentual.

IV.5.5- EFEITO DE MÉTODO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-(TGA).

A análise de TGA mostra o impacto que os métodos de sínteses de Cu-MOE causam na Figura 7b. Observando o teor de cobre ou óxido de cobre (II) nas amostras, segue a ordem: () Cu-MOE(SEq) < () Cu-MOE (EQ) < () Cu(DMF)-MOE (EQ).

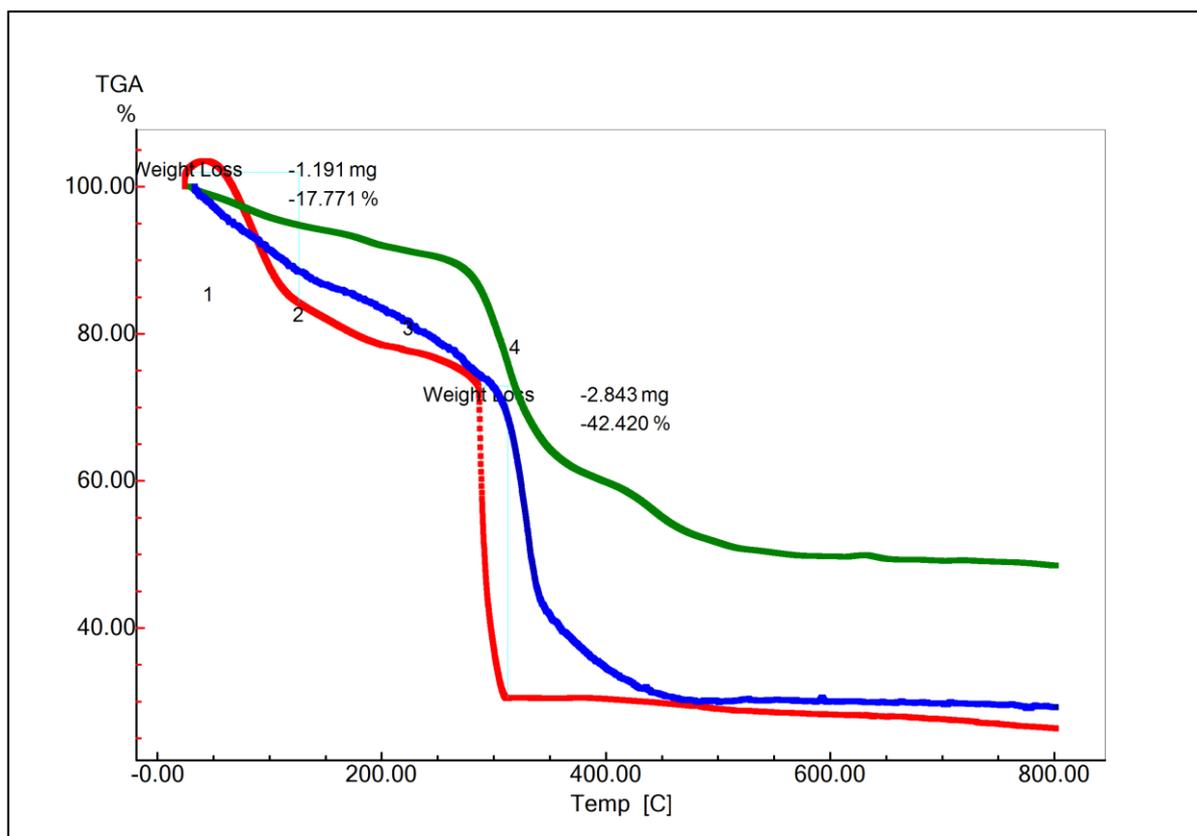


Figura 7b: O efeito de métodos de sínteses por análise termogravimétrica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, para os métodos (SEq), (EQ) em temperatura ambiente e moderado (50°C), no sistema 5024.

Na Figura 7b mostra o efeito dos métodos de sínteses para $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ e derivado por análise termogravimétrica (TGA). Os métodos foram, em ordem de baixo para cima, sonoeletrólítico (SEq), e eletrolítico (EQ) em temperatura ambiente em 50°C . As diferenças no patamar dos resíduos produzidos na TGA tratam da formação de óxido de cobre II durante a síntese e/ou decomposição do polímero de coordenação.

IV.5.6-EFEITO DE MÉTODOS DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Para a análise do comportamento eletroquímico da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, pelo método (SEq), foi empregada a voltametria cíclica, VC, que apresentou as propriedades eletroquímicas, mostradas na Figura 8, que consistem de picos de potenciais anódicos, E_{pa} 's, durante a oxidação eletroquímica do cobre metálico, reduzido na superfície do eletrodo de platina. Em direção a potencial mais negativo, novos picos de potenciais catódicos, E_{pc} 's, todos eles mostrados na Tabela 01, em relação ao eletrodo de referência: $[\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}})]$, mostrando que o processo está relacionado com a redução do íon cobre (II). Os demais potenciais já foram descritos anteriormente.

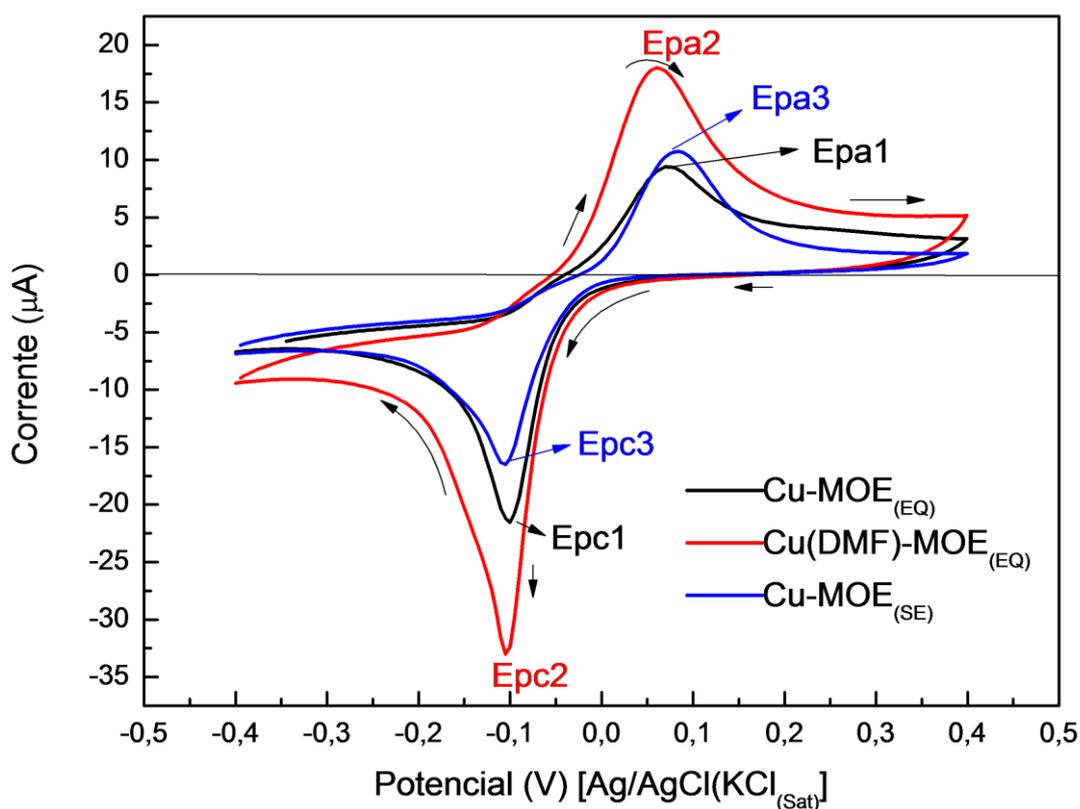


Figura 8: Voltamograma cíclico de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{-MOE}_{(\text{SEq})} / \text{Pt}$ em 0,1 M de fosfato tampão (pH = 7,0) com taxa de varredura igual a $50,0 \text{ mVs}^{-1}$ em comparação a $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{-MOE}_{(\text{EQ})}$ e $\text{Cu}(\text{DMF})\text{-MOE}_{(\text{EQ})}$, registrado no terceiro cíclico.

A Figura 8 mostra também as perceptíveis contribuições faradáicas envolvidas pelo processo redox, I_{pa} 's e I_{pc} 's, sobre no eletrodo químico modificado de platina (EQM) que correspondem a E_{pa} 's e E_{pc} 's, respectivamente, ver Tabela 1.

Portanto, comparando as propriedades eletroquímicas como potencial de pico catódico, E_{pc} , (redução) nos três compostos em relação ao método: Cu-MOE_(EQ), Cu(DMF)-MOE_(EQ), e Cu-MOE_(SEQ), é notório o efeito de métodos de sínteses. Verificou-se que a redução do íon cobre II, ocorre em suas redes de coordenação, isto está coerente com os valores da Tabela 1, onde a janela de potencial entre E_{pc} e E_{pa} , E_p não varia, o que explica ser o mesmo método. No entanto, os potenciais de picos anódico (oxidação) em ambos existem deslocamentos devido à presença da complexação de solvente, (etanol, água, e DMF), por ventura nos poros na rede de coordenação ou nos terminais da rede [47].

Tabela 1: Comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos Cu-MOE_(SEQ), Cu-MOE_(SEQ) Cu(DMF)-MOE_(EQ).

Compostos	Cu-MOE_(EQ),	Cu(DMF)- MOE_(EQ)	Cu-MOE_(LAL)
E_{pa} (V)	0,07	0,06	0,09
E_{pc} (V)	-0,10	-0,11	-0,10
E=E_{pc}-E_{pa}	-0,17	-0,17	-0,19
I_{pa} (A)	9,41	18,00	21,40
I_{pc} (A)	-21,56	-33,00	-61,33

Outro parâmetro é a contribuição faradáica, I_p , nos dois compostos (3) e (4). As correntes de picos, tanto anódicas, I_{pa} 's, quanto catódica, I_{pc} 's, apresentam valores bastante diferentes. Este fenômeno pode ser atribuído à quantidade de cobre na MOE [26]. No entanto, é descrito que a quantidade de cobre presente em um material poroso não altera o potencial quando ocorre o processo redox do cobre [27].

IV.6- CONCLUSÃO

Foram preparadas de um modo muito fácil e eficiente o protótipo $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, usando estratégia sonoelectrochemical. O material em pó foi bem caracterizado por meio de técnicas convencionais e a reação fornecida rendimentos elevados. A configuração de dois eletrodos fez a sonoelectroquímica usar de forma simples e de fácil aplicação para produção em larga escala do MOE. Síntese de outros MOE por via electroquímica sugere que o método de sonoelectroquímica pode ser generalizado a outros MOE, uma vez que o potencial eléctrico está disponível para oxidar o metal utilizado.

IV.7-REFERÊNCIA

- [1]-Peters D. Ultrasound in materials chemistry. *J Mater Chem.* 1996;6:1605-18;
- [2]-Suslick KS, Choe S-B, Cichowlas AA, Grinstaff MW. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature.* 1991;353:414-6;
- [3]-Grinstaff MW, Cichowlas AA, Choe SB, Suslick KS. Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis. *Ultrasonics.* 1992;30:168-72;
- [4]-A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Mueller, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1284;
- [5]-X. Chen, B. Zhao, W. Shi, J. Xia, P. Cheng, D. Liao, S. Yan and Z. Jiang, *Chem. Mat.* 17 (2005) 2866;
- [6]- O. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401;
- [7]-E. R. Parnham and R. E. Morris, *Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 1005;
- [8]-A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. James, *Crystengcomm* 8 (2006) 211;
- [9]-W.-J. Son, J. Kim, J. Kim and W.-S. Ahn, *Chem. Commun.* 47 (2008) 6336;
- [10]-D. Braga, M. Curzi, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini and F. Grepioni, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 45 (2006) 142;
- [11]-A. M. Joaristi, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn and J. Gascon, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3489;
- [12]-A. Durant, J. Delplancke, V. Libert and J. Reisse, *Eur. J. Org. Chem.* 11 (1999) 2845;
- [13]-A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 47;
- [14]-I. Haas and A. Gedanken, *Chem. Commun.* 15 (2008) 1795;
- [15]-E. Cooper and L. Coury, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1994;
- [16]-F. Marken, R. Akkermans and R. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 15;
- [17]-R. Chow, R. Blindt, R. Chivers and M. Povey, *Ultrasonics* 41 (2003) 595;
- [18]-M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010) 121;
- [19]- [15]Kanokwankongpatpanich, Satoshi Horike, Masayuki Sugimoto, hinji Kitao, Makoto Seto, Susumu Kitagawa, *The Royal Society of Chemistry* 2013;
- [20]-M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst and A. Wagener, *Langmuir* 24 (2008) 8634;
- [21]- (a) W. Kaminsky, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 382;
(b) P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98;
- [22] K. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 54 (1982) 2201;

- [23] K.-J. Kim, Y. J. Li, P. B. Kreider, C.-H. Chang, N. Wannemacher, P. K. Thallapally and H.-G. Ahn, *Chem. Commun.* 49 (2013) 11518;
- [24] S. Chui, S. Lo, J. Charmant, A. Orpen and I. Williams, *Science*, 1999 283, 1148–1150;
- [25] Y.-K. Seo, G. Hundal, I. T. Jang, Y. K. Hwang, C.-H. Jun and J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mat.* 119 (2009) 331;
- [26]- M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, E.M. Arce-Estrada, A. Manzo-Robledo, *ECS Transaction* 29 (2010) 399;
- [27]-T. Gennett, D.F. Milner, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2787.

V-ABLAÇÃO POR LASER: UMA TÉCNICA SIMPLES PARA A PREPARAÇÃO DE ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA.

V.1-INTRODUÇÃO

Pela primeira vez será discutido neste capítulo um novo método de síntese da estrutura de Metal-Orgânica, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, a ablação a laser, tomando como base fundamental uma solução própria 5048 ($\text{DMF}/\text{H}_2\text{O} = 1:1$; $0,48\text{M NaNO}_3$; e $0,48\text{ mM, BTC}$). Esta síntese tem como meta fundamental ser realizada com baixo custo, alto rendimento, os tempos de sínteses relativamente curtos em relação a outros métodos convencionais citadas no capítulo I, e a produção em larga escala, o que possibilitará maiores interesses de investimentos de uma ampla aplicação industrial, [1]. Vários outros métodos de sínteses foram desenvolvidas durante as últimas décadas, a qual tem sido discutida no capítulo I, (2,3-8).

Neste trabalho já é de conhecimento que a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ pertencem a uma classe de materiais poliméricos compostos por estruturas de rede de coordenação tridimensional, (3D), que consistem de um centro metálico conectado a um tipo de ligante orgânico em ponte do tipo bidentada, sim, sim. Os métodos de sínteses, propriedades, e aplicabilidades, dessa rede de coordenação, já fora vista nos capítulos anteriores. No entanto, as características mais importantes desse polímero de coordenação são os três poros formados com diâmetro de 5, 7, e 8 Å, e a alta área superficial, estas propriedades fazem com que a CuBTC se torne tão diferenciada, [2-12].

Por outro lado, outra técnica de síntese não convencional e menos utilizada para a preparação da amostra é ablação a laser em meio líquido (LAL). Esta técnica tem sido extensivamente utilizada nas últimas duas décadas, no início, para preparar solução coloidal de nanopartículas, e subsequentemente, tal como, uma técnica de síntese de materiais que é capaz de preparar materiais nanoestruturados rapidamente de várias composto, morfologias e fases [13,14]. A razão para utilizar a LAL hoje em dia é que ela é quimicamente limpa, sendo uma via de síntese de um só recipiente, o qual é capaz de preparar uma variedade de novas nanoestruturas funcionalizadas, cujo produto final é geralmente obtido com um rendimento sem rejeitos e não há necessidade para purificação adicional. Também é uma técnica experimental de baixo custo, que apresenta alguns parâmetros controlados e proporciona condições confinadas extremas de alta temperatura e

pressão que favorecem a formação de fases metaestáveis. Embora, esta técnica tenha se mostrada uma excelente rota para a preparação da amostra, infelizmente, esta metodologia tem sido utilizada principalmente para obtenção do óxido de metal, colóides metais, semicondutores, e nitritos, [15-21].

A ablação se fundamenta numa aplicação de um laser sobre uma superfície de um alvo sólido ou em pó disperso num meio líquido havendo ejeção de uma pluma de plasma contendo espécies atômicas neutras, ionizadas de líquidos e sólidos ablacionados [22]. Dentro da pluma de plasma aquecida pelo feixe de laser e confinado pelo meio líquido, medições de pressão e de temperatura pode atingir valores cerca de 10^6 Pa e 10^3 K, [23-24]. Esta condição crítica, somada ao rápido resfriamento causado pelo ambiente líquido, favorece a ocorrência de processos químicos em condições de não equilíbrio e a formação de materiais com configurações metastáveis [25-26].

V.2-OBJETIVOS

A fim de ampliar a capacidade de síntese pela técnica LAL e apresentar uma alternativa de preparação de metal-orgânico estruturados (MOE's) com consumo de menos tempos, este capítulo propõe o uso de LAL para a preparação das micro-estruturas e estruturas metal-orgânicos, (MOE), altamente cristalinos da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, e utilização futura como aplicação em sensor eletroquímico a gás. Para o melhor de nosso conhecimento, este é o primeiro relato da técnica aplicada LAL na síntese de estrutura de metal-orgânico (do inglês: Metal-Organic Framework). Estudar o comportamento eletroquímico do material sintetizado e os efeitos dos métodos de sínteses através de técnica como a voltametria cíclica (VC).

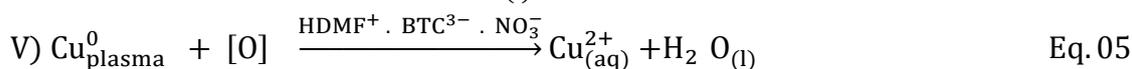
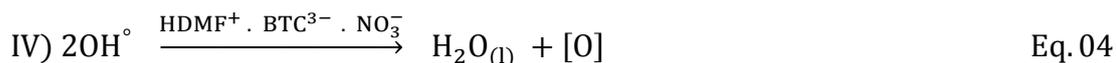
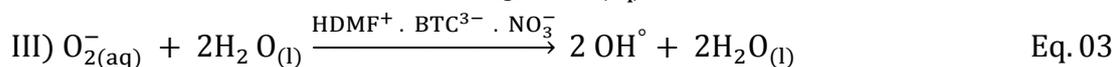
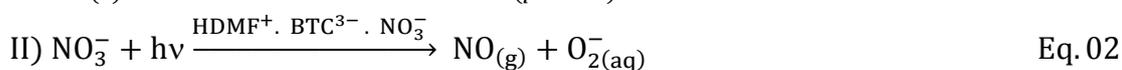
V.3-PARTE EXPERIMENTAL

A montagem experimental utilizada para sintetizar os cristalitos da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, consiste no uso de cobre, (Cu), em pó metálico, (99,5%,) como um material de alvo dispersas em um bequer, a qual é preenchido com 10 mL de uma solução 5048 consistindo de: DMF/H₂O = 1:1, 0,48 M NaNO₃, e 0,48 mM BTC, derivada da 5024. O alvo foi irradiado durante 60 minutos sob um agitador magnético com o second harmonic of a pulsed Nd: YAG laser (Quantel, model Brilliant B), operando a 10 Hz com 5 ns de largura de pulso, que foi focada no alvo com um tamanho de ponto de cerca de 1 mm de diâmetro utilizando uma lente com uma distância focal de 50 mm.

Finalmente, o produto foi centrifugado e recolhido para a caracterização da amostra. A morfologia da amostra foi analisada por microscopia de varrimento eletrônica usando um microscópio modelo Shimadzu SS-50 e um modelo de microscópio Jeol JSM-5900 e a amostra foi previamente metalizada por deposição com ouro, (Au), de 10 nm de película fina, com um SC-701 Quick Coater form Sanyu Electron. A estrutura cristalina e a análise de infravermelho foram obtidas usando um Siemens X-ray diffraction analyse model D5000 with Cu K α radiation and a Bruker FTIR spectroscope model IFS 66, respectivamente.

V.4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todo o processo envolvido na síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ pelo método de ablação a laser em líquido, (LAL), onde o líquido utilizado foi uma solução padrão 5048, com uma suspensão de pó de cobre, como material alvo, representado por uma sequência de equação de 1 a 06 pode ser explicada como uma combinação de dois processos simultaneamente: A ablação a laser ejeta metal de sua superfície produzindo uma pluma de plasma contendo: Cu^0 , e íons, Cu^{1+} e Cu^{2+} como são mostrados na equação I, e ao mesmo tempo a decomposição fotoquímica dos íons de nitrato, (NO_3^-). Como se sabe, (NO_3^-) tem sido extensivamente utilizado como um agente oxidante para o tratamento de contaminantes orgânicos em água e como um iniciador de reação de polimerização [27-28]. O mecanismo proposto a decomposição de (NO_3^-) pela luz do laser que produz radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que acabam por ser agentes oxidantes. Uma vez produzido, o radical hidroxilo $\text{OH}\bullet$ oxidar o Cu^0 ou Cu^{1+} produtoras de Cu^{2+} , que reage com o ácido 1,3,5, benzenotricarboxílico produzindo o composto de coordenação a $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [27-28]. Os resultados das caracterizações estão nas Figuras 1, 02, e 03.



A mesma experiência foi repetida na presença de um solvente captador de radicais, tal como sulfóxido de dimetilo (DMSO), [29-30], a fim de provar a veracidade desta hipótese. Se a proposta for correta, o radical hidroxilo produzido pela ablação a laser vai ser eliminado pela molécula de DMSO e a reação não se realiza. Após o mesmo tempo de ablação do precipitado de cobre alvo não foi sintetizado, levando claramente o mecanismo de síntese é muito plausível para explicar esta síntese.

V.4.1-DIFRAÇÃO PADRÃO DE RAIÓ-X EM PÓ

A Figura 1a mostra os padrões de XRD dos produtos resultantes obtidos pela técnica de ablação por laser. Os picos de difração podem ser facilmente indexados para cristalina a estrutura da HKUST-1 [31], e não há outra fase que pode ser detectada nestes padrões de DRX. Este resultado sugere que as amostras sintetizadas utilizando o método de ablação por laser e HKUST-1, são isoestruturais, o que é consistente com os resultados calculados CIF e os espectros de IV obtidos mostrados na Figura 2.

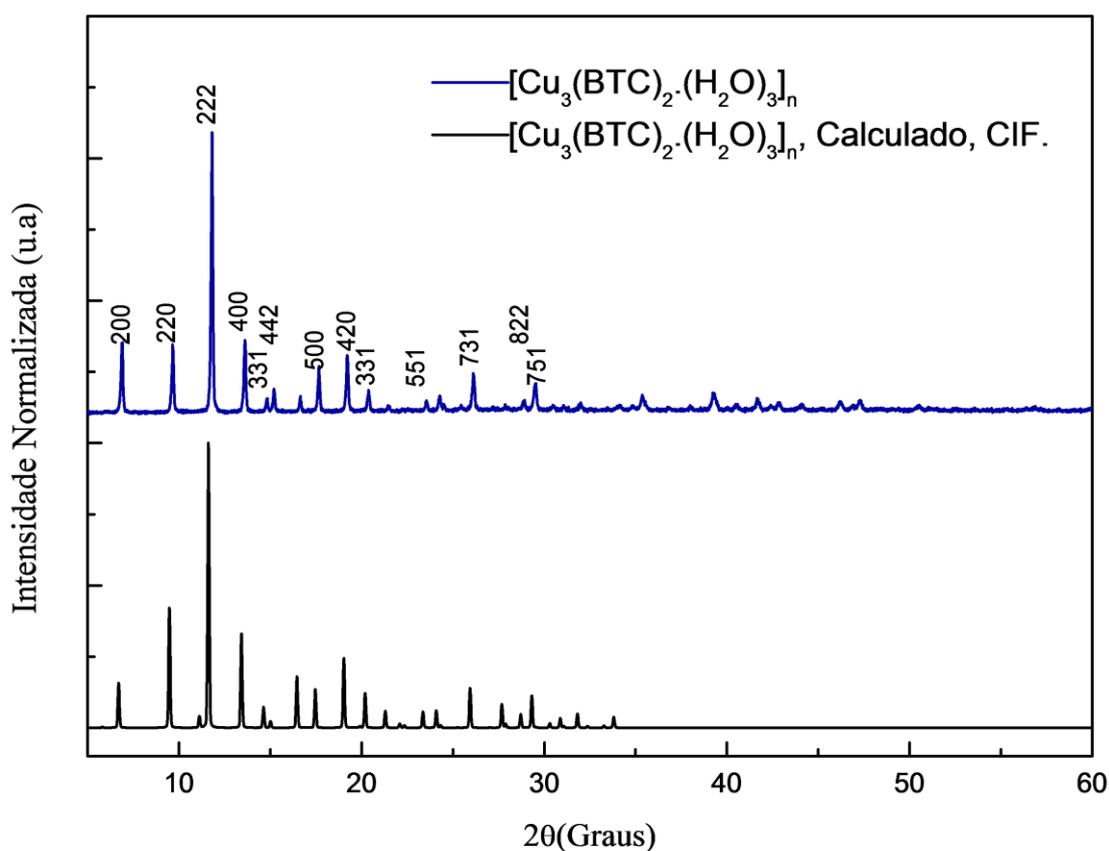


Figura 1a. O experimental padrão de difração de raios-X em pó mostram as isoestruturas relacionado entre a CuBTC-MOE: (a) HKUST-1, calculado com base na ficha CIF. Os números acima dos picos correspondem aos índices de Miller determinado por comparação de HKUST-1, (MOE-199) [31], (b) CuBTC-MOE sintetizada a 25°C.

Na Figura 1b mostra os efeitos de métodos de sínteses de Cu-MOE. Os efeitos estão evidenciados pelos picos que correspondem aos índices de Miller. O índice (111) para as sínteses de Cu-MOE_(EQ) e Cu-MOE_(SEQ) é devido ao alto aquecimento, o (751) pela substituição de H₂O pelo DMF em Cu(DMF)-MOE_(EQ) e os alfas mostrando a presença de óxido de cobre II na rede de coordenação da Cu(DMF)-MOE_(EQ).

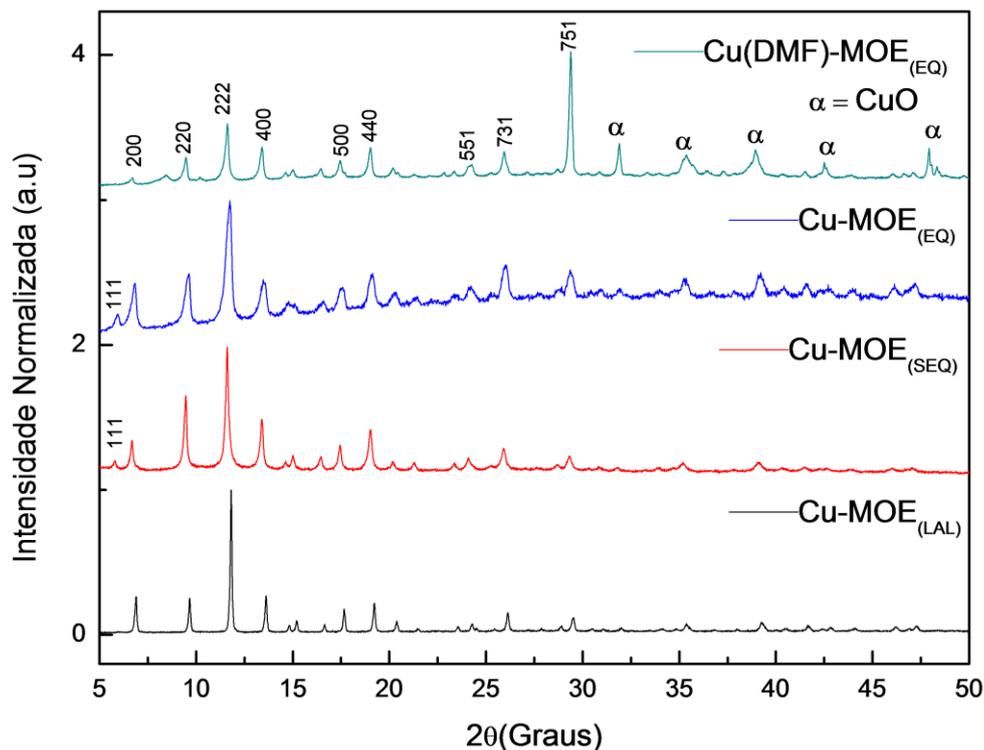


Figura 1b. Mostra os efeitos de métodos em cada síntese de Cu-MOE_(EQ) e Cu-MOE_(SEQ) e Cu-MOE_(LAL) fundamentando-se nos índices de Miller.

V.4.2-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.

A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho do ácido H₃TMA e do produto resultante obtido pela técnica de ablação por laser a [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n, fazendo uma comparação de suas bandas de frequências vibracionais, depois da coordenação do íon cobre II com o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.

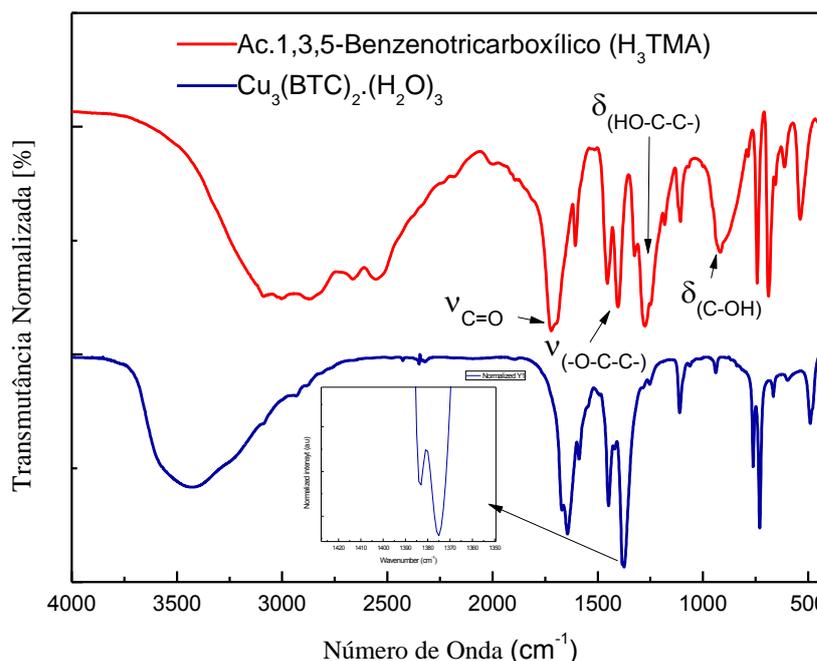


Figura 2. Espectro de FT-IR comparativo entre a amostra sintetizado CuBTC-MOE, sintetizado por técnica de ablação por laser e o ácido trimérico. As setas indicam as bandas significativas desse ácido, e o inserto a coordenação do íon cobre II do tipo iso-anisobidentada na rede da estrutura.

O espectro de infravermelho da CuBTC-MOE indica claramente um comportamento quase isobidentate da unidade funcional (COO), onde os modos de I O (IV) de CuBTC-MOE indica claramente um comportamento quase isobidentate de COO, onde os modos de IV são: ν/cm^{-1} , 3.426, 3.447¹, 1.644, 1.589, 1.576 de 1.449, uma banda com dois picos de 1.383 e 1.375, 1.112, 761, 730, 490, que são características do presente modo de coordenação. O modo de IV em 1.375 é uma indicação de que iso-anisobidentado dicobre (II) carboxilato, tipo de clusters monoméricas estão presentes na estrutura da [Cu₃(BTC)₂] [32].

V.4.3-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV.

A imagens da microscopia eletrônica de varredura, (MEV), na Figura 3 mostra as morfologias da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, micro-cristais preparado utilizando a técnica de ablação a laser para tempos de reações diferentes (60 e 90 minutos, as Figuras 3a e 3b, respectivamente). A partir destas imagens pode-se observar que todos os resultados mostram uma morfologia octaédrico e, em geral, os cristallitos da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ têm um tamanho variando entre 0,2 - 2 μm , que são menores do que os sintetizados usando no método convencional solvotermal que foram de (10-30 μm) [33].

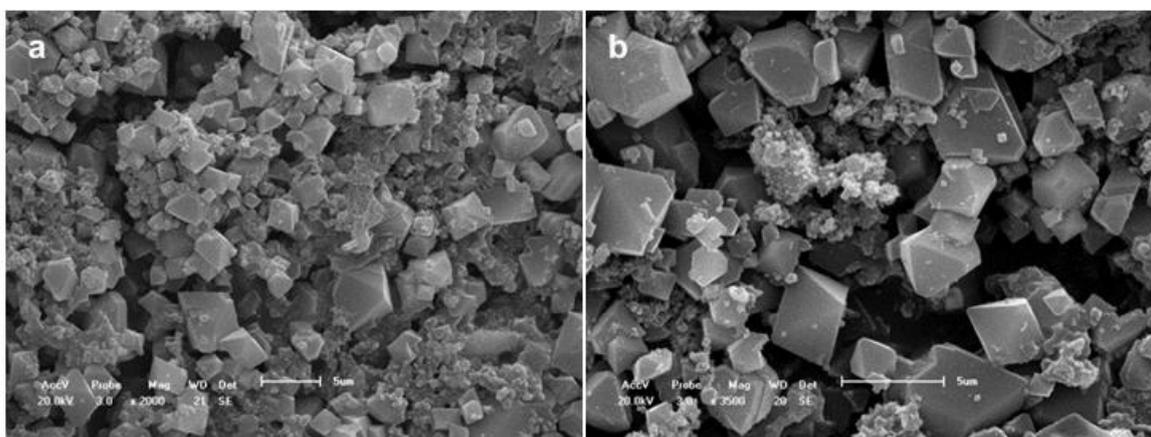
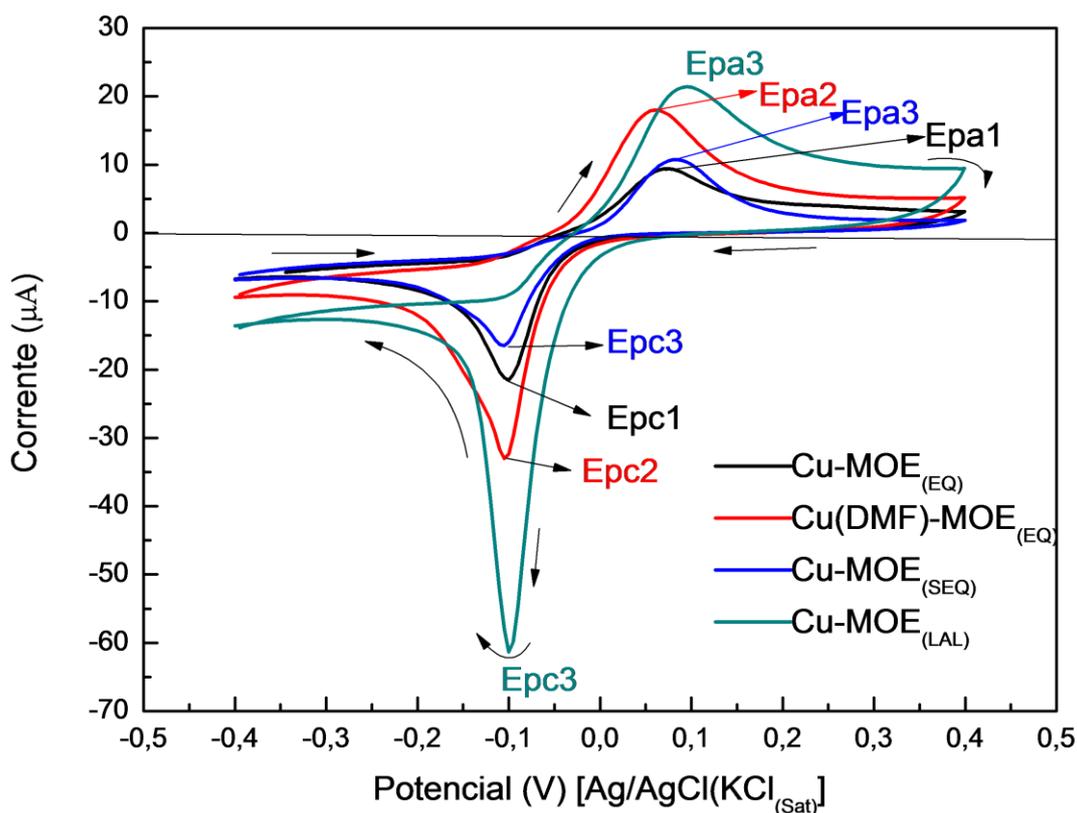


Figura 3. Imagens do MEV mostra a morfologias dos cristallitos da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, preparados usando a ablação a laser para os tempos de: a) 60 min b) 90 min. (escale em barra corresponde a 5 μm).

V.4-EFEITO DE MÉTODOS DE SÍNTESES E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO.

Para a análise do comportamento eletroquímico de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ pelo método (LAL) foi empregada a voltametria cíclica, VC, com registro do terceiro ciclo, que apresentou as propriedades eletroquímicas mostradas na Figura 4, que consistem de um pico de potencial anódico, E_{pa} , durante a oxidação eletroquímica do cobre metálico, reduzido na superfície do eletrodo de platina, e em direção a potencial mais negativo, novo pico de potencial catódico, E_{pc} , foi registrado. A análise foi realizada com um eletrodo de trabalho modificafo quimicamente, de platina, o contra eletrodo de platina, e o de referência: (Ag/AgCl (KCl_{sat})), mostrando que o processo está relacionado com a oxidação e redução do íon cobre (II).



A Figura 4: Mostra vários voltamogramas cíclicos relacionados a cada método de síntese envolvido pelo processo redox, I_{pa} 's e I_{pc} 's, sobre no eletrodo quimicamente modificado de platina (EQM), que correspondem a E_{pa} 's e E_{pc} 's, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos foram registrados no terceiros (3^o) cíclicos.

Portanto, comparando as propriedades eletroquímicas como potencial de pico anódico (I_{pa}) e catódico (E_{pc}) nos quatro compostos se verifica o efeito dos métodos de sínteses na seguinte ordem: $Cu-MOE_{(EQ)} < Cu(DMF)-MOE_{(EQ)} < Cu-MOE_{(SEQ)} < Cu-MOE_{(LAL)}$. Verificou-se também que a redução do íon cobre II, ocorre em suas redes de coordenação, isto está coerente com os valores da Tabela 1, onde a janela de potencial entre E_{pc} e E_{pa} , E_p não varia. No entanto, os potenciais de picos anódico (oxidação) em ambos existem deslocamentos devido à presença da complexação de solvente, (etanol, água, e DMF), por ventura nos poros na rede de coordenação ou nos terminais da rede [47].

Tabela 01: comparações das propriedades eletroquímicas dos compostos $Cu-MOE_{(EQ)}$, $Cu(DMF)-MOE_{(EQ)}$, $Cu-MOE_{(SEQ)}$, e $Cu-MOE_{(LAL)}$.

Compostos	Cu-MOE (EQ)	Cu(DMF)-MOE (EQ)	Cu-MOE (SEQ)	Cu-MOE (LAL)
E_{pa} (V)	0,07	0,06	0,08	0,09
E_{pc} (V)	-0,10	-0,11	-0,11	-0,10
$E = E_{pc} - E_{pa}$	-0,17	-0,17	-0,18	-0,19
I_{pa} (A)	9,41	18,00	10,70	21,40
I_{pc} (A)	-21,56	-33,00	-16,50	-61,33

Outro parâmetro é a contribuição faradáica, I_p , nos dois compostos (3) e (4). As correntes de picos, tanto anódicas, I_{pa} 's, quanto catódica, I_{pc} 's, apresentam valores bastante diferentes. Este fenômeno pode ser atribuído à quantidade de cobre na MOE [34]. No entanto, é descrito que a quantidade de cobre presente em um material poroso não altera o potencial quando ocorre o processo redox do cobre [35].

V.5-CONCLUSÕES

Esta MOE foi sintetizado com sucesso o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, pela primeira vez utilizando a técnica de ablação a laser e também proposto um mecanismo de síntese que explica a formação da MOE com base na ablação do metal alvo e a fotodecomposição do meio de reação. As medições para as análises de FT-IV, raios-x e MEV indicam que um material é altamente cristalino com dimensão na gama de 200 nm a 2 μm , com uma morfologia octaédrica é obtido com um bom rendimento de 70%. Além disso, observou-se que a estrutura cristalina é menor do que os sintetizados utilizando técnicas convencionais método solvotermal. Comparando esta nova técnica com os métodos convencionais utilizados para a preparação da MOE, observa-se que a ablação a laser no estado líquido pode ser considerada como uma química limpa e rota de síntese de um compartimento, o qual é capaz de preparar uma variedade de novas nanoestruturas funcionalizadas. O tempo de reação é comparável ao microondas assistida (MW) e ultrassom (US) síntese [36] e é feita em condições ambientais. Não é necessária a utilização de temperatura e pressão extrema para levar a cabo a reação e o produto final é geralmente obtido sem subprodutos e sem necessidade de purificação adicional. Também esta técnica pode ser considerada como uma técnica experimental de baixo custo, que apresenta alguns parâmetros controlados e proporcionais condições extremas confinadas de alta temperatura e alta pressão devido ao processo de bolha de cavitação que favorecem a formação de fases metaestáveis incomuns e materiais de várias composições, morfologias e fases [14,15]. Embora a maioria dos materiais preparados por ablação a laser apresentem dimensões cristalinas nanoestruturados [37], na nossa experiência que obtivemos no intervalo de 200 nm a 1 μm , o que pode ser considerado pequeno quando comparado com os métodos tradicionais, porém maiores que os óxidos, nitrito e materias semicondutores preparado por ablação a laser. Uma explicação para isto pode ser o efeito de quelação e concentrações do reagente utilizado, em longo tempo de reação [38] e a ablação sucessiva do material sintetizado que permanecem na solução [39].

V.6-REFERÊNCIA

- [1]- A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Mueller, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1284];
- [2]-Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews.* 2008;37:191-214.
- [3]- Britt D, Furukawa H, Wang B, Glover TG, Yaghi OM. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2009;106:20637-40.
- [4]- Kitaura R, Fujimoto K, Noro S-i, Kondo M, Kitagawa S. A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: [Cu₂(pzdc)₂(dpyg)]_n (pzdc= Pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-Di(4-pyridyl)glycol). *Angewandte Chemie International Edition.* 2002;41:133-5.
- [5]- Min Wang Q, Shen D, Bülow M, Ling Lau M, Deng S, Fitch FR, et al. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2002;55:217-30.
- [6]-Alaerts L, Séguin E, Poelman H, Thibault-Starzyk F, Jacobs PA, De Vos DE. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate). *Chemistry – A European Journal.* 2006;12:7353-63.
- [7]- Liu L, Wei H, Zhang L, Li J, Dong J, Antoine GÃ©dÃ©on PM, et al. Ionothermal synthesis of the Metal-Organic Framework compound Cu₃(BTC)₂. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier;* 2008. p. 459-62.
- [8]- Himeur F, Stein I, Wragg DS, Slawin AMZ, Lightfoot P, Morris RE. The ionothermal synthesis of metal organic frameworks, Ln(C₉O₆H₃)(CH₃NH)₂CO)₂, using deep eutectic solvents. *Solid State Sciences.*12:418-21.
- [9]- Liao J-H, Wu P-C, Bai Y-H. Eutectic mixture of choline chloride/urea as a green solvent in synthesis of a coordination polymer: [Zn(O₃PCH₂CO₂)] Â NH₄. *Inorganic Chemistry Communications.* 2005;8:390-2.
- [10]- Zhang J, Wu T, Chen S, Feng P, Bu X. Versatile Structure-Directing Roles of Deep-Eutectic Solvents and Their Implication in the Generation of Porosity and Open Metal Sites for Gas Storage. *Angewandte Chemie International Edition.* 2009;48:3486-90.
- [11]- Parnham ER, Drylie EA, Wheatley PS, Slawin AMZ, Morris RE. Ionothermal Materials Synthesis Using Unstable Deep-Eutectic Solvents as Template-Delivery Agents. *Angewandte Chemie.* 2006;118:5084-8.
- [12]- Kuang D, Brezesinski T, Smarsly B. Hierarchical Porous Silica Materials with a Trimodal Pore System Using Surfactant Templates. *Journal of the American Chemical Society.* 2004;126:10534-5.

- [13]- Yang GW. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science*. 2007;52:648-98.
- [14]- Zeng H, Du X-W, Singh SC, Kulinich SA, Yang S, He J, et al. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. *Advanced Functional Materials*. 2012; 22:1333-53.
- [15]- Mafuné F, Kohno J-y, Takeda Y, Kondow T. Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002; 106:7575-7.
- [16]- Mafuné F, Kohno J-y, Takeda Y, Kondow T. Formation of Stable Platinum Nanoparticles by Laser Ablation in Water. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107:4218-23.
- [17]- Mafuné F, Kohno J-y, Takeda Y, Kondow T, Sawabe H. Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104:8333-7.
- [18]- Mafuné F, Kohno J-y, Takeda Y, Kondow T, Sawabe H. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104:9111-7.
- [19]- Pyatenko A, Shimokawa K, Yamaguchi M, Nishimura O, Suzuki M. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water. *Applied Physics A*. 2004;79:803-6.
- [20] Takeuchi Y, Ida T, Kimura K. Colloidal Stability of Gold Nanoparticles in 2-Propanol under Laser Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101:1322-7.
- [21]- Sylvestre J-P, Kabashin AV, Sacher E, Meunier M, Luong JHT. Stabilization and Size Control of Gold Nanoparticles during Laser Ablation in Aqueous Cyclodextrins. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126:7176-7.
- [22] Yang GW. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science*. 2007;52:648-98.
- [23] Berthe L, Sollier A, Peyre P, Fabbro R, Bartnicki E. The generation of laser shock waves in a water-confinement regime with 50 ns and 150 ns XeCl excimer laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000; 33:2142.
- [24] Peyre P, Berthe L, Fabbro R, Sollier A. Experimental determination by PVDF and EMV techniques of shock amplitudes induced by 0.6-3 ns laser pulses in a confined regime with water. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000; 33:498.
- [25] Patil P, Phase D, Kulkarni S, Ghaisas S, Kulkarni S, Kanetkar S, et al. Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron. *Physical review letters*. 1987; 58:238-41.

- [26] Yang G-W, Wang J-B, Liu Q-X. Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998;10:7923.
- [27] Zepp RG, Hoigne J, Bader H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Environmental Science & Technology*. 1987;21:443-50.
- [28] de Barros RA, Areias MCC, de Azevedo WM. Conducting polymer photopolymerization mechanism: The role of nitrate ions (NO_3^-). *Synthetic Metals*. 2010; 160:61-4.
- [29]- Kondo T, Kirschenbaum LJ, Kim H, Riesz P. Sonolysis of dimethyl sulfoxide-water mixtures: a spin-trapping study. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993;97:522-7.
- [30]- Reuvers A, Greenstock C, Borsa J, Chapman J. Studies on the mechanism of chemical radioprotection by dimethyl sulphoxide. *International Journal of Radiation Biology*. 1973; 24:533-6.
- [31] Chui SS-Y, Lo SM-F, Charmant JPH, Orpen AG, Williams ID. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*. 1999; 283: 1148-50.
- [32] Seo Y-K, Hundal G, Jang IT, Hwang YK, Jun C-H, Chang J-S. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009; 119:331-7.
- [33] Grinstaff MW, Cichowlas AA, Choe SB, Suslick KS. Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis. *Ultrasonics*. 1992; 30:168-72.
- [34]- M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, E.M. Arce-Estrada, A. Manzo-Robledo, *ECS Transaction* 29 (2010) 399.
- [35]-T. Gennett, D.F. Milner, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2787.
- [36] N.A. Khan, S.H. Jhung, Synthesis of metalorganic frameworks (MOEs) with microwave or ultrasound: rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, *Coordination Chemistry Reviews*. 2014; 285: 11–23.
- [37] Yang XC, Riehemann W, Dubiel M, Hofmeister H., Nanoscaled ceramic powders produced by laser ablation. *Materials Science and Engineering B*. 2001; 95 : 299.
- [38] Ni Z, Masel RI, Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of American Chemical Society*. 2006; 128: 12394-5.
- [39] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103:1226-1232.

VI-SENSOR ELETROQUÍMICO

VI.1-INTRODUÇÃO

Os sensores eletroquímicos são sensores que se baseiam em propriedades eletroquímicas, reações de oxirredução em eletrodos. Portanto, essa reação sobre investigação pode ocorrer gerando uma medida de corrente (amperometria), uma medida de potencial, acúmulo de carga, (potenciometria), e alterar as propriedades condutoras de um meio (condutometria) entre os eletrodos [1]. Ou ainda por outros tipos de técnicas de detecção eletroquímica, como impedimetria, que mede a impedância (tanto a resistência e reactância) [2-3], e de efeito de campo, que utiliza tecnologia de transistor para medir a corrente como resultado de um efeito potenciométrica um eletrodo de porta em [4]. No entanto, existem alguns fenômenos específicos que possa causar alterações destes eletrodos, reduzindo as suas aplicações analíticas. Dentre eles, destacam-se a falta de seletividade em sistemas complexos, o envenenamento da superfície por adsorção de produtos e/ou intermediários da reação eletroquímica e a necessidade de aplicar sobretensões, (η), elevadas para garantir a oxidação (redução) de algumas espécies com baixa velocidade de reação. Essas limitações têm estimulado muitos pesquisadores no estudo de eletrodos modificados por maior sensibilidade, estabilidade e seletividade. O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM), concebido há quase trinta anos [5], designa eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície de tais dispositivos. O objetivo desse procedimento é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. No entanto, a reatividade e/ou seletividade do substrato são alteradas, possibilitando o desenvolvimento de sensores para vários fins e aplicações, incluindo eletroanálise, estudos de eletrocatalise, de cinética de transferência de elétrons, de permeação de membranas, síntese eletro-orgânica e fotoeletroquímica [1]. A modificação de eletrodos pode ser conduzida seguindo diversos caminhos. Dois exemplos a destacar são a adsorção química do modificador sobre a superfície do eletrodo [1-6] e a eletropolimerização [7]. No primeiro método, a espécie modificadora é dissolvida e a solução resultante, colocada em contato com o eletrodo. O solvente é evaporado, deixando o modificador imobilizado na superfície do material sólido. Já a polimerização eletroquímica pode ser realizada por três diferentes métodos: galvanostático,

potenciostático ou por voltametria cíclica. Neste último, o potencial de eletrodo é variado dentro de um intervalo em que o processo de polimerização ocorre. A eletropolimerização por voltametria cíclica é bastante conveniente, pois oferece a possibilidade de um monitoramento contínuo do processo [8].

VI.2-OBJETIVOS

Este capítulo tratará do princípio de operação e aplicação do sensor eletroquímico a gás de amônia (NH_3), gás esse produzido por cinco soluções amoniacais em diversas concentrações. Será utilizado uma pastilha polimérica com cada material de CuBTC-MOE sintetizado para detecção no sensor, coleta e análise dos dados com a finalidade de determinar o alcance de detecção do sensor eletroquímico.

VI.3-PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO

Neste estudo, a operação do sensor eletroquímico trata de uma célula eletroquímica onde ocorrerá a reação do gás amônia, (NH_3), com a superfície do eletrodo de cobre metálico (eletrodo de trabalho), com aplicação de um potencial elétrico, de acordo com as equações 01 e 02, dando origem a um sinal elétrico proporcional à concentração do gás amoníaco.

A célula eletroquímica, Figura 1, é constituída por um eletrodo de cobre de detecção (eletrodo de trabalho), e um eletrodo de referência de grafite, separado por um disco e de tubo acrílico com seu centro constituído por mistura de CuBTC-MOE, ou derivados, em resina polimérica. Os compostos individuais previamente caracterizados: $[\text{CuBTC}(\text{L})_x]$, e $[\text{Cu}(\text{TPP})\text{BTC}(\text{L})_x]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ou DMF como ligantes axiais, misturados a resina, apresentam um papel muito importante no sensor devido a sua alta impedância eletroquímica, geralmente conhecida como resistência de materiais que conduzem a corrente elétrica (fios, soluções, etc.). Cada mistura e dotado de um potencial elétrico em sua estrutura, que irá contribuir com o sinal elétrico produzido, a qual irá interagir entre os potenciais dos eletrodos do voltímetro de alta impedância, onde essa interação de potencial elétrico será muito relevante no sensor, Figura 1.

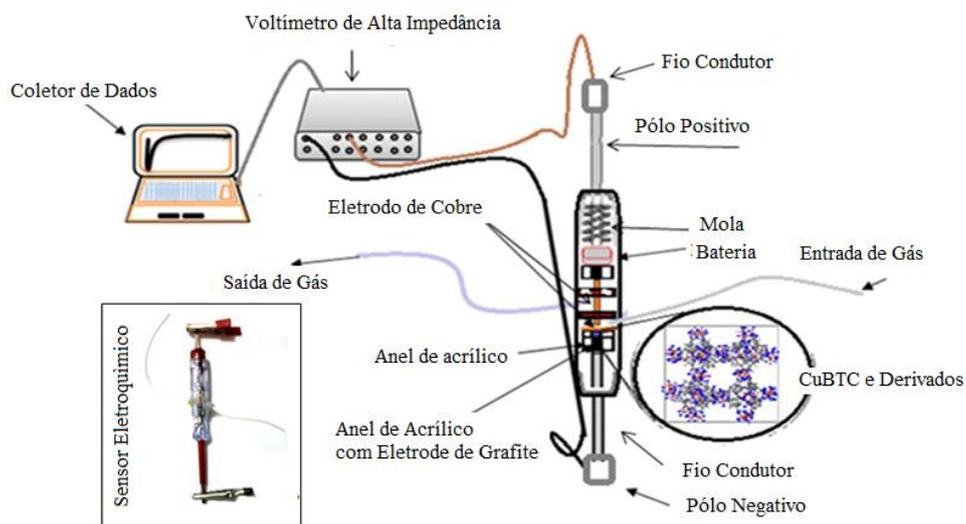


Figura 1: Esquema típico do sensor eletroquímico com as pastilhas dos compostos $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]$ and $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]$. À esquerda tem-se a performã do sensor eletroquímico.

De acordo com o estudo de voltametria cíclica realizada, [9], um sistema eletroquímico formado com uma solução amoniacal e cobre metálico é caracterizado por dois picos cuja reação é estabelecida pela equação 01 e 02. A equação 01 corresponde à oxidação do cobre metálico do eletrodo e complexação simultânea com amoníaco de acordo com a seguinte reação:

Na equação 02, o amino cúprico produzido reage com o cobre metálico subjacente e o gás amônia adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho para formar amino cuproso, com a seguinte reação 02:

Esta reação de complexação produzida são vista em diagrama de pH, $E_{CuRE-pH}$ em sistema de cobre em amoníaco nas seguintes condições: 0,005 M Cu^{2+} ; 1,0 M de $(NH_4^+)_2SO_4$, [9].

No sensor eletroquímico estas reações são justificadas pela formação de um sinal elétrico constituído por uma queda capacitiva e a formação de uma corrente faradáica na forma de uma curva exponencial, Figura 2.

A queda capacitiva e a formação da corrente faradáica sugere, de acordo com a equação 02, a injeção do gás amoníaco através de um tubo capilar de etileno que há uma reação do amino cúprico com as moléculas do gás amônia, (NH_3) , pela superfície do eléctrodo detector de cobre reduzindo a amino cuproso mais dois eletrons, com produção de um sinal elétrico proporcional a concentração do gás devido à reação ser reversível.

Todo este processo foi desenvolvido em câmara completamente fechado que permite a reação de uma quantidade do gás de amoníaco e o eletrodo de detecção. O sinal eléctrico produzido é proporcional à pressão parcial do gás.

VI.4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que uma característica comum das estruturas metal-orgânicas-MOE, e da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ é a sua elevada porosidade. A CuBTC- MOE apresenta os tamanhos dos poros variando de 5, 7, e 8 Å de raio, [10]. Estes poros apresentam um potencial eletrostático no centro fornecendo uma referência que pode ser usado para colocar os níveis de energias eletrônicas numa escala de potência comum. A energia da banda de valência de HKUST-1 [11-12] foi descrito no capítulo I, e representado na Figura 2. Isso levou a definir os potenciais de referência necessários para o desenho racional de CuBTC-MOE para dispositivos eletrônicos, tais como sensor eletroquímico, e possivelmente para o gás amônia, Figura 1. O potencial eletrostático pode variar com o ligando axial envolvido na formação de CuBTC-MOE ou molécula hóspede. Cada composto de coordenação derivado de CuBTC-MOE, vai influenciar o potencial eletrostático final. Este efeito foi observado para a detecção de gás de amônia quando foram utilizados os compostos $[\text{CuBTC}(\text{L})_x]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, composto (1), ou DMF, composto (2) ou com a presença de molécula hospedeira na $[\text{Cu}(\text{TPP})\text{BTC}(\text{L})_x]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, composto (3), ou DMF, composto (4), em pastilhas.

As Figuras 2 e 3 mostram justamente essa influência em cada composto, (1), (2), (3), e (4), que é o potencial elétrico do sistema físico em cada sinal do sensor. Analizando cada pico como resposta, gerado pela introdução do gás amônia no típico sensor eletroquímico, para os compostos: (1), (2); (3) and (4), imobilizado por resina polimérica envolvida num tubo de acrílico, verifica-se há formação de uma corrente capacitiva levando a potencial elétrico com valores mais negativo pelo fato dos compostos (1) e (2) serem mais positivos em relação aos compostos (3) e (4), que é justificados pela presença da TPP na rede de coordenação da $[\text{CuBTC}(\text{L})_x]$, tornando-o mais negativo pela quantidade de elétrons pi (π) na sua estrutura diminuindo o potencial eletrostático positivo do sistema físico da estrutura metal-orgânica. As soluções geradoras do gás amônia apresentaram concentração de 1,5 M, e 0,5 M de hidróxido de amônio, NH_4OH .

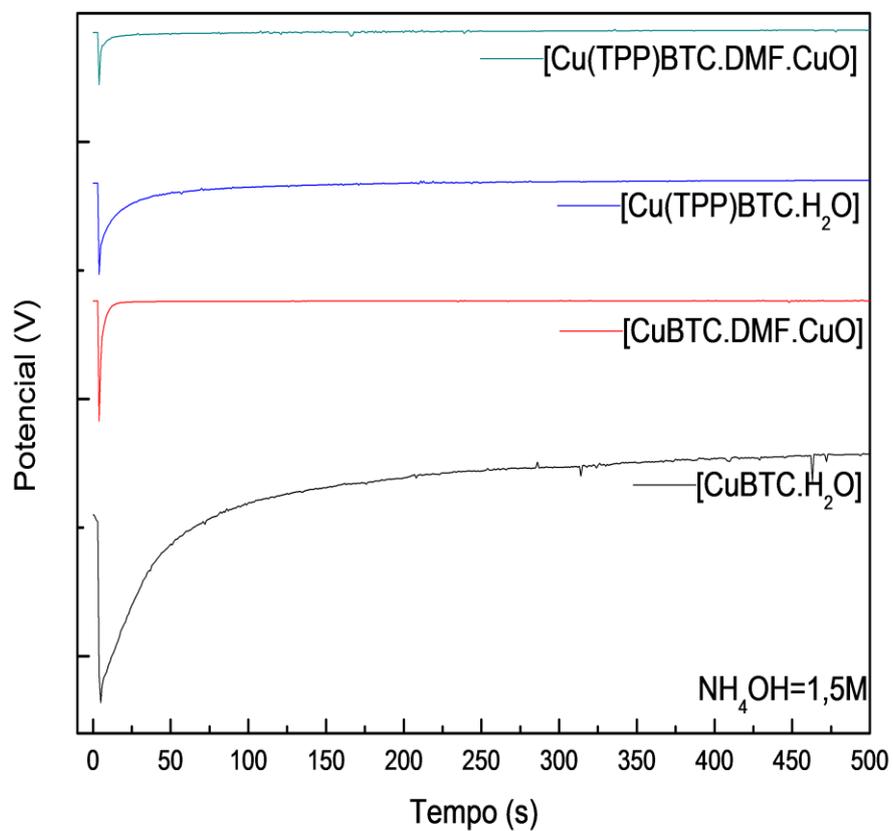


Figura 2: Relações entre T (s) vs. potencial (V) adquirida com o típico sensor eletroquímico de gás amônia com os compostos individuais, 1, 2, 3, e 4, imobilizado numa resina acrílica numa partilha. O gás foi gerado de uma solução de 1,5 M de NH_4OH .

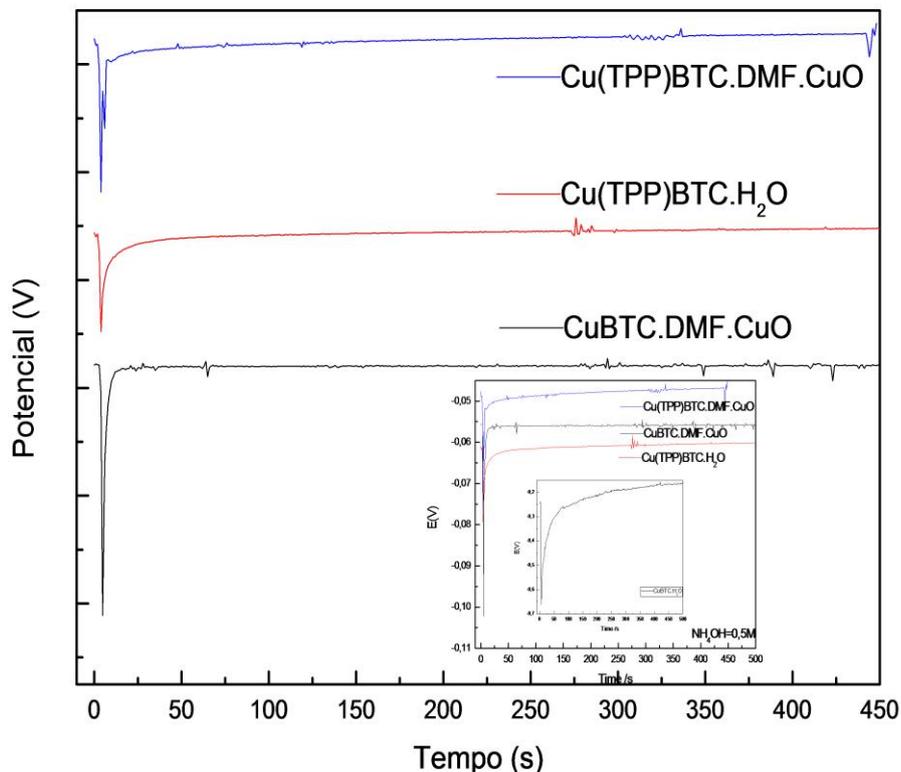


Figura 3: Relações entre T (s) vs. potencial (V) adquirida com o típico sensor eletroquímico de gás amônia com os compostos individuais, 1, 2, 3, e 4, imobilizado numa resina acrílica numa partilha. O gás é gerado de uma solução de 0,5 M de NH_4OH . A inserção mostra um sinal elétrico mais elevado para a $[\text{CuBTC.H}_2\text{O}]$, superior a outros compostos, 2, 3, e 4, quando introduzida a solução.

Verificou-se também, que a presença de DMF na rede de coordenação torna a resposta com picos de base mais estreitas, melhorando o sinal elétrico do sistema, e com tempo de resolução de sinal mais curto. Este pico é constituído por uma corrente capacitiva e uma faradáica em forma de uma exponencial crescente, mostrada nas Figuras 2 e 3. A corrente capacitiva é formada pela adsorção das moléculas da amônia em sítio de baixa energia na superfície do eletrodo de cobre, não havendo formação de nenhuma reação de oxirredução. Na faradáica, a curva exponencial é o diagnóstico de uma reação de oxirredução mostrada pela equação 07. Esta reação é devido ao processo de complexação entre a superfície do eletrodo e o gás amoníaco após a sua difusão através da barreira envolvendo o potencial elétrico de oxidação e redução.

Para um sensor eletroquímico que exige uma tensão de condução externa, é importante ter um potencial constante e estável no eletrodo de detecção. No entanto, se o potencial do eletrodo de detecção não permanece constante, é devido à reação eletroquímica contínua que tem lugar sobre a superfície do eletrodo. Isso faz com que o sensor evidencie danos no seu desempenho ao longo do período de tempo prolongados. Para melhorar o desempenho do sensor, um eletrodo de referência de grafite é introduzido na célula eletroquímica, como é mostra na Figura 1.

A Figura 4 mostra a relação entre várias concentrações do íon amônia (NH_4^+), em soluções, com suas respectivas atmosfera do gás amônia em equilíbrios, que foi inserida no sensor produzindo as medições do sinal elétrico. Os valores dessas concentrações foram: 1,5; 1,0; 0,75; 0,5; e 0,25M, que correspondem à concentração por metro cúbico de atmosfera de NH_3 : 25, 20, 15, 10 e 5 ppm. Por conseguinte, o alcance de detecção do sensor eletroquímico para gás amoníaco é entre 5 e 25 ppm. Esta faixa de detecção é inferior ao descrito na literatura, [13-15].

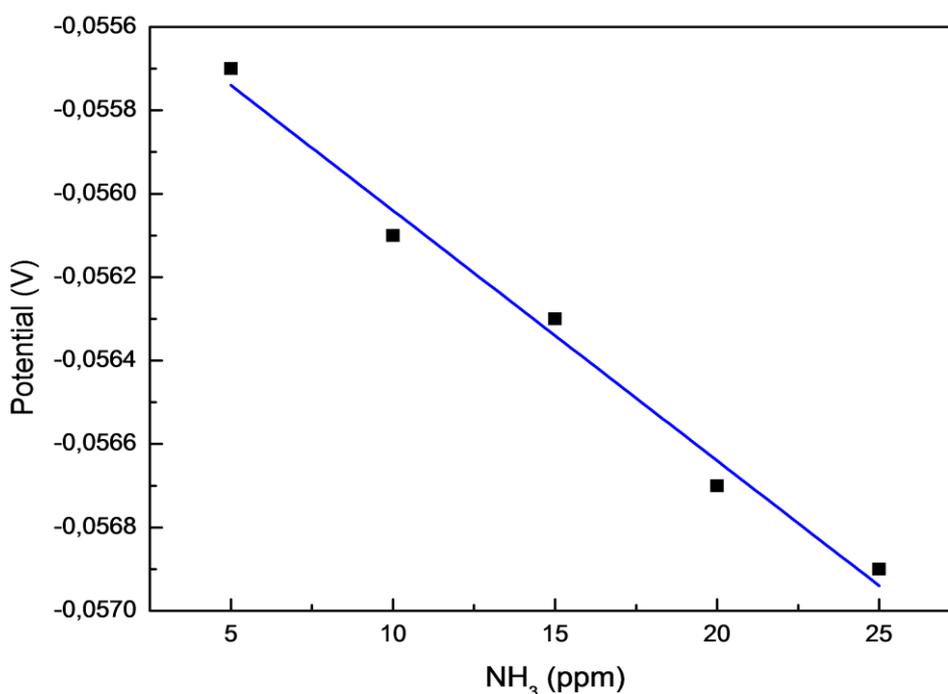


Figura 4: Curva linear da relação entre a atmosfera de gás amônia em equilíbrio com a solução versus o sinal em potencial (V) mostrando o limite de detecção do gás amoníaco.

VI.5-CONCLUSÃO

Os compostos, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{L}_x]$ e $[\text{Cu}_3(\text{TPP})(\text{BTC})_2\text{L}_x]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ou DMF sintetizados por meios eletroquímicos, utilizando o modo amperométrico à temperatura ambiente num solução própria, designada “5024” mostrou que quando imobilizado em pastilha polimérica nas mesmas condições, apresentam resultados diferentes pela intensidade do sinal de resposta do sensor eletroquímico. Fica evidente também, que do composto (1) ao (4) o número de elétron aumenta na rede de coordenação pela presença do DMF e/ou do tetrafenilporfirina, (TFP). Outra evidência também é a presença do óxido de cobre, CuO , nos poros dos compostos (2) e (4) apresentando uma base mais estreitas. Então, a intensidade dos picos obtidos como respostas do sistema são influenciados pela presença dos ligantes axiais de coordenação H_2O e DMF , pela molécula hospedeira tetrafenilporfirina (TFP), devido a quantidade de elétron em sua estrutura, alterando o potencial eletrostático dos poros, e a presença do CuO nos poros da rede de coordenação influencia a base dos picos, diminuindo seus tempos de resolução, o que leva o sinal a ser mais rápidos. Essas evidências explicam porque $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\cdot(\text{DMF})_x\cdot(\text{CuO})_y]_n$ responde melhor ao sensor eletroquímico.

VI.6-REFERÊNCIA

- [1]-M.F.B. Souza, *Quim. Nova*, 1997, 20,191.
- [2]-M.S.M. Quintino, K. Araki, H.E. Toma e L. Angnes, *Electroanalysis*, 2002, 14, 1629.
- [3]-K. Stulik e V. Pacakova, “Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids”, Ellis Horwood, Chichester, 1987.
- [4]-A. M.O. Brett e C.M.A. Brett, “Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações”, Almedina, Coimbra, 1996.
- [5]-P.R. Moses, P. Wier e R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 1975, 47,1882.
- [6]-A.C. Pereira, A.S. Santos e L.T. Kubota, *Quim. Nova*, 2002, 25, 1012.
- [7]-H.D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **86**, 135.
- [8]-A. Ciszewski e G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 413, 137.
- [9]-Peters D. *Ultrasound in materials chemistry. J Mater Chem.* 1996, 6,1605-18.
- [10]-Suslick KS, Choe S-B, Cichowlas AA, Grinstaff MW. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature*. 1991; 353: 414-6.
- [11]-Grinstaff MW, Cichowlas AA, Choe SB, Suslick KS. Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis. *Ultrasonics*. 1992, 30, 168-72.
- [12]- A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Mueller, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1284.
- [13]- X. Chen, B. Zhao, W. Shi, J. Xia, P. Cheng, D. Liao, S. Yan and Z. Jiang, *Chem. Mat.* 2005, 172, 866.
- [14]- O. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10401.
- [15]- E. R. Parnham and R. E. Morris, *Accounts Chem. Res.* 2007, 40, 1005.

VII.1-CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho o $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, também conhecido como HKUST-1 foi sintetizado por três Métodos diferentes: Eletroquímica (EQ), Sonoeletroquímica (SEQ), e Ablação a Laser em Líquido (LAL), as estruturas físico-químicas obtidas pelas três sínteses foram confirmada através de DRX, FT-IR, SEM e TGA. No método de (EQ) o padrão de XRD exibiram picos característicos de CuO nos poros em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, e no espectro de IV mostraram a presença de moléculas de DMF nos poros em $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ como coordenado ao cobre nos seus derivados $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\cdot\text{DMF}\cdot\text{CuO}]$, e $[\text{Cu}_3(\text{TFP})(\text{BTC})_2\cdot\text{DMF}]$ o segundo, caracterizado por susceptibilidade magnética e espectroscopia de ressonância eletrônica (RPE). Por outro lado, as respostas eletroquímicas dos métodos indicaram que a redução de íons de cobre na estrutura metal-orgânica ocorre através de uma única transferência eletrônica. Os efeitos dos métodos de (EQ), (SEQ), e (LAL), através das técnicas de caracterização, mostraram diferença no DRX, IV, MEV, e TGA em relação à (EQ), devido a presença do CuO, DMF, tetrafenilporfirina (TFP) na rede de coordenação ou nos poros. Entre os métodos de sínteses (EQ), (LAL), e (LAL) da Cu-MOE e Cu(DMF)-MOE, o que apresentou maior eletroatividade no estudo do comportamento eletroquímico por voltametria cíclica foi o método LAL, mostrando um material de grande potencial para aplicação em sensor. No entanto, o que melhor apresentou o desempenho na resolução do sensor eletroquímico foi o Cu(DMF)-MOE.

VII.2-PERSPECTIVAS DO TRABALHO/PESQUISA

Completar esses estudos com outros métodos de sínteses e com o eletroquímico principalmente na introdução de semicondutores na rede de coordenação da CuBTC-MOE para melhorar o tempo de resolução do sensor eletroquímico. Caracterizar o material sintetizado através de métodos como: DRX, FT-IV, TGA, MEV, χ , e EPR, e fazer um estudo eletroquímico do comportamento desses materiais sintetizados como: Voltametria cíclica, cronoamperometria, e espectroscopia de impedância eletroquímica, com o objetivo de aplicação em sensor eletroquímico.

ANEXO-I: Artigos Publicados e Submetidos

ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

(Apenas a primeira página de cada artigo será mostrada)

Efficient and environmentally friendly electrochemical synthesis of the metallacalixarene [Cu(1,3-bdc)·DMF]·2H₂O†

Cite this: *CrystEngComm*, 2013, 15, 8881

Received 22nd August 2013,
Accepted 29th August 2013

Joanna Kulesza,^{*ab} Bráulio Silva Barros,^a Isadora Maria Vicente da Silva,^a Gilvaldo Gentil da Silva^b and Severino Alves Júnior^b

DOI: 10.1039/c3ce41679h

www.rsc.org/crystengcomm

A two-dimensional metallacalixarene-type coordination polymer [Cu(1,3-bdc)·DMF]·2H₂O was synthesised by an electrochemical method for the first time. This method provided the expected phase within 8 minutes in a high yield, whereas the slow diffusion of reactants in an organic solvent produced the desired product in a small quantity only after 6 months.

In the past two decades, the interest in coordination polymers and their potential applications is growing at an exponential rate, which is reflected in the number of new structures deposited in the CCDC, which is actually around 37 241. One of the class of coordination polymers are metallacalixarenes, structures resulting from the self-assembly of the organic aromatic ligands having two coordination sites forming an angle of 120° (as in the structure of 1,3-bdc) and the metal entity (Secondary Building Unit, SBU) of square-planar geometry.¹ Their calixarene-like cavity structure is responsible for hosting neutral molecules such as solvents and gases. Moreover, metallacalixarenes possess magnetic, optical and catalytic properties thanks to the metal ion present in their structure.¹ The presence of the coordinatively unsaturated metal centers in the structure of metallacalixarenes is very attractive for enhancing hydrogen adsorption capacity.

Recently, many research efforts have been focused on optimising the synthetic conditions leading to the formation of the desired pure-phase product.² The difficulty lies in the great number of factors that affect the structure of the final product, such as time and temperature of reaction, pH, the

ligand to metal ratio, the nature of the counterion, the type of solvent, *etc.*³ Typically, coordination polymers can be synthesised by hydrothermal or solvothermal methods or by the slow diffusion at room temperature of solutions containing metal salts and organic ligands. However, those methods, in addition to providing products in a small yield, they are relatively slow and the crystallisation process requires from days up to a few months.⁴ Although some successful microwave-assisted syntheses of coordination polymers have been reported, high reaction temperature and pressure are still needed.^{5,6}

A few reports may be found concerning an electrochemical synthesis of coordination polymers.^{7,8} The main advantages of this synthetic route over the conventional methods are reducing the time to several minutes, no need to use metal salts as the source of cations, mild conditions of synthesis, large-scale production and high yields.

So far, only the conventional hydrothermal and slow diffusion methods, requiring from 3 days up to 6 months, have been applied for preparation of metallacalixarenes.^{9–11} In this communication, we present for the first time, an electrochemical synthesis of copper metallacalixarene [Cu(1,3-bdc)·DMF]·2H₂O, which was obtained in a very short time.

The synthesis was performed in the electrochemical cell, in which 6.02 mmol of 1,3-H₂bdc (1 g) was dissolved in 40 ml of DMF and then the supporting electrolyte (0.1 M NaNO₃) in 40 ml of distilled water was added. After the complete dissolution, two copper electrodes were immersed into the electrochemical cell and the reaction was kept at room temperature under stirring and constant current for 8 min to complete the reaction. The resultant blue powder of [Cu(1,3-bdc)·DMF]·2H₂O (1.271 g – 92%, based on isophthalic acid) was collected by filtration, washed with DMF and distilled water and dried on air.

IR (KBr pellet, ν/cm^{-1}): 3435 (br), 2924 (w), 1630 (vs), 1385 (vs), 734 (w), 489 (w).

^a Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus Universitário Lagoa Nova, 59078-970 Natal, RN, Brazil. E-mail: kulesza.joanna@gmail.com; Fax: +55 84 3342 2303; Tel: +55 84 3342 2347

^b Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Prof. Moraes Rego, 1235-Cidade Universitária, 50670-901 Recife, PE, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: IR and TGA profiles. See DOI: 10.1039/c3ce41679h



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$

S.L. Campello^a, G. Gentil^b, S.A. Júnior^b, W.M. de Azevedo^{b,*}^a Centro Acadêmico do Agreste, Universidade Federal de Pernambuco, 55014-900 Recife, PE, Brazil^b Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 September 2014

Accepted 31 January 2015

Available online 11 February 2015

Keywords:

Laser ablation

Metal-organic framework

Non-conventional synthesis

ABSTRACT

This paper presents a chemical bottom-up synthesis of highly crystalline sub micro structured metal organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (HKUST-1, BTC=benzene-1,3,5-tricarboxylate) prepared for the first time by a Laser ablation technique in liquid environment. The experiment consists of the ablation of a Cu metal target in a solution of DMF/H₂O (1:1) containing benzene 1,3,5, benzene tricarboxylic acid and NaNO₃ with a high power second harmonic of a Nd:YAG laser. The X-ray and SEM measurements showed that high crystalline $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ with octahedral morphology and dimensions in the range of 200 nm to 2 μm were obtained in a high yield.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal organic frameworks (MOFs) belong to a class of polymeric materials composed by three-dimensional (3D) metal coordination network structures consisting of metal ions or clusters linked together by organic bridging ligands. The high surface areas presented by these materials, combined with an uniform small porous architecture [1], open metal sites [2], and the possibility of structure modification through post-synthesis functionalization routes [3] makes MOFs promising materials for gas storage, gas separation, heterogeneous catalysis [4,5], sensing devices [6,7], ion exchange [8,9], optoelectronics [10,11] and efficient phosphors for displays and lighting [12]. As for sample preparation, MOFs have been typically synthesized by solvothermal reactions in organic solvents, water or microwave assisted process [13], prepared in ionic liquids (ILs) [14–17] or using deep eutectic solvents (DESs) [8]. In this case, DES can act as both a solvent and a ligand during the MOF synthesis [18]. Also, MOFs have been synthesized by a sonochemistry technique, which takes into account the propagation of ultrasound waves through a fluid, causing the formation of cavitation bubbles [19]. Where the collapse of these bubbles is the origin of extreme local conditions such as: high temperature (5000 K), high pressure (1000 atm) [19] and cooling rates greater than 10^{10} K s^{-1} [20,21], which leads these experimental conditions to be classified as extreme or non-classical conditions.

As a matter of fact, the sonochemical method promotes homogeneous nucleation and considerably reduces crystallization time [20]. Although all methods above are suitable for MOFs preparation, most

of them are time consuming, except for the Microwave-assisted processes, and therefore new methods should be developed.

On the other hand, another non-conventional and less used synthesis technique for material preparation is laser ablation in liquid (LAL) medium. This technique has been extensively used in the past two decades, at the beginning to prepare colloidal solution of nanoparticles and subsequently as a successful material synthesis technique that is able to quickly prepare nanostructured materials of various compositions, morphologies and phases [22,23]. The reason to use this technique nowadays is that LAL can be considered a chemically clean and an one-pot synthetic route, which is able to prepare a variety of functionalized new nanostructures, whose final product is usually obtained in a yield without rejects and no need for further purification. Also it is a low cost experimental technique, which presents few controlled parameters and provides extreme confined conditions of high temperature and pressure that favors the formation of metastable phases. Although this technique has proved to be an excellent route for nanostructured material preparation, unfortunately this methodology has been used mainly to obtain metal oxide, metals colloids, semiconductor, and nitrites [24–30].

To increase the applicability of Laser ablation technique, recently in our laboratory we use this very powerful tool for the development of chemical synthetic route for materials preparation. As a consequence we have succeed to prepare the nanostructured hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) compound [31] using the LAL technique combined with specific properties of the solvent. In that work, four different primary alcohols were used in order to investigate the effect of fluency delivered to the target surface and the chemical composition of the liquid environment on the properties of the prepared materials. Crystalline and nanostructured hexagonal particles of hydrocerussite, with average widths of $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ and average thickness of

* Corresponding author. Tel.: +55 81 96023823; fax: +55 81 21267461.
E-mail address: slcampello@yahoo.com.br (S.L. Campello).

SUBMETIDO



Green Chem.

ARTICLE

Electrochemical Syntheses of Metal – Organic Framework $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]$ and $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]$ where $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ or DMF and their application as ammonia sensors.

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Gilvaldo G. da Silva^a, Alberto Nova Araújo^b, Maria da Conceição B. S. M. Montenegro^b, Ana Paula S. Paim^a, Severino Alves Jr^a.

Abstract: The electrochemical synthesis and characterization of $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{L})_x]$, (copper(II) benzene 1,3,5-tricarboxylate), and $[\text{Cu}_3(\text{TPP})_x(\text{BTC})_2(\text{L})_y]$, (copper(II) benzene *meso*-tetraphenylporphyrin metal–organic framework (MOFs) compounds is described. In the referred compounds, the axial ligand (L) was H_2O or DMF . The electro-synthesis was carried out at a fixed potential of 12V, at room temperature (25°C) in the presence of $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$, (1:1). The synthesized composites were used for the development of an ammonia sensor. Determination of the electronic and structural configuration of coordination compounds was realized by synchrotron-radiation techniques,^{a,b} Claudio Garino, *et al*, 2014. Different techniques such as XRD, FT-IR, SEM and TGA were used for characterization of the synthesized compounds. XRD characterization indicates that both CuBTC-MOF's have the same structure, differently from the $[\text{Cu}_3(\text{TPP})(\text{BTC})_2(\text{DMF})_x(\text{CuO})_y]$. After immobilization of these compounds in a polymer resin their usefulness as ammonia sensors is evidenced.

Keywords: Amperometric, MOF, gas Sensor, Potential, Tetraphenylporphyrin, Dimetilformamida.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOF) are coordinating networks in 2D or 3D, with high electrostatic potentials in empty pores. In recent years, MOF materials have attracted increased attention due to advantages in relation to other nanoporous materials in what concerns to thermal stability, chemistry, structural diversity, and large specific superficial areas [1,2]. The variation of organic ligands and metal ions in coordination entities also provides a large number of possible structures and accordingly

many potential applications have been assigned, namely for selective photocatalysis, as photoactive materials, as components for electroluminescent devices [3], for separation of steam/gas, selective adsorption of gas, drug carriers [4], and as sensors [5]. To enable different superstructures, small-scale synthetic routes have been proposed which include slow diffusion [6,7], hydro- and solvothermal, and by electric heating [8,9]. Alternative approaches microwave assisted, laser ablation and electrochemical methods [11-16] were further tested to shorten the reaction times and to produce smaller and more uniform crystals.

One of the materials with great interest for researchers is the $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ coordination network in 3D, where BTC refers to the 1,3,5-benzenetricarboxylate ligand. Alternatively designated as HKUST-1 or MOF-199, this material was synthesized for the first time by Chui *et al* [17] and since then has been deeply studied regarding its magnetic specificity [18], catalysis [19], and adsorption [20] properties. It presents a cubic spatial group $Fm\bar{3}m$ [21] and three specific pores according to the three states of *Spin*: closed layer singlet, $S=0$, a diamagnetic open layer singlet, $S=0$, with antiferromagnetic magnetic susceptibility, and a triplet, $S=1$, with a ferromagnetic susceptibility up to values of 5, 7 and 8 Å, due to copper (II) [22]. The primary building unit (PBU) of MOF-199 comprises a dimer metallic center of $[\text{Cu} - \text{Cu}]^{2+}$ with four BTC^{3-}

^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, 50670-901, Recife – PE, Brazil.

^bLAQV/REQUIMTE, Faculdade de Farmácia; Departamento de Ciências Químicas; Laboratório de Química Aplicada; Rua de Jorge Viterbo Ferreira n.º 228, 4050-313 Porto/Portugal.

† Footnotes relating to the title and/or authors should appear here. Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x