



**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANA CAROLINA ALVES DA ROCHA VALE

**Síntese e caracterização de polímeros de coordenação à base de
 Co^{2+} e compósitos Co-PCs@GO via método de emulsão *Pickering***

**RECIFE
2020**

ANA CAROLINA ALVES DA ROCHA VALE

Síntese e caracterização de polímeros de coordenação à base de Co^{2+} e compósitos Co-PCs@GO via método de emulsão *Pickering*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Profa. Joanna Elzbieta Kulesza

Coorientador: Prof. Bráulio Silva Barros

**RECIFE
2020**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

- V149s Vale, Ana Carolina Alves da Rocha
Síntese e caracterização de polímeros de coordenação à base de Co^{2+} e compósitos Co-PCs@GO via método de emulsão Pickering/ Ana Carolina Alves da Rocha Vale. – 2020.
112f., il., fig., tab.
- Orientadora: Joanna Elzbieta Kulesza.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2020.
Inclui referências e apêndice.
1. Química inorgânica. 2. Emulsão Pickering. 3. Compósito. 4. Polímeros de coordenação. I. Kulesza, Joanna Elzbieta. (orientadora) II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2021-26

ANA CAROLINA ALVES DA ROCHA VALE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO À BASE
DE CO²⁺ E COMPÓSITOS CO-PCS@GO VIA MÉTODO DE EMULSÃO
*PICKERING***

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

Aprovada em: 27/10/2020

BANCA EXAMINADORA

Profa. Joanna Elzbieta Kulesza (Orientadora)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Kleber Gonçalves Bezerra Alves

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Leonis Lourenço da Luz

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Euredice Alves da Rocha Vale, in
memorium (08/03/1972 - 24/05/2019).

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Francisco Moura do Vale e Maria Euredice Alves da Rocha Vale (in memoriam), que sempre me forneceram todo suporte na vida, e me ensinaram a lidar com as adversidades da vida.

Ao meu irmão, William Alves do Vale, e meus avós, Maria de Lourdes e Adão Mariano que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Ao meu melhor amigo e parceiro Thiago Rached, que me ajudou e me apoiou intensamente ao longo desse trabalho, você foi extremamente necessário. Agradeço a toda sua família também.

Às minhas amigas, Amália e Ronilda Ibiapino, e toda sua família que apesar de tudo sempre me ajudaram e me deram todo apoio, o mundo precisa de mais pessoas como vocês.

Ao grupo de pesquisa em Materiais Multifuncionais e Supramoleculares – SupraMMat, que sempre são muito solícitos e amigos para todas as horas. Agradeço por fazerem me sentir uma pernambucana adotada.

Aos amigos que Pernambuco me deu, em especial Milena Kowalczyk e Fabiana Thayse, que se tornaram tão necessárias e amadas.

À minha orientadora Joanna Kulesza, por toda sua orientação, paciência, simpatia, empatia e cuidado comigo, me sinto grata por ter tido você como professora e orientadora.

Ao meu co-orientador Bráulio Barros, pela sua orientação, simpatia, ensinamentos e empatia.

À Universidade Federal de Pernambuco, ao Programa de Pós-graduação em Química – PPGQUÍMICA e em especial a Patrícia Rosa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

À Central Analítica localizada no Departamento de Química (DQF) – UFPE pelas análises de infravermelho.

Ao Departamento de Física – UFPE pelas análises de DRX.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE pelas análises de DRX.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) – UFPE pelas análises de DRX, MEV e microscopia óptica.

“Minha alma breve, breve.

O elemento mais leve
da tabela de Mendeleiev.”

(LEMINSKI, 2013, p.322)

RESUMO

Polímeros de coordenação são materiais híbridos, cristalinos, constituídos basicamente de unidades inorgânicas, cátions ou cluster metálicos coordenados aos ligantes orgânicos multidentados. Estes materiais possuem diversas aplicações devido as suas propriedades únicas como alta área superficial, tamanho de poro ajustável, estabilidade e diversidade estrutural. Diante disso, a produção de materiais compósitos envolvendo polímeros de coordenação é alvo de muitas pesquisas recentes, como por exemplo desenvolvimento de materiais para eletrodos de baterias e supercapacitores. Contudo, geralmente, as MOFs não apresentam boa condutividade elétrica, logo a síntese de compósitos pode vir a sanar este problema. A escolha da metodologia, bem como dos precursores impacta diretamente nas propriedades desses materiais. Logo, neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de polímeros de coordenação baseados em cobalto, analisando os efeitos na morfologia e rendimento de acordo com a utilização da metodologia, sonoquímica ou solvotérmica, e do tipo de contra-íon do sal utilizado, nitrato ou acetato de cobalto. Os compósitos foram sintetizados via método de emulsão *Pickering* variando a concentração de óxido de grafeno (GO) utilizada. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. Os resultados obtidos para os polímeros de coordenação mostraram que a utilização do contra-íon acetato como fonte metálica de cobalto resultou em maiores rendimentos e tamanhos de cristalitos menores em comparação a nitrato. No que se refere a metodologia, o método sonoquímico resultou em partículas com tamanhos de cristalito menores frente ao método solvotérmico. Observou-se também que dependendo da metodologia aplicada, diferentes morfologias foram obtidas para os polímeros de coordenação. Ao respeito dos compósitos, o emprego da metodologia *Pickering* obteve sucesso para a sua formação, uma vez que o polímero foi formado na emulsão estabilizada pelo GO. A concentração de GO entre 1,0 a 2,0 mg/ml mostrou-se como a mais promissora para a produção dos compósitos à base de Co-MOF. Nessa faixa de concentração, o GO pode ter funcionado como suporte para o crescimento dos polímeros na interface das gotículas de emulsão. Em concentrações abaixo e acima dessa faixa, o GO acabou levando a formação novas interações que resultaram na aparição de outras fases relacionadas a um novo polímero de coordenação.

Palavras chave: Emulsão *Pickering*. Compósito. Polímeros de coordenação. Óxido de grafeno.

ABSTRACT

Coordination polymers are hybrid, crystalline materials, consisting basically of inorganic units, cations or metallic clusters, coordinated with multidentate organic ligands. These materials have diverse applications due to their unique properties such as high surface area, adjustable pore size, stability and structural diversity. In view of this, the production of composite materials involving coordinating polymers is the subject of much recent research, such as the development of materials for battery electrodes and supercapacitors. However, in general, MOFs do not have good electrical conductivity, so the synthesis of composites may solve this problem. The choice of methodology, as well as the precursors, directly impacts the properties of these materials. Therefore, this work the synthesis and characterization of coordination polymers based on cobalt were carried out, analyzing the effects on morphology and yield according to the applied methodology, sonochemical or solvothermal, and the type of counter-ion used, nitrate or cobalt acetate. The composites were synthesized using the Pickering emulsion method, varying the concentration of graphene oxide (GO). The materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and optical microscopy. The results obtained for the coordination polymers showed that the use of acetate as a counter ion resulted in higher yields and smaller crystallite sizes compared to nitrate. Regarding the methodology, the sonochemical method resulted in particles with smaller crystallite sizes compared to the solvothermal method. It was also observed that depending on the applied methodology, different morphologies were obtained for the coordination polymers. Regarding composites, the use of the Pickering methodology was successful for its formation, since the polymer was formed in the emulsion stabilized by the GO. The concentration of GO between 1.0 to 2.0 mg / ml was shown to be the most promising for the production of Co-MOF composites. In this concentration range the GO may act as a support for the growth of polymers at the interface of the emulsion droplets. At concentrations below and above this range, the GO led to the formation of new interactions that resulted in the appearance of other phases related to a new coordination polymer.

Keywords: Pickering emulsion. Composites. Coordination polymers. Graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura da MOF-5. Os poliedros azuis representam os clusters de zinco, as esferas cinzas átomos de carbono, as esferas vermelhas átomos de oxigênio e a esfera amarela o tamanho do poro.	21
Figura 2 –	Exemplo de polímero de coordenação. Estão representado átomos de cobalto em rosa, oxigênio em vermelho, nitrogênio em azul, carbono em cinza e hidrogênio em branco.	22
Figura 3 –	Exemplo de rede de coordenação. Estão representado átomos de prata em cinza claro, nitrogênio em azul, carbono em cinza escuro e hidrogênio em verde.	22
Figura 4 –	Representação da MOF-5 baseada em zinco e carboxilatos do grupo de Yaghi..	23
Figura 5 –	Representação das definições de PCs, RCs e MOFs.	23
Figura 6 –	Exemplos de SBUs (traduzido como unidades de construção secundárias) de MOFs com carboxilatos utilizados como blocos de construção.	25
Figura 7 –	Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.	26
Figura 8 –	Série de redes metalorgânicas isoreticulares com topologia cúbica. A esfera amarela representa o volume do poro.	27
Figura 9 –	Esquema dos principais métodos aplicados na síntese de MOFs.	28
Figura 10 –	Equipamentos comumente utilizados em síntese sonoquímicas: a) banho de ultrassom, b) sonicador.	30
Figura 11 –	Estrutura representativa de uma camada de GO.	32
Figura 12 –	Esquema ilustrativo sobre as diferenças entre grafite e seus derivados, por meio da abordagem sintética.	34
Figura 13 –	Ilustração de esquema de emulsão <i>Pickering</i> para fabricação de compósitos MOF@GO. O ciclohexano foi utilizado como fase óleo.	37
Figura 14 –	Resumo das metodologias usadas para a síntese de polímeros de coordenação baseados em íons Co^{2+} .	40
Figura 15 –	Aparência dos compósitos $\text{Co(BTC)}@GO$ após a secagem sintetizados usando ciclohexano como fase óleo.	48
Figura 16 –	Efeito do tamanho de cristalito sobre a largura do pico de difração de: a) uma amostra real com pequeno tamanho de cristalito, b) uma amostra hipotética com rede cristalina de dimensões infinitas.	50

Figura 17 –	Soluções obtidas a partir da mistura de a) nitrato de cobalto e 1,4-H ₂ BDC e b) acetato de cobalto e 1,4-H ₂ BDC, dissolvidas em mistura de DMF e água.	53
Figura 18 –	Aspectos de síntese para o compósito Co(BDC)@GO/1,0/O. Mistura a) antes da sonicação, b) após sonicação, c) após aquecimento a 60°C em banho de óleo e d) após secagem em estufa.	55
Figura 19 –	Aspectos de síntese para o compósito Co(BTC)@GO/1,0/O. Mistura a) antes da sonicação, b) após sonicação, c) após aquecimento a 60°C em banho de óleo e d) após secagem em estufa.	56
Figura 20 –	Emulsões obtidas via método de emulsão Pickering para produção de compósitos Co(BTC)@GO com ciclohexano como fase óleo.	57
Figura 21 –	Espectros de infravermelho dos polímeros de coordenação Co(BDC) sintetizados comparados com espectro do ligante de partida.	58
Figura 22 –	Representação esquemática dos modos de coordenação mais comuns metal-carboxilato reportados na Cambridge Crystallographic Database.	59
Figura 23 –	Difratogramas das amostras. do padrão de difração simulado (artigo) e ajustado dos polímeros de coordenação Co(BDC) comparados com o padrão do ligante de partida.	60
Figura 24 –	Visualização da estrutura [Co ₂ (OH) ₂ 1,4-BDC] _n ao longo do eixo b.	61
Figura 25 –	Modos de visualização para estrutura [Co ₂ (OH) ₂ BDC]: a) célula unitária da rede de coordenação com os octaedros A e B; e rede de coordenação parcialmente estendida nos eixos b em b), eixo c em c) e eixo a em d).	62
Figura 26 –	Análise termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) para amostras Co(BDC); a),c), d) em atmosfera de nitrogênio a 10 °C/min ; b) em atmosfera de ar 2 °C/min.	65
Figura 27 –	Micrografias obtidas para as amostras: a) e b) Co(BDC)AS; c) e d) Co(BDC)AE; e) e f) Co(BDC)NE.	68
Figura 28 –	Espectros de infravermelho dos polímeros de coordenação Co(BTC) sintetizados comparados com o espectro do ligante de partida.	69
Figura 29 –	Difratogramas das amostras e do padrão de difração simulado dos polímeros de coordenação Co(BTC) comparados com o padrão do ligante de partida.	71
Figura 30 –	Visualização da estrutura Co ₃ (BTC) ₂ .12H ₂ O ao longo do eixo c. Em azul estão representados os átomos de cobalto, em vermelho	72

os de oxigênio, em cinza os de carbono e em branco os de hidrogênio.

Figura 31 –	Modos de visualização para estrutura $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: a) célula unitária do polímero de coordenação; e rede parcialmente estendida ao longo do eixo c em b) e do eixo b em c).	73
Figura 32 –	Análise termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) para amostras $\text{Co}(\text{BTC})$; a) em atmosfera de nitrogênio a $2^\circ\text{C}/\text{min}$; b) em atmosfera de ar $10^\circ\text{C}/\text{min}$.	74
Figura 33 –	Micrografias obtidas para as amostras: a) $\text{Co}(\text{BTC})\text{AS}$; c) – f) $\text{Co}(\text{BTC})\text{AE}$; e histograma de distribuição de partículas para $\text{Co}(\text{BTC})\text{AS}$ em b).	76
Figura 34 –	Espectros de IV para os compósitos $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/\text{C}$.	78
Figura 35 –	Difratogramas para os compósitos $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/\text{C}$, óxido de grafeno (GO1) e padrões simulados para $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{BTC})_2 (\text{H}_2\text{O})_4$].	79
Figura 36 –	Modos de coordenação existentes no complexo $[\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.	81
Figura 37 –	Modos de visualização para o complexo $[\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ em a) visão ao longo do eixo c; b) projeção da estrutura ao longo do eixo b mostrando o empilhamento das camadas de ligante.	82
Figura 38 –	Imagens da microscopia ótica para amostra $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/0,1/\text{C}$ sob luz polarizada.	83
Figura 39 –	Imagens da microscopia ótica para amostra $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/0,2/\text{C}$ sob luz polarizada.	83
Figura 40 –	Microscopia ótica para amostra $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/0,5/\text{C}$ sob luz polarizada.	84
Figura 41 –	Microscopia ótica para amostra $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/1,0/\text{C}$ sob luz polarizada.	85
Figura 42 –	Microscopia ótica para amostra $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/2,0/\text{C}$ sob luz polarizada.	85
Figura 43 –	Microscopia ótica para amostra $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/3,0/\text{C}$ sob luz polarizada.	86
Figura 44 –	Espectros de infravermelho para o compósito $\text{Co}(\text{BDC})@\text{GO}/1,0/\text{O}$ e seus precursores, H_2BDC e GO1, comparado ao espectro da $\text{Co}(\text{BDC})\text{AS}$.	87
Figura 45 –	Difratogramas para os compósitos $\text{Co}(\text{BDC})@\text{GO}/0,1/\text{O}$, óxido de grafeno (GO1), $\text{Co}(\text{BDC})\text{AS}$ e padrão simulado para $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]$.	89

Figura 46 –	Modos de visualização para a estrutura $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]$ em a) célula unitária ao b) ao longo do eixo c e seu diagrama químico, c) ao longo do eixo b.	90
Figura 47 –	Micrografias obtidas para as amostras: a) $\text{Co}(\text{BDC})\text{AS}$; b) $\text{Co}(\text{BDC})@\text{GO}/0,1/\text{O}$; c) análise elementar de espectrometria por energia dispersiva (EDS) para $\text{Co}(\text{BDC})@\text{GO}/0,1/\text{O}$.	91
Figura 48 –	Espectros de infravermelho do compósito $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/1,0/\text{O}$ sintetizado comparados com o espectro do ligante de partida, óxido de grafeno e polímero $\text{Co}(\text{BTC})\text{AS}$.	92
Figura 49 –	Difratogramas para os compósitos $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/0,1/\text{O}$, óxido de grafeno (GO1), $\text{Co}(\text{BTC})\text{AS}$ e padrão simulado para $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.	93
Figura 50 –	Micrografias obtidas para as amostras: a) $\text{Co}(\text{BTC})\text{AS}$; b) $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/0,1/\text{O}$; c) análise elementar de espectrometria por energia dispersiva (EDS) para $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/0,1/\text{O}$.	94
Figura 51 –	Estrutura e difratogramas calculados para o polímero $[\text{Co}_3(\text{OH})_3\text{BDC}]$ segundo resultado experimental ($\text{Co}(\text{BDC})\text{AS}$), simulado (ficha ajustada) e simulado (ficha original). Os átomos de cobalto estão representados em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resumo comparativo entre métodos de síntese de GO.	33
Tabela 2 –	Reagentes e solventes utilizados neste trabalho.	39
Tabela 3 –	Relação das metodologias e sais precursores utilizados nas sínteses dos polímeros Co(BDC) e seus respectivos rendimentos.	41
Tabela 4 –	Relação das metodologias e sais precursores utilizados nas sínteses do polímero Co(BTC) e seus respectivos rendimentos.	43
Tabela 5 –	Massa dos precursores utilizados na síntese dos compósitos via método de emulsão Pickering com octanol como fase óleo.	45
Tabela 6 –	Concentrações de GO na síntese dos compósitos via método de emulsão <i>Pickering</i> com ciclohexano como fase óleo e massa obtida dos compósitos.	47
Tabela 7 –	Tamanho de cristalito calculado para as amostras Co(BDC).	63
Tabela 8 –	Dados de análise de decomposição térmica das amostras Co(BDC).	66
Tabela 9 –	Tamanho de cristalito para as amostras Co(BTC).	74
Tabela 10-	Dados de análise de decomposição térmica para amostras Co(BTC).	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1,4-H ₂ BDC	Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico ou ácido tereftálico
1,3,5-H ₃ BTC	Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico ou ácido trimésico
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Co-MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i> de cobalto
Co-PCs	Polímeros de coordenação de cobalto
DMF	N,N-Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>
GO	<i>Graphene oxide</i>
IV	Espectroscopia de Infravermelho
IRMOFs	<i>Isorecticular Metal Organic Frameworks.</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
PC	Polímero de coordenação
rGO	<i>Reduced Graphene Oxide</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos	19
1.1.1	OBJETIVOS GERAIS	19
1.1.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Redes Metalorgânicas (<i>Metal-Organic Frameworks – MOFs</i>).....	20
2.1.1	HISTÓRICO E TERMINOLOGIA.....	20
2.1.2	CARACTERÍSTICAS	24
2.1.3	MÉTODOS DE SÍNTESE	27
2.2	Materiais carbonáceos	31
2.3	Compósitos PC@GO	35
2.4	Emulsão <i>Pickering</i>	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.4	Síntese de compósitos PC@GO	45
3.4.1	SÍNTESE VIA MÉTODO DE EMULSÃO <i>PICKERING</i>	45
3.4.1.1	Octanol como fase óleo	45
3.4.1.2	Síntese via método de emulsão <i>Pickering</i> (fase óleo: ciclohexano) .	46
3.5	Caracterização dos materiais	48
3.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	48
3.5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	51
3.5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)	51
3.5.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA-DTG).....	51
3.5.5	MICROSCOPIA ÓTICA (MO)	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Aspectos de síntese	53

4.1.1	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	53
4.1.2	COMPÓSITOS	54
4.2	Caracterização das amostras Co(BDC)	57
4.3	Caracterização das amostras Co(BTC).....	69
4.4	Compósitos preparados via método emulsão Pickering (fase óleo ciclohexano).....	77
4.5	Compósitos PC@GO via método emulsão Pickering (fase óleo octanol).....	87
4.5.1	COMPÓSITO Co(BDC)@GO	87
4.5.2	COMPÓSITO Co(BTC)@GO	92
5	CONCLUSÃO	95
6	PERSPECTIVAS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE A - AJUSTE DA FICHA CRISTALOGRÁFICA CCDC Nº 153067.....	108

1 INTRODUÇÃO

O consumo global de energia tem crescido de maneira exponencial nas últimas décadas e a expectativa é de que sofra um aumento de 56% até 2040. O cenário atual de fontes de energia utilizadas ainda baseia 80% do seu consumo em materiais derivados de combustíveis fósseis, o que impacta diretamente o meio ambiente causando o aumento do aquecimento global e podendo resultar numa crise energética grave. Neste panorama, a busca por fontes de energia mais ecologicamente amigáveis, surge como uma perspectiva na diminuição dos impactos ambientais, como também no melhoramento da eficiência energética (H. Zhang et al., 2017).

Contudo, muitos dos dispositivos de armazenamento de energia, como baterias íon-lítio (LIBs) e supercapacitores (SCs), não suprem a demanda energética de sistemas maiores, como também encontram limitações para uso em automóveis e dispositivos eletrônicos. Meios de transporte elétricos, como carros híbridos, elétricos e suas variantes, são sistemas que podem absorver essa energia afim de reduzir o consumo e poluição de fontes fósseis. A viabilidade dessa tecnologia depende de dispositivos de armazenamento com parâmetros suficientes de alta densidade energética e potência, como as baterias de alta performance e supercapacitores. Todavia, nem os supercapacitores e nem as baterias de lítio conseguem suprir a demanda energética/custo de veículos elétricos, atualmente. Uma vez que as baterias sofrem de baixa densidade de potência (200 W kg^{-1}) apesar de oferecer altas densidades de energia ($\sim 100 \text{ Wh kg}^{-1}$) e boa vida útil (estabilidade cíclica); já os supercapacitores sofrem de baixa densidade energética (10 Wh kg^{-1}) todavia oferecem alta densidade de potência (10 kW kg^{-1}) e boa vida útil ($> 10^5$ ciclos). Em suma, nenhum dos dois dispositivos é capaz de oferecer sozinho altas densidades de energia e potência atrelado a estabilidade cíclica (H. Zhang et al., 2017).

A escolha de materiais para eletrodos que atuem de maneira sinérgica, afim de oferecer altas densidades de energia e potência é emergente. Nesse sentido, a síntese de compósitos baseados em polímeros de coordenação (PCs) e materiais carbonáceos surge como uma alternativa, uma vez que aliam a porosidade, área superficial, possibilidade de design, diversidade estrutural e estabilidade dos PCs às propriedades de condução elétrica de materiais carbonáceos como o grafeno e seus derivados.

A escolha do método de síntese tanto dos precursores quanto do compósito final é de suma importância, posto que influencia diretamente a morfologia e as propriedades do material. Assim sendo, a utilização de metodologia sonoquímica para a produção de polímeros de coordenação ainda é recente e alvo de muitos estudos, como neste trabalho (Farha et al., 2012; Y. R. Lee, Kim, & Ahn, 2013; K. Liu et al., 2011; Mason & Lorimer, 2002; Safarifard & Morsali, 2012). Somado a isso, a metodologia de emulsão Pickering para a síntese de compósitos surge como uma inovação nesse campo.

1.1 Objetivos

1.1.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar de polímeros de coordenação a base de Co^{2+} (Co-PCs) e seus compósitos com óxido de grafeno (Co-PCs@GO).

1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- I. Sintetizar e caracterizar polímeros de coordenação baseados em cobalto e ligantes 1,4-benzenodicarboxilato (Co-BDC) e 1,3,5-benzenotricarboxilato (Co-BTC);
- II. Estudar o efeito do contra-íon do sal de cobalto (acetato ou nitrato), e da metodologia, sonoquímica e solvotérmica, na síntese dos polímeros Co(BDC);
- III. Estudar o efeito das metodologias sonoquímica e solvotérmica na síntese dos polímeros Co(BTC);
- IV. Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno;
- V. Sintetizar e caracterizar compósitos Co(BDC)@GO e Co(BTC)@GO via método emulsão *Pickering*, utilizando octanol como fase óleo;
- VI. Sintetizar e caracterizar de compósitos Co(BTC)@GO via método emulsão *Pickering* utilizando ciclohexano como fase óleo;
- VII. Estudar o efeito de diferentes concentrações do óxido de grafeno na preparação dos compósitos Co(BTC)@GO via método de emulsão *Pickering*

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Redes Metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks – MOFs*)

2.1.1 HISTÓRICO E TERMINOLOGIA

A primeira definição do termo “polímero de coordenação” foi utilizada, inicialmente, por J.C.Bailar em 1964 ao estabelecer parâmetros de construção e propriedades de compostos envolvendo íons metálicos e ligantes orgânicos (Biradha, Ramanan, & Vittal, 2009). Contudo, o primeiro relato da produção de um polímero de coordenação data do século XVIII, quando Diesbach, por um acaso, criou o azul da prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) enquanto tentava obter um pigmento vermelho. Porém, atualmente sabe-se que não trata-se de um polímero de coordenação, já que sua estrutura é “finita” (Batten, Neville, & Turner, 2009).

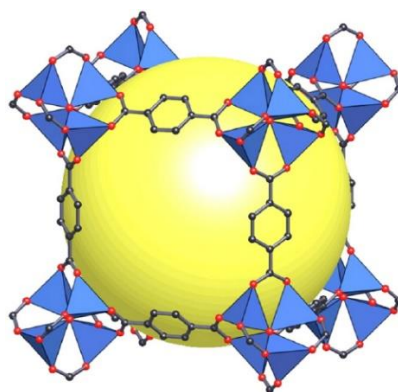
Todavia, somente em 1965 veio a primeira publicação científica utilizando o termo polímero de coordenação. Nesse trabalho, Tomic sintetizou materiais baseados em centros metálicos (zinco, ferro e níquel) e ácidos carboxílicos aromáticos, os quais apresentavam uma alta estabilidade térmica, como principal característica (Tomic, 1965). Entretanto, anteriormente, um trabalho publicado por Kinoshita e colaboradores em 1959 já tratava sobre esses materiais sem o uso da terminologia polímeros de coordenação. Essa publicação envolvia a síntese de um sólido de coordenação por meio de interações covalentes entre íons $\text{Cu}(\text{I})$ tetraédricos e adiponitrila como ligante (Frem et al., 2018; Kinoshita, Matsubara, Higuchi, & Saito, 1959).

A popularização da pesquisa envolvendo polímeros de coordenação, começou a ter mais impacto no meio científico após um trabalho publicado, em 1989, por Hoskins e Robson. Nele, o conceito de estruturas poliméricas porosas baseadas em ligações covalentes metal-ligante foi introduzido utilizando o princípio de conexão modular nó-espaçador de Wells (Wells, 1978). Essa conexão foi relacionada a parte inorgânica-orgânica dos materiais, onde os “nós” se referem aos metais ou clusters metálicos de figuras geométricas, as quais estão unidas aos “espaçadores”, ou seja, os ligantes orgânicos, de modo que o planejamento da estrutura de novos materiais fosse possível (Hoskins & Robson, 1989). Este trabalho serviu como base para a introdução e crescimento de estudos de MOFs, uma classe de polímeros de

coordenação com repetição de unidades coordenadas e uma, duas ou três dimensões.

A partir dos anos 90 o termo “MOF” do inglês *metal organic framework* surgiu na literatura de periódicos, sendo popularizado em 1999 nos trabalhos de Yaghi e Li (Omar Mi Yaghi & Li, 1995). O marco no estudo das MOFs veio nos trabalhos do grupo de Li, onde foi sintetizado o primeiro polímero de coordenação com elevada porosidade e estabilidade. Os autores o denominaram como MOF-5 ou $[Zn_4O(BDC)_3]$ (Figura 1). Tratava-se de um material com agrupamentos de Zn_4O e ácido tereftálico (BDC) como ligante, o qual exibiu uma área BET de $3800 \text{ m}^2/\text{g}$ e estabilidade térmica até 300°C (H. Li et al., 1998).

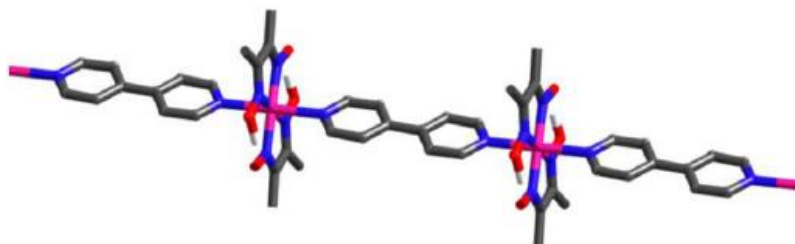
Figura 1 - Estrutura da MOF-5. Os poliedros azuis representam os clusters de zinco, as esferas cinzas átomos de carbono, as esferas vermelhas átomos de oxigênio e a esfera amarela o tamanho do poro.



Fonte: Adaptada de (Kaye, Dailly, Yaghi, & Long, 2007).

Ao longo dos anos, várias foram as terminologias abordadas nos trabalhos científicos reportados para esses materiais como, rede de coordenação (RC), polímero de coordenação (PC) e rede metalorgânica (MOF). Em 2013, em um relatório, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) trouxe uma guia de nomenclatura para esses compostos. Neste guia, a definição para polímeros de coordenação é mais geral e mais inclusiva do que os termos coloquiais utilizados por químicos, já que são definidos como compostos constituídos pela repetição de unidades coordenadas, as quais podem crescer em uma, duas ou três dimensões (Batten et al., 2013). Na figura 2 está representado um exemplo desse material.

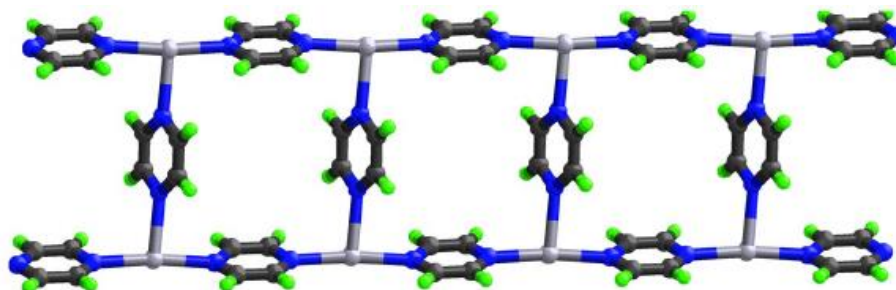
Figura 2 - Exemplo de polímero de coordenação. Estão representado átomos de cobalto em rosa, oxigênio em vermelho, nitrogênio em azul, carbono em cinza e hidrogênio em branco.



Fonte:(Batten et al., 2013).

Apesar do termo polímero de coordenação ser mais comumente utilizado e muitas vezes como sinônimo de redes de coordenação, a IUPAC defende a diferenciação entre os termos, definindo rede de coordenação como um composto com repetição de unidades de forma unidimensional unidas através de ligações cruzadas com outras cadeias resultando em dimensões 2D ou 3D (Batten et al., 2013). Na figura 3 está apresentada um exemplo de rede de coordenação.

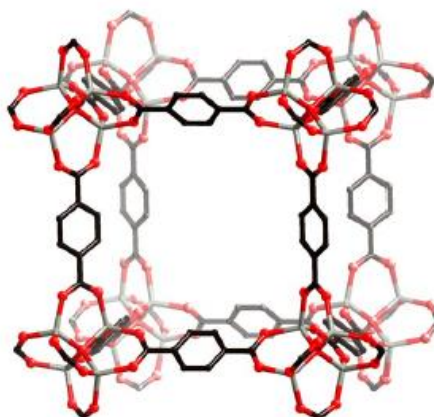
Figura 3 - Exemplo de rede de coordenação. Estão representado átomos de prata em cinza claro, nitrogênio em azul, carbono em cinza escuro e hidrogênio em verde.



Fonte: (Batten et al., 2013).

Como um subgrupo das redes de coordenação estão a redes metalorgânicas ou abreviadamente MOF do inglês *metal-organic framework*. Esses materiais são definidos como redes de coordenação entre metais e ligantes orgânicos, as quais formam estruturas contendo potenciais vazios (Batten et al., 2013). Na figura 4, está representada um exemplo desse material.

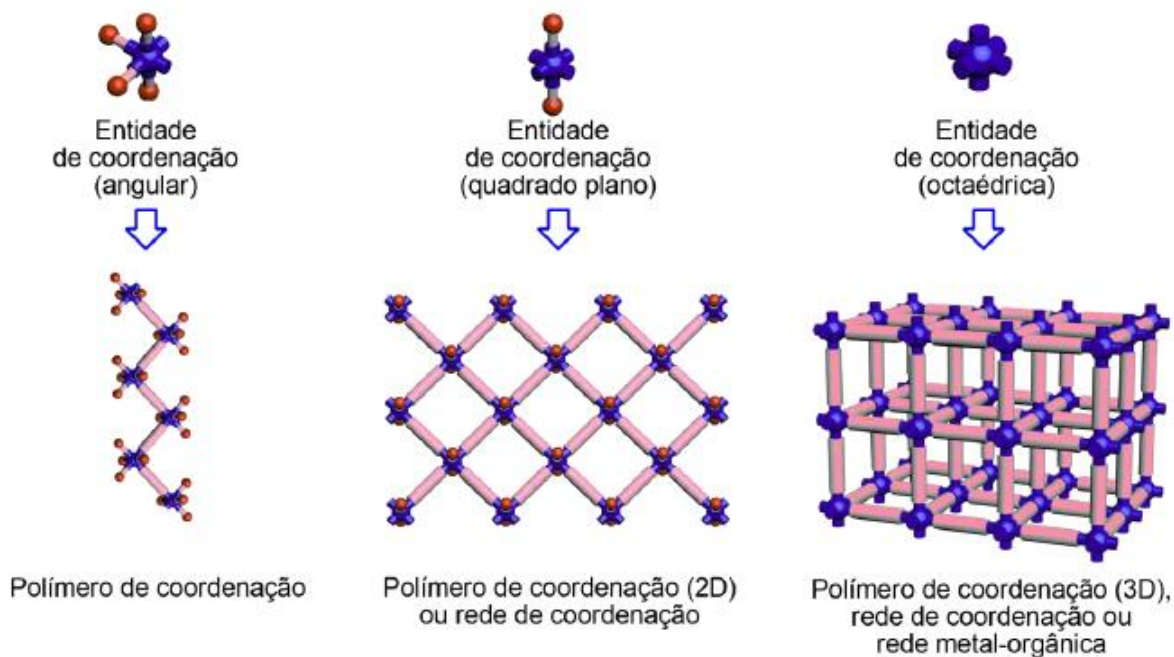
Figura 4 - Representação da MOF-5 baseada em zinco e carboxilatos do grupo de Yaghi.



Fonte: (Batten et al., 2013).

Apesar de todas as definições dadas nesta seção, todos os termos acabam sendo utilizados ainda ao se referir a polímeros de coordenação (denominação mais frequente). As redes de coordenação são consideradas um subgrupo dos polímeros de coordenação; e as MOFs um subgrupo das redes de coordenação (Batten et al., 2013). Um esquema simplificado que aborda essas definições está apresentado na figura 05.

Figura 5 - Representação das definições de PCs, RCs e MOFs.



Fonte: (Martins & Ronconi, 2017).

2.1.2 CARACTERÍSTICAS

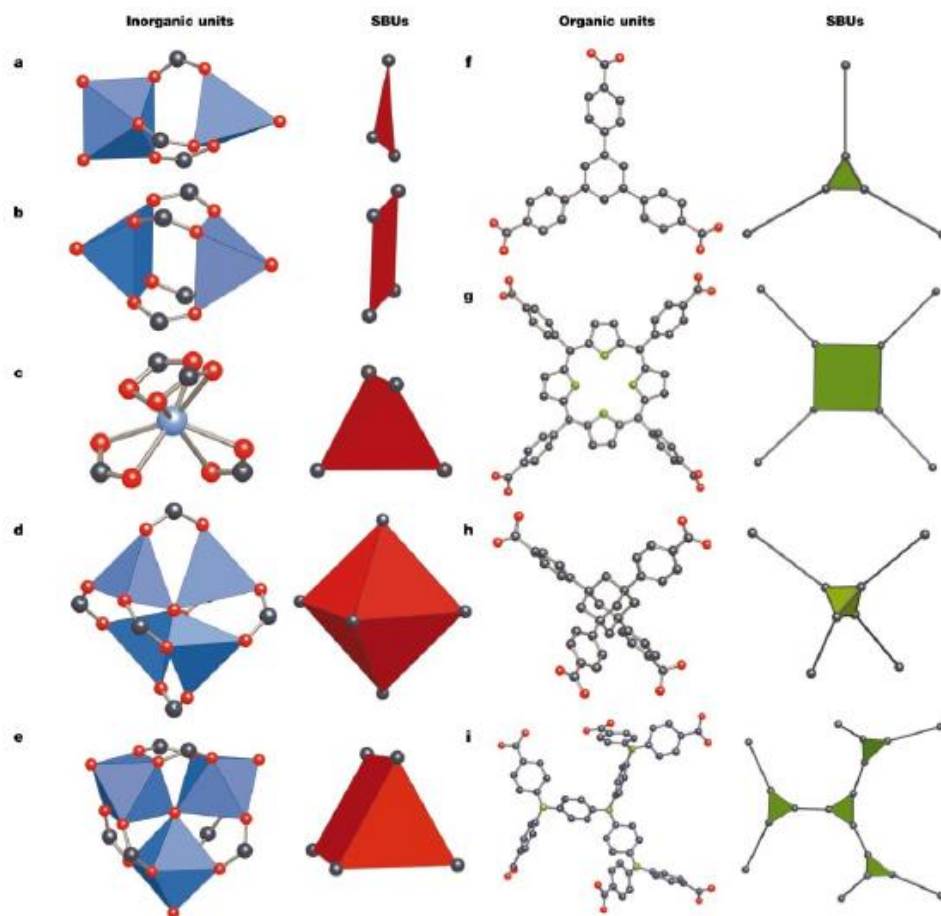
Redes metal-orgânicas configuram uma nova classe de polímeros porosos bi ou tridimensionais constituídos por centros metálicos (íons ou clusters) coordenados a ligantes orgânicos multidentados. A variabilidade de unidades orgânicas e inorgânicas existentes, permite uma infinidade de possibilidades de síntese de novas estruturas híbridas (Barros, de Lima Neto, de Oliveira Frós, & Kulesza, 2018). Tanto que nos últimos anos o número de depósitos de estrutura de MOF tem crescido exponencialmente, atingindo 99.075 MOFs em janeiro de 2020, no subconjunto CSD MOF (versão 2020.0 CSD), integrado ao ConQuest, software desenvolvido pela Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) (Bruno et al., 2002; Moghadam et al., 2020). Em razão dessa diversidade estrutural e química, existe a possibilidade de controle de tamanho, forma e funcionalidade dos poros.

As propriedades físico-químicas únicas apresentadas pelas MOFs como elevada área superficial, design e funcionalização de poro, alta cristalinidade, microporosidade permanente, baixa densidade, boas estabilidades térmica e química são o que tornam esse material tão único e objeto de tantas pesquisas recentes (Farha et al., 2012). Tais propriedades estão relacionadas à sua escala nanométrica, as quais muitas vezes se diferenciam dos materiais tipo “bulk”, devido a dependência da razão área-volume.

A estrutura de uma MOF se forma via síntese reticular através de interações fortes entre as unidades inorgânicas (ácido de Lewis) e as unidades orgânicas (base de Lewis). Essas ligações ocorrem por reconhecimento molecular que orientam a formação da estrutura por um processo de auto-montagem (Lehn, 2007). Interações supramoleculares mais fracas por exemplo, interações pi-pi, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, direcionam o empacotamento cristalino na formação da estrutura.

Além dos blocos de construção primários, metais e ligantes orgânicos, as redes de coordenação podem ser construídas a partir de agregados metal-oxigênio (secondary building units – SBUs) e ligantes orgânicos, como mostrado na figura 06 (Omar M. Yaghi et al., 2003).

Figura 6 - Exemplos de SBUs (traduzido como unidades de construção secundárias) de MOFs com carboxilatos utilizados como blocos de construção.

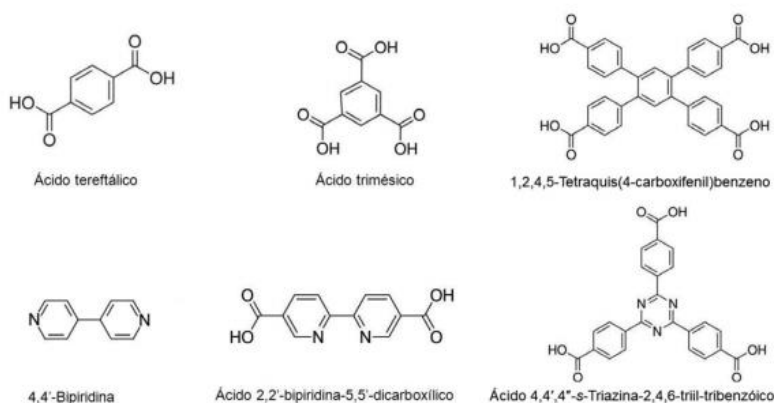


Fonte: (Omar M. Yaghi et al., 2003).

Como relatado anteriormente, diversas são as estruturas que podem ser formadas para as MOFs, uma vez que na química de coordenação, vários metais apresentam mais de um número de coordenação, e como consequência, os íons podem assumir diferentes formas geométricas. Outro fator que contribui para a gama de estruturas que podem ser formadas, são os ligantes. No geral, os ligantes utilizados na síntese das MOFs são compostos orgânicos com a presença de anéis aromáticos e átomos doadores de elétrons, funcionando como base de Lewis (Rowse & Yaghi, 2004). Esses ligantes devem possuir pelo menos duas ramificações funcionalizadas para se ligarem a dois ou mais sítios metálicos, ou seja, devem ser polifuncionais. Através das funções orgânicas dos ligantes é onde ocorre essa funcionalização, por meio da existência de átomos doadores de pares de elétrons. Nas ramificações dos anéis aromáticos geralmente encontram-se funções como ácidos carboxílicos (desprotonam formando carboxilatos na construção da MOF), amidas, aminas,

sulfonatos, imidazolatos entre outros (Barros et al., 2018; Batten et al., 2009; Rowsell & Yaghi, 2004). A figura 07 apresenta alguns dos ligantes mais utilizados nas sínteses de MOFs.

Figura 7 - Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.

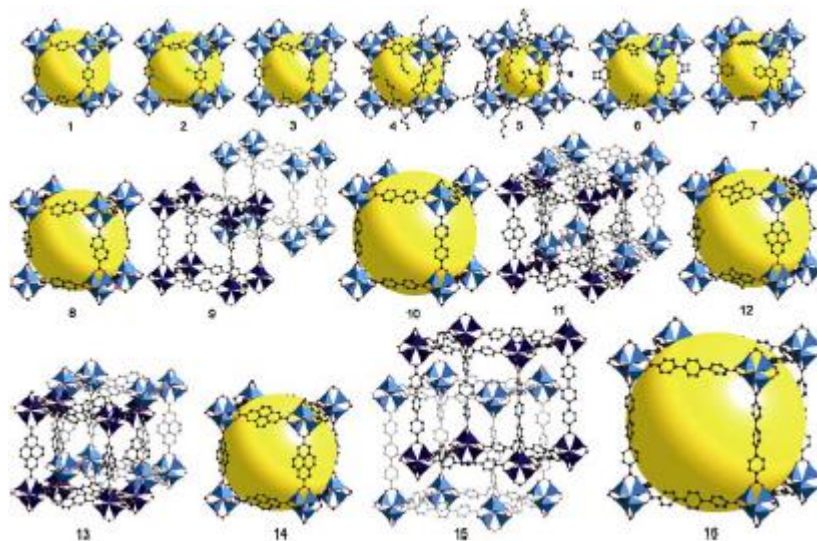


Fonte: (Ramos, Tanase, & Rothenberg, 2014).

Os ligantes exercem influência direta na porosidade das MOFs, uma vez que são eles que dimensionam os poros da estrutura, pois funcionam como “arestas” que conectam os “vértices” metálicos. Logo, quanto maior o ligante utilizado, maior será o tamanho de poro (J. Liu et al., 2012). Um exemplo da aplicação dessa propriedade pode ser dado na formação de MOFs com a mesma topologia de rede denominadas como isoreticulares (IRMOFs). Nesse material, é possível, através do controle e direcionamento dos blocos de construção, a obtenção de poros de tamanhos e funcionalidades diferentes (Rowsell & Yaghi, 2004).

Na figura 08, está um exemplo de IRMOF sintetizado pelo grupo de Yaghi e colaboradores a $Zn_4O(BDC)_3(DMF)_8(C_6H_5Cl)$, mais conhecida como MOF-5. Fazendo uso de princípios da química reticular, os autores conseguiram sintetizar uma série de redes isoreticulares, com tamanho de poros variados e mesma topologia cúbica, utilizando ligantes de comprimentos diferentes. Somado a isso, sintetizaram também redes reticulares com poros de mesmo tamanho e diferentes funcionalidades modificando o ligante.

Figura 8 - Série de redes metalorgânicas isoreticulares com topologia cúbica. A esfera amarela representa o volume do poro.



Fonte: (Rowsell & Yaghi, 2004).

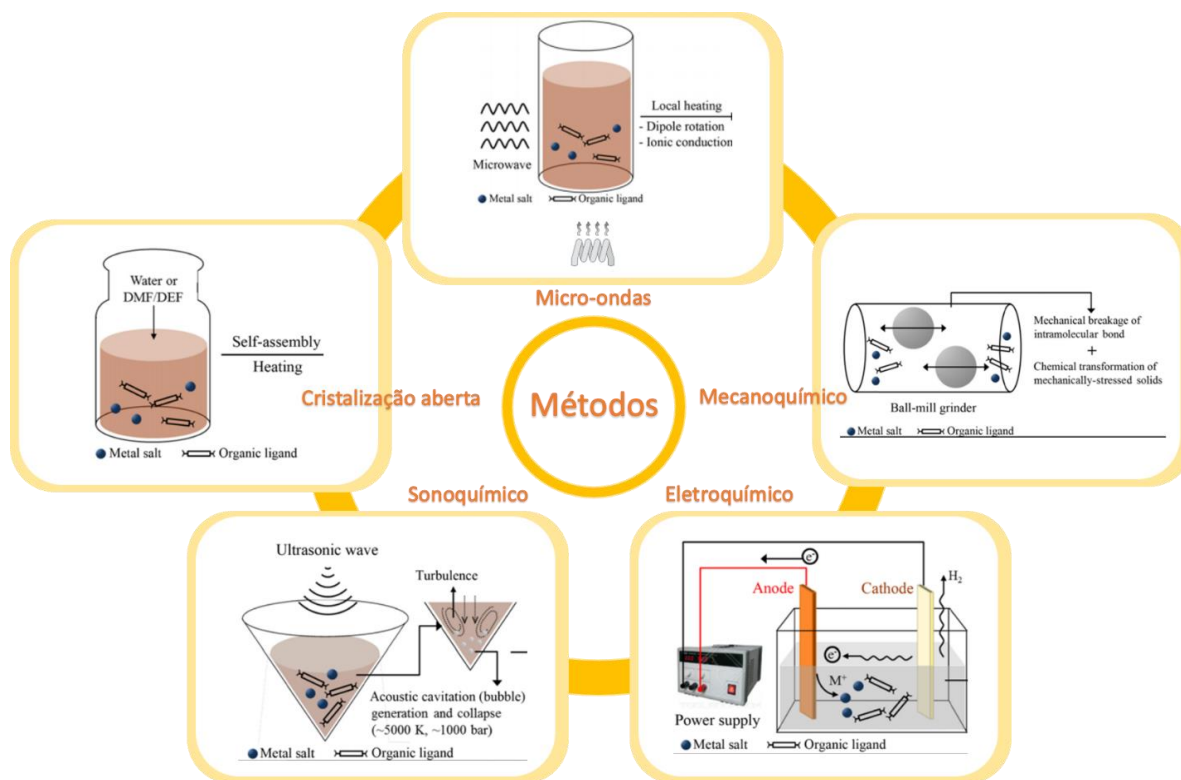
2.1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

As sínteses de redes metalorgânicas são realizadas, geralmente, em fase líquida envolvendo a solubilização de um precursor metálico e do ligante orgânico em uma mistura de solventes, adequando as proporções dos precursores e solventes, temperatura, metodologia e etc. afim de obter a estrutura desejada (Stock & Biswas, 2012).

Além dos materiais precursores, a escolha do método de síntese das redes metalorgânicas influencia diretamente a morfologia e topologia do material sintetizado, direcionando-o para um tipo de aplicação.

Devido a importância da metodologia utilizada na síntese das redes, diversas são as rotas possíveis de obtenção desses materiais. Algumas das principais rotas de síntese reportadas na literatura são os métodos de difusão lenta, mecanoquímico, assistido por micro-ondas, eletroquímico, solvo(hidro)termal e sonoquímico. Um resumo esquemático está apresentado na figura 09.

Figura 9 - Esquema dos principais métodos aplicados na síntese de MOFs.



Fonte: Adaptado da referência (Y. R. Lee et al., 2013).

A técnica de difusão lenta caracteriza-se como uma das primeiras e mais tradicionais na síntese de polímeros de coordenação. De início, os precursores são colocados em contato no solvente escolhido por meio de agitação até completa dissolução. O crescimento dos cristais ocorre via difusão lenta por meio da saturação da solução e evaporação dos solventes. Essa metodologia consta como uma das mais simples, porém com grande tempo reacional, partículas grandes e baixo rendimento. (Paz & Rocha, 2014). Contudo, o material obtido frequentemente leva a obtenção de monocristais que podem ser analisados por meio da difração de raios-x de monocristal.

O método mecanoquímico não faz uso de solventes (fase líquida) e consiste na mistura dos precursores que reagem pela simples mistura de componentes, por exemplo por meio da moagem. É um método simples, rápido, ambientalmente amigável devido a não utilização de solventes e pode ser utilizado para ligantes que apresentem baixa solubilidade em solventes (Stock & Biswas, 2012).

A síntese de MOFs em reatores assistida por micro-ondas se baseia na interação dessas ondas eletromagnéticas com as cargas móveis do meio, através de

mecanismos de rotação de dipolo e condução iônica para a produção de nanocristais uniformes. Se trata de um método rápido devido a velocidade de reação provocada, uma vez que o aquecimento de toda a mistura é eficaz do ponto de vista cinético (Lidstrom, Tierney, Wathey, & Westman, 2001).

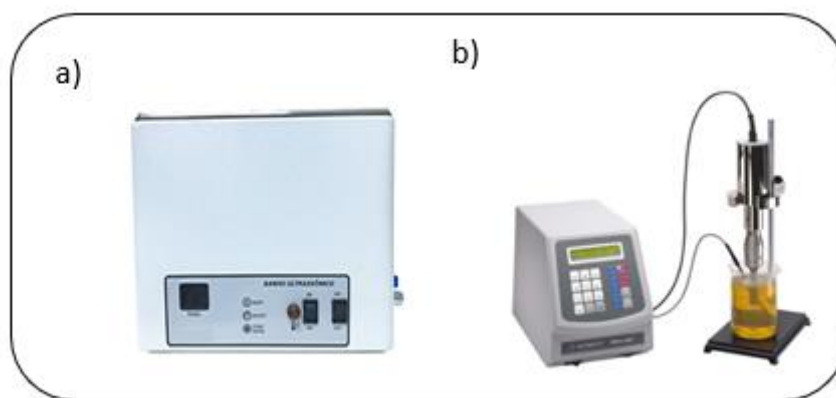
A síntese de MOFs via método eletroquímico pode ser realizada através de duas abordagens, catódico e anódico. No processo anódico, os cátions metálicos são fornecidos ao meio via oxidação do material do eletrodo, os quais se coordenam ao ligante orgânico presente na solução eletrolítica. Este processo também é conhecido como dissolução anódica. No processo catódico, ambos precursores, cátions metálicos e ligantes orgânicos, já estão presentes no meio eletrolítico. A coordenação entre os precursores acontece através do aumento do pH, o qual promove a desprotonação do ligante e formação da MOF. Este método, apresenta vários aspectos positivos como um tempo de reação curto (~ minutos a 2 horas), maior controle reacional, dispensável o uso de sais metálicos (via anódica), como também pode ser realizado a temperatura ambiente. Contudo, existe a possibilidade de formação de subprodutos e em alguns casos faz-se necessário o uso de aditivos para evitar a redução de cátions metálicos (Barros et al., 2018).

No método solvotérmico, a reação entre os precursores dissolvidos em um solvente orgânico, em água (hidrotermal) ou numa mistura de solventes, acontece dentro de um reator selado ou tubo de ensaio fechado, submetidos ao aquecimento (acima da temperatura de ebulição do solvente) e pressão (induzida ou autogerada). Essas condições favorecem a formação de microcristais devido a sinergia entre uma nucleação lenta e rápido crescimento do cristal. Tipicamente, requer um tempo reacional longo afim de atingir a temperatura desejada em todo o sistema, conduzindo a energia térmica igualmente, mas oferece um bom rendimento (Barros et al., 2018). Apesar dos benefícios oferecidos pelo uso de temperaturas elevadas, o método pode levar a formação de óxidos e impurezas, impactando a qualidade do material obtido. Atualmente, a utilização de métodos que empregam energia térmica através da promoção de aquecimento de forma não-convencional, como micro-ondas e sonoquímico são utilizados no sentido de evitar esses problemas (Biemmi, Christian, Stock, & Bein, 2009).

O método sonoquímico consiste na aplicação de radiação de alta energia a uma mistura contendo os precursores da MOF e um solvente (ou mistura de solventes). Isso acontece por meio de vibrações mecânicas cíclicas promovidas por

um ultrassom que utiliza frequências de 20 kHz a 10 MHz (Barros et al., 2018). Dentre os equipamentos que podem ser utilizados estão o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica de imersão direta (sonicador). Este último é constituído por uma sonda (probe) de titânio acionada por um transdutor piezoelétrico, a qual é imersa no vaso reacional (BIOVERA, 2020).

Figura 10 - Equipamentos comumente utilizados em síntese sonoquímicas: a) banho de ultrassom, b) sonicador.



Fonte: <https://www.biovera.com.br/banho-de-ultrassom-bio-ultra/>;
<https://www.biovera.com.br/sonicador-sonics-vibra-cell-vcx-500-vcx-750/>

A promoção de reações químicas pelo ultrassom, baseia-se no contato de radiações de alta energia com líquidos produzindo o fenômeno de cavitação acústica. Esse fenômeno físico consiste, basicamente, na formação, crescimento e colapso de bolhas. O colapso acontece de maneira rápida (microsegundos) e adiabática. A formação de bolhas acontece pela passagem das ondas longitudinais do ultrassom pelo líquido, a qual resulta em ciclos de compressão e descompressão, ou seja, aumento ou diminuição da densidade do líquido na região. Altos valores de pressão e temperatura são atingidos durante o processo de compressão (~1000 atm e 5000K) devido à grande concentração de energia em “hotspots”. Esse “pontos quentes” são transientes localizados de energia importantes para a quebra e formação de ligações (Mason & Lorimer, 2002; Safarifard & Morsali, 2012).

A metodologia sonoquímica promove nucleação homogênea, acelera reações químicas e inicia reações que não ocorreriam em condições ambientes, devido as condições promovidas no meio como calor, contato entre os materiais, mistura e

produção de radicais livres que funcionam como fortes oxidantes e redutores em diversas reações sonoquímicas em meio aquoso (K. Liu et al., 2011).

Existem ainda os parâmetros adotados na síntese escolhida que influenciam no material. Dentre eles estão o pH, solventes e suas proporções, emprego de temperatura, aditivos, tempo de reação, efeito do contra-íon, concentração, pressão, solubilidade, processo de lavagem e secagem configuram-se também como aspectos importantes na obtenção e rendimento dos materiais (Barros et al., 2018; Kulesza, Barros, & Alves, 2013; Rowsell & Yaghi, 2004; Stock & Biswas, 2012).

2.2 Materiais carbonáceos

O grafeno é um material nanoestruturado bidimensional e cristalino formado por uma camada de átomos de carbono organizados numa estrutura hexagonal que se assemelha a um favo de mel. A história do GO data de muitas décadas atrás envolvida em pesquisas referentes a química do grafite. O primeiro relato de síntese foi feito por B.C. Brodie em 1859 quando o cientista investigava a reatividade do grafite executando sucessivos tratamentos oxidativos. O cientista observou que os tratamentos resultaram no aumento da porção de oxigênio em relação às quantidades de carbono e hidrogênio no material, resultando num aumento de massa total do grafite. Brodie denominou o material como “*graphon*”, o qual mais de 150 anos depois foi alterado para grafeno (Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010).

Ao longo dos anos, muitas tentativas de síntese foram realizadas afim de se obter um material cada vez melhor. Mas foi somente em 2004 que os físicos André Geim e Kostya Novoselov obtiveram um grafeno de alta qualidade. Através de uma técnica simples de exfoliação mecânica utilizando uma fita adesiva, os cientistas conseguiram descascar uma camada de grafite com espessura de apenas um átomo, o grafeno. Foi assim que em 2010, esses cientistas ganharam o Prêmio Nobel de Física devido às suas pesquisas com o grafeno (H. C. Lee et al., 2017). Desde então, as pesquisas com grafeno têm crescido exponencialmente, o que demonstra o impacto desse material no meio científico.

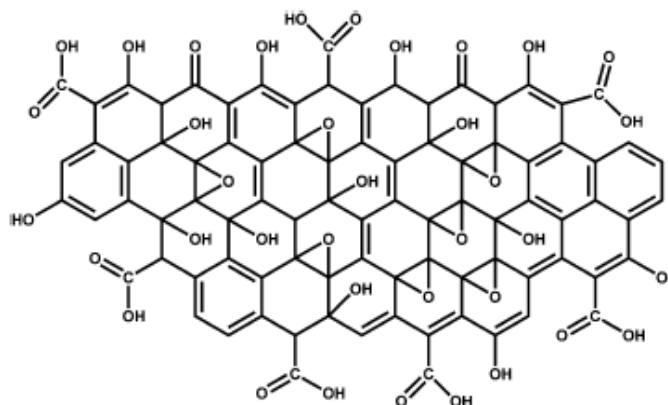
O interesse no grafeno está ligado as suas propriedades únicas como alta área superficial (teórica de $2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ considerando uma camada), excelente condutividade, alta flexibilidade e boas propriedades mecânicas (Geim & Novoselov,

2007; C. Lee, Wei, Kysar, & Hone, 2008; Stoller, Park, Zhu, An, & Ruoff, 2008). Tais propriedades o torna aplicável em muitas áreas como baterias, sensores, supercapacitores, eletrocatalise, etc (Schedin et al., 2007; Stoller et al., 2008; D. Wang et al., 2009; Yoo et al., 2009).

O grafeno pode ser sintetizado via muitas técnicas como exfoliação mecânica, síntese química, deposição química de vapor (CVD), crescimento epitaxial em carboneto de silício (SiC), síntese química, entre outros (Choi, Lahiri, Seelaboyina, & Kang, 2010). No contexto de síntese química, surge o óxido de grafeno (GO), o qual consiste em uma única camada do óxido de grafite, um precursor de síntese do grafeno. Nesse sentido, entender o mecanismo de síntese e as características do GO se fazem importante para a obtenção de um grafeno de alta qualidade.

As propriedades assumidas pelo GO estão relacionadas a sua estrutura, a qual é bem similar à do grafite. O GO é um material carbonáceo rico em oxigênio com sua estrutura constituída de carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 , enquanto que o grafite possui apenas carbonos com hibridização sp^2 . A estrutura do GO (figura 11) é repleta de grupos funcionais de oxigênio derivados da etapa de oxidação como grupos carboxil, epóxi, hidroxil que estão ligados aos carbonos com hibridização sp^3 , nas arestas e no plano basal. Grupos epóxi juntamente com moléculas de água mantêm as camadas do GO muito mais separadas do que no grafite, como pode ser deduzido ao comparar os valores de distância entre camadas (*interlayer*) de 8,9 Å para GO e de 3,4 Å para o grafite. As reações de oxidação são responsáveis por fornecer as funcionalidades químicas baseadas em oxigênio, já que rompem a estrutura eletrônica deslocalizada do grafite (Marcano et al., 2010; Roy Chowdhury, Singh, & Paul, 2014).

Figura 11 - Estrutura representativa de uma camada de GO.



Fonte: (Roy Chowdhury et al., 2014).

A quantidade de oxigênios funcionalizados em grupos sempre varia no GO, já que isso depende das condições reacionais, precursores, metodologia entre outros. Logo, o GO não possui uma composição fixa, e isso afeta diretamente as suas propriedades e aplicações. Essa característica também pode ser chamada de caráter *berthollide*, ou seja, possui uma composição atômica não estequiométrica (Dreyer et al., 2010). Em consequência disso, a escolha da metodologia e dos parâmetros de síntese do GO carrega sua devida importância, uma vez que uma oxidação excessiva, por exemplo, pode causar danos na estrutura e levar ao surgimento de vacâncias.

Desde da primeira síntese química de GO realizada por Brodie, o surgimento de três novas rotas de síntese principais surgiram para o GO, o método de Staudenmaier, o método de Tour e o método de Hummers, além de várias modificações criadas para o processo (Hummers & Offeman, 1958; Marcano et al., 2010; Staudenmaier, 1899; Zaaba et al., 2017). Entretanto, mesmo não sendo a mais recente, a síntese de Hummers é a mais utilizada e alvo de modificações. Na tabela 1 está apresentado um resumo da inovação, vantagens e desvantagens dessas sínteses.

Tabela 1 -Resumo comparativo entre métodos de síntese de GO.

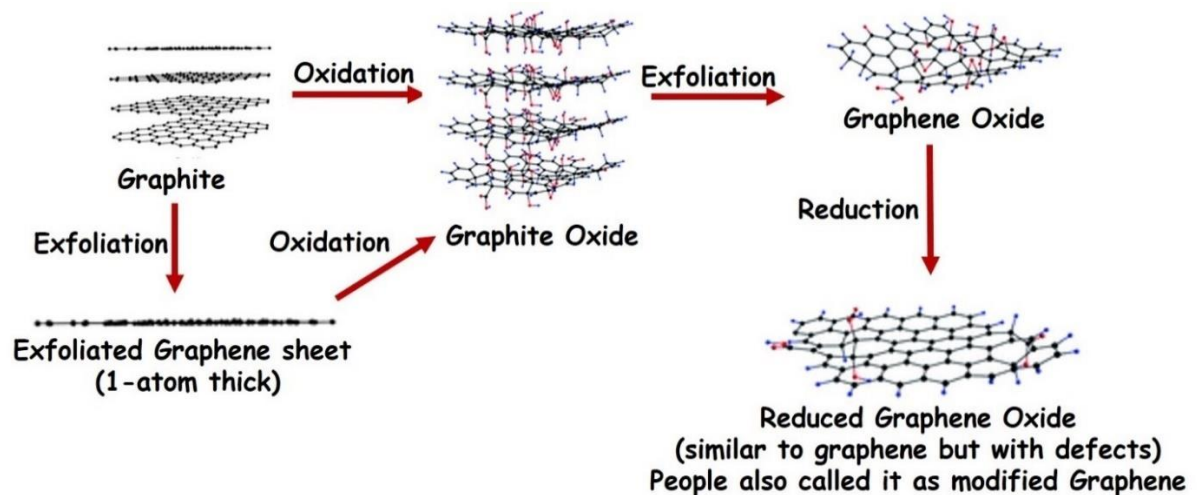
Método	Inovação	Vantagem	Desvantagem
Brodie	Adição de KClO_3 em pasta de grafite em HNO_3 fumegante	Primeiro método	Baixa acidez do meio, baixa dispersabilidade em solução básica, estrutura danificada,
Staudenmaier	H_2SO_4 para aumentar acidez da mistura, múltiplas adições de KCl	GO altamente oxidado, toda síntese em apenas um recipiente	Demorado e perigoso
Hummers	Mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{KMnO}_4$	Livre de água, rápido, alto grau de oxidação	Separação e purificação demorados
Tour	Aumento de quantidade de KMnO_4 , adição de H_3PO_4	Retirada NaNO_3 , sem gases tóxicos, menos defeitos, mais “ecológico”, maior rendimento	_____

Fonte: Adaptada de (Gao, 2012).

No entanto, a produção em larga escala de folhas puras de grafeno ainda é um desafio. Um dos procedimentos usados para resolução desse problema é a redução de óxido de grafeno (Gao, Alemany, Ci, & Ajayan, 2009). A redução do óxido de grafeno também melhora a aplicabilidade desse material em supercapacitores, por exemplo, uma vez que restabelece a condutividade elétrica do material. No processo de redução, parte da rede perdida durante a oxidação é restabelecida, pois tanto o óxido de grafite quanto o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes devido a mudança da hibridização dos átomos de carbono oxidados de sp^2 para sp^3 (Dreyer et al., 2010).

Salienta-se a necessidade de diferenciação entre o óxido de grafite e o óxido de grafeno. A diferença está na estrutura, já que do ponto de vista químico, são idênticos. No entanto, ao invés de manter uma estrutura de camadas empilhadas como no óxido de grafite, o óxido de grafeno é esfoliado em monocamadas como pode ser visto na figura 12.

Figura 12 - Esquema ilustrativo sobre as diferenças entre grafite e seus derivados, por meio da abordagem sintética.



Fonte: (Gaurav, 2018).

A estrutura final obtida para o rGO irá depender do tipo de oxidação química que foi utilizado. Dentre os principais agentes redutores utilizados para a redução química de óxido de grafeno estão a hidrazina, borohidreto de sódio e ácido ascórbico (Fernández-Merino et al., 2010; Gao, 2012; Shin et al., 2009; Y. Wang et al., 2009; Z. Yang, Zheng, Qiu, Li, & Yang, 2015).

2.3 Compósitos PC@GO

Um compósito consiste em um material sólido produzido pela combinação de duas ou mais substâncias, as quais contribuem de forma sinérgica no produto final com suas características individuais de acordo com as propriedades desejadas (S. Li & Huo, 2015).

Como já descrito anteriormente, as MOFs possuem características únicas que resultam em um material com diversidade de aplicações. Apesar de algumas MOFs apresentarem uma boa condutividade, a grande maioria possui uma baixa condutividade intrínseca atrelada a uma baixa estabilidade em soluções eletrolíticas. Logo, o colapso da sua estrutura após ciclos de carga/descarga acaba sendo frequente (Ke, Wu, & Deng, 2015; Sundriyal et al., 2018). Diante disso, atualmente, grande interesse tem sido focado no desenvolvimento de compósitos de MOFs com outros materiais que ofereçam a condutividade elétrica necessária para se aliar às propriedades das MOFs, afim de obter um melhor material para eletrodo (S. Li & Huo, 2015; Sundriyal et al., 2018; Zhou, Mao, Wang, Yang, & Liu, 2016).

Grafeno e seus derivados são conhecidos por sua aplicabilidade em baterias e supercapacitores devido propriedades de alta condutividade elétrica, excelente estabilidade química/ térmica e área superficial relativamente grande. Logo, o uso de materiais baseado em grafeno resulta em supercapacitores com alta densidade de potência. No entanto, a sua capacitância específica é limitada a aproximadamente 200 F/g ou menos. Como resultado, os dispositivos podem não atender às especificações desejadas em termos de densidade de energia e ciclo de vida. A associação de MOFs com estruturas de grafeno tem sido proposta como uma alternativa eficiente para melhorar o desempenho eletroquímico desses materiais. Por exemplo, o uso de Ni-MOF com nanofolhas GO (do inglês graphene oxide) foi proposto para projetar um eletrodo supercapacitor de alto desempenho (Hummers & Offeman, 1958; Zhou et al., 2016). O material compósito apresentou um valor de capacitância específica muito alta (2192,4 F/g) a uma densidade de corrente de 1 A/g, com boa retenção de capacitância (Sundriyal et al., 2018).

2.4 Emulsão *Pickering*

Uma emulsão do tipo *Pickering* será aquela onde a estabilização das partículas é feita por partículas sólidas (exemplo sílica coloidal), as quais estão adsorvidas na interface entre duas fases inicialmente imiscíveis, tipicamente denominadas de fase água e fase óleo. Sua denominação de origem está atrelada ao cientista Spencer Umfreville Pickering que descreveu o fenômeno em 1907, mas o primeiro relato desse efeito é de 1903 por Walter Ramsden (Pickering, 1907; Ramsden, 1904).

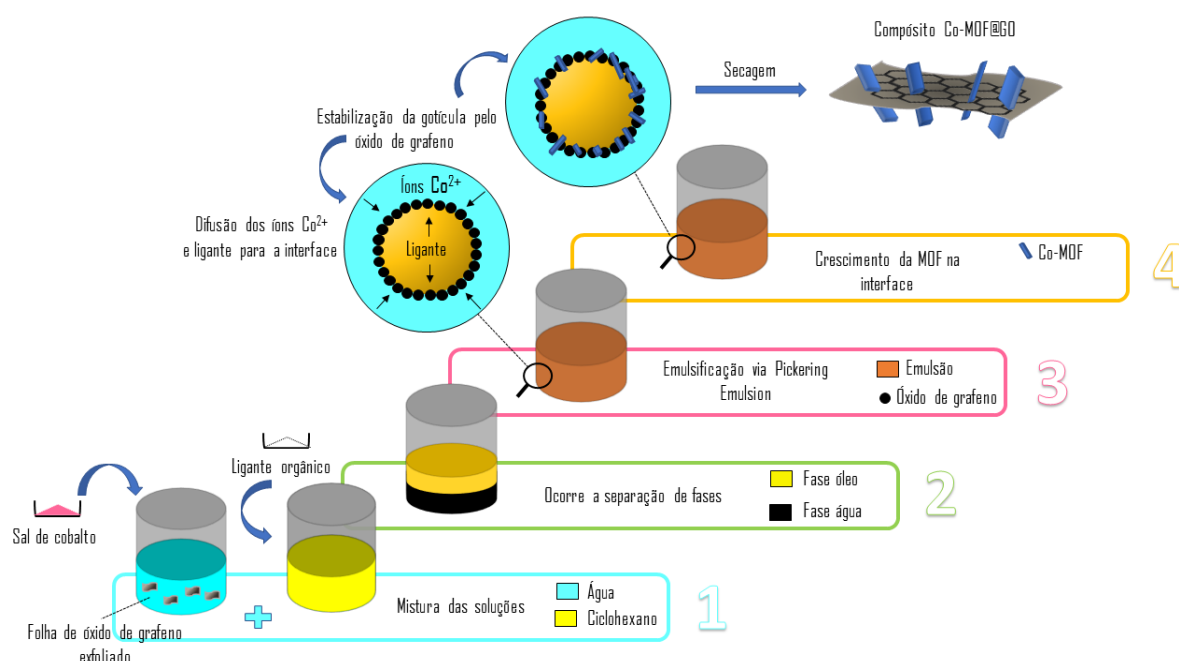
Um exemplo prático desse tipo de emulsão é a produção de leite homogeneizado. Na homogeneização acontece a quebra de gordura em partículas menores e a caseína (proteína) se adsorve na superfície dessas partículas, agindo como surfactante e mantendo a emulsão estável. Esse processo resulta num leite “mais uniforme”, uma vez que não são formadas placas de gordura (nata dura) (Beloti, 2014; Contributors, 2020).

Apesar de sua descoberta ser antiga, a metodologia *Pickering* vem despertado bastante interesse devido a série de vantagens fornecidas. As partículas sólidas utilizadas oferecem maior estabilidade, uma vez que reduzem as chances de coalescência; as partículas sólidas escolhidas podem contribuir sinergicamente com suas propriedades como condutividade e porosidade; possibilidade de escolha de partículas sólidas de menor toxicidade, gerando maior segurança para utilização in vivo, como na alimentação e encapsulados. Alguns exemplos de partículas que podem ser empregadas nesse sentido estão a argila, hidroxiapatita, sílica, quitosana, ciclodextrinas, nanotubos de carbono, além de estabilizantes naturais como amido, proteína de soja, proteína de soro de leite (*whey protein*) (Y. Yang et al., 2017).

O mecanismo de estabilização em emulsões *Pickering*, atualmente mais aceito, é explicado pela formação de barreira estérica pelas partículas adsorvidas na interface óleo-água de maneira irreversível (Monégier du Sorbier, Aimable, & Pagnoux, 2015). Logo, é gerada uma estabilização mais eficiente do que aquelas produzidas por surfactantes. Esse mecanismo é embasado em cálculos termodinâmicos e abordagens teóricas (Aveyard, Binks, & Clint, 2003; Binks & Clint, 2002; Menon & Wasan, 1988).

Bem recentemente, compósitos PC@GO tem sido preparados sob essa nova metodologia *Pickering* (Bian et al., 2015a; Chevalier & Bolzinger, 2013; Sabouni & Gomaa, 2015). Neste tipo de formação de compósito, o GO é responsável pela estabilização da emulsão, prevenindo a coalescência. Essa estratégia promove um crescimento interfacial *in-situ* para a formação de compósitos PC@GO. Neste método, a fase óleo consiste em um ligante orgânico dissolvido em um solvente apolar ou pouco polar (exemplo n-octanol), enquanto que a fase água é composta pela dissolução do precursor metálico (sal) e uma suspensão aquosa de GO. Ambas as soluções são colocadas em contato e emulsionadas com auxílio de sonda ultrassônica. Um aquecimento adicional no sistema promove o crescimento da MOF no GO presente na interface das gotículas Pickering. A subsequente remoção dos solventes resulta no compósito PC@GO, como pode ser visualizado na figura 13.

Figura 13 - Ilustração de esquema de emulsão *Pickering* para fabricação de compósitos MOF@GO. O ciclohexano foi utilizado como fase óleo.



Fonte: A AUTORA.

Controlando o tamanho de cada gotícula, o tamanho de partícula de cada compósito pode ser ajustado. O GO age como um estabilizante promissor na produção de emulsão *Pickering* além de prover uma grande área de superfície para o crescimento interfacial de nanopartículas de MOF. Além disso, o GO pode modificar

significativamente a morfologia e a porosidade da superfície das nanopartículas de PC e, portanto, melhorar o desempenho eletroquímico de tais compósitos. As folhas GO altamente dispersas podem atuar como protetores de superfície e aumentar a estabilidade de tais materiais (Bian et al., 2015b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção experimental encontra-se dividida em três partes principais: i) síntese e caracterização de polímeros de coordenação (PCs) baseados em cátions de cobalto e ligantes 1,3,5-BTC (Co-BTC) e 1,4-BDC (Co-BDC); ii) síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO); e iii) síntese e caracterização de compósitos (Co-BTC@GO) contendo Co(BTC) e óxido de grafeno (GO) via metodologias emulsão *Pickering* e convencional (solvotérmica).

3.1 Materiais

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão listados na tabela 2. Os mesmos foram usados como recebidos dos fabricantes, sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 2 - Reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Reagente/solvente	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Acetato de cobalto tetrahidratado	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (1,3,5-H ₃ BTC), ácido trimésico	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_3$	95%	Sigma-Aldrich
Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (1,4-H ₂ BDC), ácido tereftálico	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	98%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	P.A	Dinâmica
Ácido fosfórico	H_3PO_4	P.A	Dinâmica
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	P.A	Dinâmica
Ciclohexano	C_6H_{12}	99,5%	Sigma-Aldrich
N,N – dimetilformamida (DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	P.A	Êxodo
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	P.A	Êxodo
Grafite pó (< 20 µm)	C	P.A	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	P.A	Dinâmica

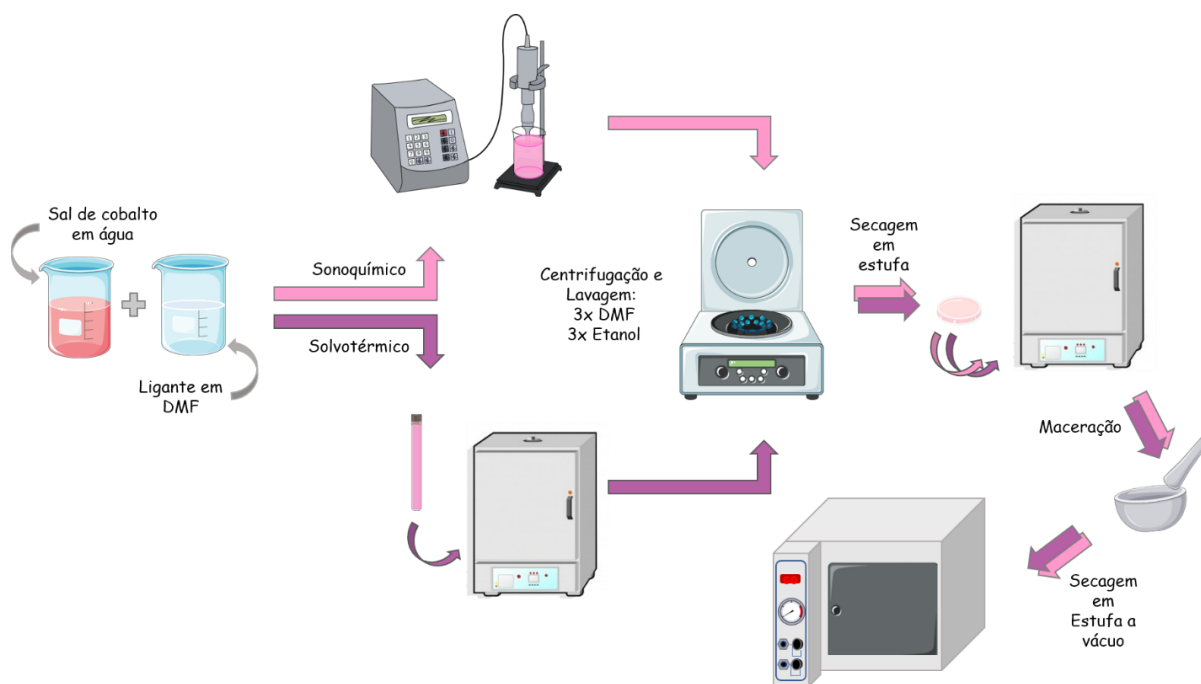
Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados neste trabalho (continuação).

Reagente/solvente	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Êxodo científica
Nitrato de sódio	NaNO_3	99%	Vetec
Permanganato de potássio	KMnO_4	99%	Dinâmica
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	P.A	Dinâmica
1-octanol	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich

3.2 Síntese de Co-PCs

Os polímeros de coordenação baseados em íons cobalto como centro metálico, Co(BDC) e Co(BTC), foram sintetizados segundo as duas metodologias resumidas esquematicamente na figura 14.

Figura 14 - Resumo das metodologias usadas para a síntese de polímeros de coordenação baseados em íons Co^{2+} .



Fonte: A autora

Os parâmetros foram adotados seguindo a rotina de síntese sonoquímica do grupo de pesquisa. Para a metodologia denominada solvotérmica, a temperatura utilizada não foi acima da temperatura de ebulição de um dos solventes, no caso do DMF, e essa é condição de senso comum utilizada para essa designação. Contudo, neste trabalho será utilizada essa nomenclatura, uma vez que não existe uma definição bem estabelecida para denominação deste tipo de síntese.

3.2.1 Co(BDC)

A nomenclatura das amostras apresenta o mesmo ligante BDC, diferenciando-se pelo tipo de contra-íon do sal metálico e método de síntese. Para as amostras sintetizadas a partir do acetato foi incluída a letra “A” no nome da amostra, e a “N” para aquelas obtidas a partir do nitrato. Quanto ao método de síntese, para as amostras obtidas por método sonoquímico, foi adicionada a letra “S” e para aquelas obtidas via método solvotérmico foi adicionada a letra “E” em alusão a estufa, equipamento utilizado nesta metodologia. A síntese foi inspirada no trabalho de YANG et al., 2016.

Para a síntese, 2 mmol de sal de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 1 mmol de 1,4- H_2BDC foram dissolvidos em 10 ml de água destilada e 20 ml de DMF, respectivamente. Em seguida, essas soluções foram misturadas resultando numa solução de coloração rosa. Posteriormente, a mistura foi submetida ao tratamento ultrassônico ou levada à estufa. A tabela 3 exhibe a relação das amostras sintetizadas, o método de síntese e o rendimento obtido em relação a ligante para os polímeros baseados em cobalto e BDC.

Tabela 3 - Relação das metodologias e sais precursores utilizados nas sínteses dos polímeros Co(BDC) e seus respectivos rendimentos.

Amostra	Sal metálico utilizado	Metodologia	Rendimento (%)
Co(BDC)AS	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sonoquímico	82,17
Co(BDC)AE	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Solvotérmico	86,73
Co(BDC)NS	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sonoquímico	1,10
Co(BDC)NE	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solvotérmico	65,91

Fonte: A AUTORA.

Na metodologia sonoquímica, a mistura resultante das soluções de sal de cobalto e 1,4-H₂BDC foi levada para a etapa de sonicação. Nesta etapa, foi utilizado o sonicador Sonics Vibra-cell VC 50516 acoplado com sonda de 13 mm em diâmetro. Os parâmetros da síntese foram: o tempo de sonicação de 20 min, com pulsos de 6 segundos e 4 segundos de pausa, utilizando uma amplitude de 50 % da sonda do sonicador, o qual tem potência de 500 W. Ao longo do processo de sonicação, a mistura aqueceu para temperatura em torno de 90 °C e permaneceu até o final da síntese. Ressalta-se que durante a síntese da amostra Co(BDC)NS não observou-se a formação do precipitado após 20 minutos de sonicação. Em consequência disso, a solução foi sonicada por mais 20 min mudando coloração da solução de rosa para roxo, com uma leve turvação, ou seja, formação de precipitado.

Na metodologia solvotérmica, a mistura resultante das soluções de sal de cobalto e 1,4-H₂BDC foi transferida para um tubo de ensaio, o qual foi, em seguida, fechado e submetido à temperatura de 100 °C por 48 horas em uma estufa Stirilifer SX-450. Após 24 horas, observou-se a formação de um precipitado rosa em uma quantidade que não se alterou consideravelmente no final das 48 horas.

Após a aplicação da metodologia em estudo, sonoquímica ou solvotérmica, a mistura resultante foi levada a centrífuga Centrilab CE 1161U para a separação do precipitado da fase líquida por 3 minutos a 5000 rpm. Em seguida, o precipitado foi lavado com DMF e etanol, três vezes cada. O produto foi seco na estufa a 100 °C por 12 horas, macerado e seco, novamente, em estufa à vácuo Solab SL 104/12a 60 °C por 24 horas, para assegurar total retirada solvente possivelmente existente nos poros da estrutura. O pó resultante apresentou uma coloração rosa claro de aspecto fino para todas as amostras e foi acondicionado em eppendorfs vedados com parafilm.

3.2.2 Co(BTC)

A nomenclatura das amostras apresenta os mesmos precursores, e diferenciam-se apenas no método de síntese. Para todas as amostras foi incluída a letra “A” devido ao uso do acetato de cobalto. Quanto ao método de síntese foi incluída a letra “S” para a amostra obtida via método sonoquímico e a letra “E” para a amostra obtida via método solvotérmico na estufa. A síntese foi inspirada no trabalho de GE et al., 2016 e TAN et al., 2015.

Para a síntese, 2 mmol de sal de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e 2 mmol de 1,3,5- H_3BTC foram dissolvidos em 10 ml de água destilada e 20 ml de DMF, respectivamente, seguindo as quantidades sugeridas por GE et al., 2016. Em seguida, essas soluções foram misturadas, resultando em uma suspensão de coloração roxa. A mistura foi submetida ao método sonoquímico ou solvotérmico, os quais estão relacionadas na tabela 4.

Tabela 4 -Relação das metodologias e sais precursores utilizados nas sínteses do polímero Co(BTC) e seus respectivos rendimentos.

Amostra	Sal metálico utilizado	Método de síntese	Rendimento (%)*
Co(BTC)AS	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sonoquímico	77,09
Co(BTC)AE	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Solvotérmico	81,26

*em relação a ligante

Fonte: A AUTORA.

Na metodologia sonoquímica, a mistura de solução de sal de cobalto e 1,3,5- H_3BTC foi sonicada, sob amplitude de 40 %, com pulsos de 6 segundos e 4 segundos de pausa, por 20 minutos. Ao longo do processo de sonicação, ocorreu um aumento da temperatura para aproximadamente 50 °C (até o final da síntese), onde a solução turvou e ficou rosa.

Na metodologia solvotérmica, a mistura de solução de cobalto e 1,3,5- H_3BTC foi transferida para um tubo de ensaio posteriormente fechado, o qual foi submetido a temperatura de 60 °C na estufa por 48 horas.

Após a aplicação da metodologia em estudo, sonoquímica ou solvotérmica, a mistura resultante foi levada a centrífuga para a separação do precipitado da fase líquida por 3 minutos a 5000 rpm. Em seguida, o precipitado foi lavado com DMF e etanol, três vezes cada. Na primeira lavagem do precipitado com DMF, houve mudança de coloração de rosa para roxo. Seguiu-se para a etapa de secagem em estufa a 60 °C por 12 horas. O produto final na forma de um pó rosa fino foi macerado e seco novamente em estufa a vácuo a 60 °C por 24 horas, para total remoção de solventes possivelmente presente nos poros e foi acondicionado em eppendorfs vedados com parafilm.

3.3 Síntese de óxido de grafeno

3.3.1 ÓXIDO DE GRAFENO

Para a síntese do óxido de grafeno, foram realizadas duas metodologias, uma baseada no procedimento descrito por Hummers, a amostra GO1; e outra baseada em um procedimento modificado de Hummers, a amostra GO2 (Hummers & Offeman, 1958; Zaaba et al., 2017). O procedimento aplicado na produção da amostra GO2 visou obtenção de um material com poucos defeitos no plano basal, mais “hidrofílico” em relação ao obtido na metodologia de Hummers e sem o uso de NaNO_3 (Marcano et al., 2010; Zaaba et al., 2017)

- GO1

Inicialmente, 1 g de grafite em pó e 0,5 g de nitrato de sódio foram adicionados a um béquer contendo 23 ml de ácido sulfúrico. A mistura foi então levada à agitação sob banho de gelo. Para a etapa de oxidação, 3 g de permanganato de potássio foram adicionados a mistura, lentamente, evitando que a temperatura ultrapassasse 20 °C. O banho de gelo foi então retirado, e a temperatura aumentou para 30 °C durante 30 min. Após esse tempo, 50 ml de água destilada foram adicionados, vagarosamente já que a reação é muito exotérmica. Então a mistura do béquer foi aquecida a 95 °C na chapa, sob agitação, durante 15 min. Em seguida, o aquecimento foi desligado, adicionou-se 5 ml de peróxido de hidrogênio e a mistura foi mantida sob agitação por mais 15 min. A mistura resultante foi centrifugada a 5000 rpm por 5 min para a separação das fases sólida e líquida. O precipitado foi lavado 3 vezes com água destilada e centrifugado. O produto foi então seco a 100 °C por 12 horas, formando um filme que foi macerado até a obtenção do pó fino, com o auxílio de almofariz e pistilo. Obteve-se 1,8 g de amostra, a qual foi utilizada na síntese dos compósitos.

- GO2

Inicialmente, foi preparada uma mistura, sob agitação, de 27 ml de ácido sulfúrico e 3 ml de ácido fosfórico, em um béquer em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se 1 g de grafite em pó e 3 g de permanganato de potássio, controlando a

temperatura para que não ultrapassasse os 20 °C. Após adição, a mistura foi aquecida a 35 °C por 30 minutos. O aquecimento foi desligado e adicionou-se vagarosamente 50 ml de água destilada. A mistura foi então aquecida a 95 °C por 20 min. O aquecimento foi retirado e adicionou-se mais 100 ml de água destilada e 5 ml de peróxido de hidrogênio. A mistura foi centrifugada e lavada 1 vez com uma solução 3:1 de água destilada e ácido clorídrico. O precipitado foi lavado novamente, 3 vezes, com água destilada. O precipitado foi então seco em estufa a 100 °C por 12 horas e macerado até a obtenção de um pó fino com uso de almofariz e pistilo. Obteve-se 1,4 g de amostra.

3.4 Síntese de compósitos PC@GO

3.4.1 SÍNTESE VIA MÉTODO DE EMULSÃO PICKERING

3.4.1.1 Octanol como fase óleo

A síntese dos compósitos Co(BDC)@GO/O e Co(BTC)@GO/O foi realizada segundo as quantidades e precursores listados na tabela 5. A nomenclatura das amostras foi baseada nos precursores do polímero utilizado e óxido de grafeno, com adição da letra “O” em alusão a fase óleo de octanol. Como fonte metálica foi utilizado o acetato de cobalto, uma vez que apresentou melhores rendimentos na síntese do polímero de coordenação puro. A concentração utilizada de GO1 de 1,0 mg/ml foi utilizada baseada no trabalho de Yang et., al. (2017).

Tabela 5 - Massa dos precursores utilizados na síntese dos compósitos via método de emulsão Pickering com octanol como fase óleo.

Código da amostra	Ligante (mmol)	Acetato de cobalto (mmol)	GO1 (mg)
Co(BDC)@GO/O	0,6 de 1,4-H ₂ BDC	0,3	20
Co(BTC)@GO/O	0,28 de 1,3,5-H ₃ BTC	0,24	20

Fonte: A AUTORA.

Em um béquer, foi preparada a dispersão de 20 mg de GO1 em 10 ml de água, a qual foi levada para o sonicador durante 5 minutos, com pulsos 5 segundos e 20

segundos de sonda desligada e amplitude de 40%. Em seguida, em béqueres separados, foram preparadas as soluções dos precursores do polímero, uma por meio da dissolução da quantidade desejada de acetato de cobalto em 5 ml de água e a outra com a adição do ligante em 5 ml de octanol. A suspensão do GO1, do ligante e a solução de cobalto foram adicionadas a um mesmo béquer e foi executada a etapa de emulsificação, a qual consiste na sonicação por 5 minutos, com pulso 5 segundos e 20 segundos de sonda desligada (evita superaquecimento) e amplitude de 40% (F. Zhang et al., 2017). Em seguida, a emulsão foi transferida para um balão de fundo redondo acoplado a um condensador e submetido ao aquecimento sob agitação usando um banho de óleo a 60 °C por 1 hora. Após esse processo, a amostra foi então transferida para uma placa de Petri e colocada em estufa a 60 °C por 24 horas. A amostra obtida foi macerada e colocada em estufa a vácuo a 60 °C por 2 horas. Obteve-se 128,3 mg de Co(BDC)@GO/O e 97,1 mg de Co(BTC)@GO/O, ambas com coloração cinza.

3.4.1.2 Síntese via método de emulsão *Pickering* (fase óleo: ciclohexano)

A síntese dos compósitos de coordenação foi realizada fixando-se as quantidades dos precursores do polímero e variando-se a concentração de GO conforme descrito na tabela 06. A nomenclatura das amostras foi baseada nos precursores do polímero utilizado e óxido de grafeno, com adição da concentração (mg/ml) de GO1 entre barras e da letra “C” em alusão a fase óleo de ciclohexano.

Tabela 6 -Concentrações de GO na síntese dos compósitos via método de emulsão Pickering com ciclohexano como fase óleo e massa obtida dos compósitos.

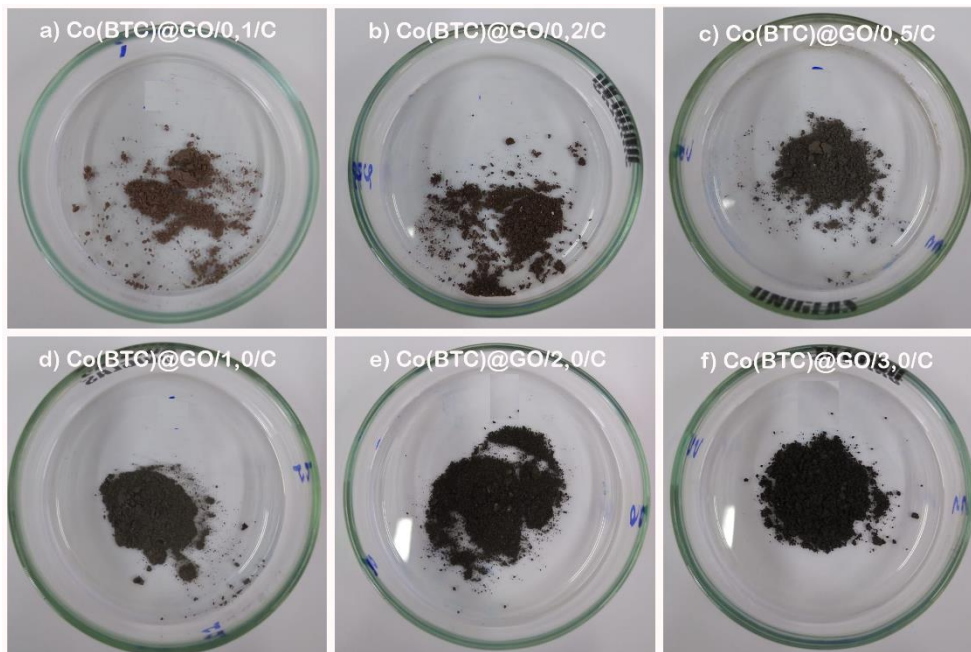
Amostra	Concentração GO1 (mg / ml)	Massa correspondente (mg)	Massa obtida para o compósito (mg)
Co(BTC)@GO/0,1/C	0,1	4	61,6
Co(BTC)@GO/0,2/C	0,2	8	68
Co(BTC)@GO/0,5/C	0,5	20	81,7
Co(BTC)@GO/1,0/C	1,0	40	93,3
Co(BTC)@GO/2,0/C	2,0	80	115,8
Co(BTC)@GO/3,0/C	3,0	120	255,5

Fonte: A AUTORA.

Inicialmente, uma dispersão de GO foi preparada por meio da sonicação da quantidade de GO1 desejada em um béquer contendo 20 ml de água destilada. A sonicação foi conduzida em ciclo contínuo, por 10 minutos, amplitude de 50 % da sonda, e usando um banho termostático regulado para 18 °C. Em seguida, 60 mg (0,24 mmol) de acetato de cobalto foram adicionados a essa dispersão, formando uma mistura homogênea, denominada de fase água da emulsão. Em um outro béquer, contendo 20 ml de ciclohexano foram adicionados 60 mg (0,28 mmol) do ligante 1,3,5-H₃BTC, formando uma suspensão, denominada de fase óleo da emulsão. Essas duas fases foram então misturadas e levadas para a etapa de emulsificação. Nessa etapa, a mistura foi sonicada em ciclo contínuo por 10 minutos, amplitude de 50 % da potência total e sob banho termostático regulado para 18 °C.

Em seguida, a emulsão foi levada para o aquecimento em banho de óleo sob agitação e condensador durante 1 hora a 60 °C. Esta etapa teve como finalidade a promoção do crescimento do polímero Co(BTC). Sucedeu-se a etapa de secagem pela exposição da mistura, na estufa, a temperatura de 80 °C por 24 horas. Após esse tempo, a amostra foi macerada e levada para secagem em estufa a vácuo por 24 horas a 60 °C. Os pós obtidos estão apresentados na figura 15.

Figura 15 - Aparência dos compósitos Co(BTC)@GO após a secagem sintetizados usando ciclohexano como fase óleo.



Fonte: A autora

3.5 Caracterização dos materiais

As amostras preparadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X pelo método de pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS), microscopia ótica (MO) e termogravimetria (TGA-DTG). Os equipamentos utilizados estão descritos a seguir.

3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X pelo método de pó foi utilizada para a identificação das fases presentes nas amostras. Diferentes equipamentos foram utilizados, são eles:

- Difratômetro Bruker D8 Advance Davinci, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel, passos de $0,02^\circ$, corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV, faixa de 5° - 80° . O óxido de alumínio (corundum) foi utilizado como padrão

instrumental. Os dados foram colhidos no equipamento localizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE.

- Difratorômetro Rigaku Smartlab, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel, passos de $0,01^\circ$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, faixa de 5° - 50° . O silício foi utilizado como padrão instrumental. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Departamento de Física – UFPE.

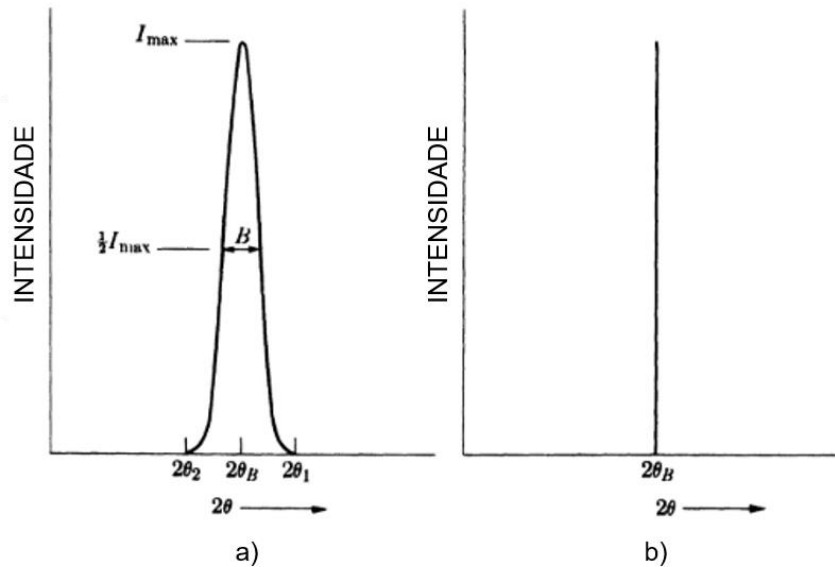
A identificação das fases cristalinas foi realizada a partir das bases de dados CSD (Cambridge Structural Database) e COD (Crystallography Open Database). A visualização, análise e preparação das imagens que representam as estruturas foram executadas com os softwares Mercury 4.1.2 e VESTA 3.4.8.

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Scherrer & Debye, 1918). Neste método, o alargamento do pico de difração é diretamente relacionado com o tamanho de cristalito. A fórmula utilizada relaciona o tamanho de cristalito (t), com a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico mais intenso expressa em radianos (β), com o comprimento de onda da radiação incidente utilizada (λ), fator de forma das partículas (k) e o ângulo de difração ou de Bragg (θ_β), por meio da seguinte equação:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

A largura do pico de difração é composta principalmente pela difração dos planos da amostra e pelo alargamento instrumental. O alargamento relacionado a amostra depende do tamanho de cristalitos, devido a contribuição de seu tamanho pequeno. Isso, por exemplo, faz com que a interferência destrutiva dos raios X não ocorra próximo aos ângulos de Bragg, devido ao número reduzido de planos (Young, 1995), como demonstrado na figura 16.

Figura 16 - Efeito do tamanho de cristalito sobre a largura do pico de difração de: a) uma amostra real com pequeno tamanho de cristalito, b) uma amostra hipotética com rede cristalina de dimensões infinitas.



Fonte: Adaptação de (Cullity, 1978).

O alargamento instrumental advém da divergência do feixe incidente e das fendas de incidência e de divergência (de Farias, 2011). Logo, sua contribuição para o cálculo de tamanho de cristalito foi levada em consideração de acordo com o padrão de difração do monocristal de referência do equipamento utilizado, através da equação (2) para o cálculo de tamanho de cristalito. Para λ o valor adotado foi de 1,5406 nm (radiação $\text{CuK}\alpha$) e para k um valor igual a 0,94, assumido para cristalitos cúbicos e regulares (Klug & Alexander, 1955). Os valores de β de cada amostra foram obtidos diretamente dos seus respectivos difratogramas.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2} \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

O tamanho de cristalito das amostras obtidas foi calculado a partir do alargamento dos picos localizados a 17,5 e 8,8° (2θ) para as amostras Co(BTC) e Co(BDC), respectivamente.

3.5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Este método de caracterização teve como finalidade avaliar, qualitativamente, os modos vibracionais de ligações características presentes nas estruturas das amostras obtidas. A análise foi realizada na região do infravermelho em um espectrofotômetro Bruker IFS66 na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, à temperatura ambiente em pastilha de KBr. O equipamento utilizado encontra-se na Central Analítica localizado no Departamento de Química Fundamental (DQF) - UFPE.

3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)

A técnica de MEV foi utilizada afim de estudar a morfologia das amostras. Para o EDS, o objetivo foi qualificar e quantificar a composição química das amostras. As análises foram realizadas no equipamento Mira3 Tescan, de alta resolução, com tensão de aceleração de 15 kV, acoplado a um espectrômetro para análise microelementar (EDS) Oxford. Os pós das amostras foram colocados sobre um filme fino de carbono e metalizadas em equipamento para pulverização de ouro Quorum SC7620. Os programas utilizados na aquisição dos dados foram MiraTC (MEV) e AZtec (EDS). Os equipamentos utilizados foram disponibilizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) – UFPE.

3.5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA-DTG)

As curvas termogravimétricas foram colhidas na faixa de temperatura de 35° - 900° C (10° C/min), utilizando uma termobalança Shimadzu DTG-60H, com porta amostra de platina. As análises foram realizadas em fluxo de ar (100 mL/min) ou sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental, UFPE.

3.5.5 MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

O efeito da concentração do GO no crescimento do PC foi analisado por meio de um microscópio ótico Zeiss AxioLab A.1, através de lentes EC Epiplan, com

aquisição de imagens pelo software Zen Blue 2.3. Para a análise, uma amostra da emulsão, com auxílio de um capilar, foi retirada e colocada sob uma lâmina de vidro e levada ao microscópio. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) – UFPE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

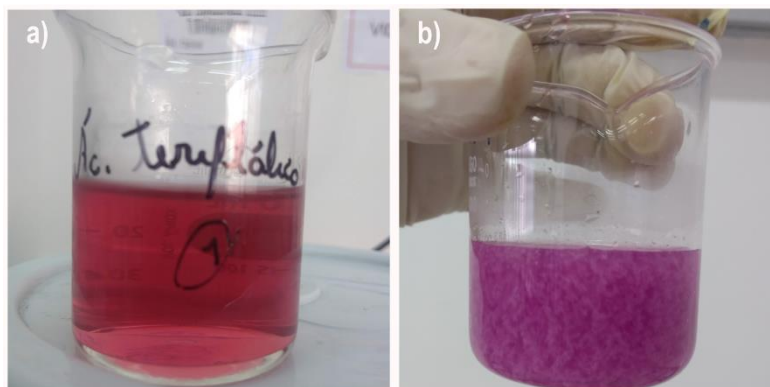
4.1 Aspectos de síntese

4.1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A escolha da metodologia, bem como dos reagentes precursores são fatores preponderantes na produção de polímeros de coordenação. No sentido de avaliar os efeitos no material sintetizado, foram adotados os métodos sonoquímico e solvotérmico para a síntese de polímeros. Além da metodologia, a influência do contra-íon do sal de cobalto também foi estudada.

Durante a síntese dos Co(BDC), a influência do contra-íon foi observada quando na mistura das soluções de metal e ligante ocorreu formação imediata de precipitado para as amostras com o contra-íon acetato, o que, não ocorreu para aquelas com o nitrato. Isso pode ser avaliado a partir da figura 17.

Figura 17 - Soluções obtidas a partir da mistura de a) nitrato de cobalto e 1,4-H₂BDC e b) acetato de cobalto e 1,4-H₂BDC, dissolvidas em mistura de DMF e água.



Fonte: A autora

Esse resultado corrobora com os valores de rendimento apresentados por exemplo pelas amostras AE e NE de 86,73% e de 1,1%, respectivamente. Ambas amostras obtidas a partir do método solvotérmico, porém a partir de contra-íons diferentes, resultando numa diferença drástica de rendimento. Isto pode ser explicado pela força de ligação presente em cada sal de cobalto. A eletronegatividade dos átomos de nitrogênio no sal de nitrato é maior em comparação a eletronegatividade

dos átomos de carbono presentes no acetato de cobalto (ATKINS e JONES, 2006). Logo, o nitrato estabelece interações mais fortes na ligação N-O-Co do sal, do que o carbono na ligação C-O-Co, e conseqüentemente mais energia é necessária para a quebra da ligação. Assim, a disponibilidade de átomos de cobalto para coordenar ao ligante acaba sendo menor, implicando num rendimento menor.

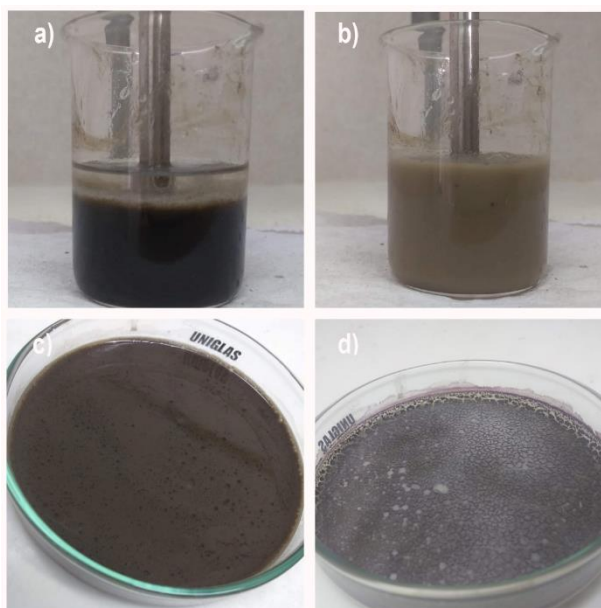
A constante de hidrólise de cada sal também pode ter influência sobre a formação mais rápida do polímero, observada pela turvação, na amostra onde utilizou-se o acetato. A constante de hidrólise do acetato é maior frente ao nitrato, logo a hidroxila produzida nesse sistema, pela auto-protólise da água, está numa disposição maior implicando num aumento de pH, influenciando, indiretamente, a desprotonação do ligante e conseqüentemente a coordenação ao metal (ATKINS e JONES, 2006).

Os resultados de rendimento obtidos também podem ser analisados segundo a mudança de metodologia. Para as amostras obtidas a partir do acetato via diferentes metodologias, AE e AS, não foi observada grande variação de rendimento. Já para as amostras preparadas a partir do nitrato via diferentes metodologias, NE e NS, a diferença de rendimento de 1,1% e 65,91% respectivamente, é discrepante. Diante disso, admite-se que o método sonoquímico é mais eficiente na produção deste material do que o método solvotérmico.

4.1.2 COMPÓSITOS

A emulsão preparada via método emulsão *Pickering* utilizando octanol como fase óleo afim de obter o compósito Co(BDC)@GO/1,0/O está apresentada na figura 18.

Figura 18 - Aspectos de síntese para o compósito Co(BDC)@GO/1,0/O. Mistura a) antes da sonicação, b) após sonicação, c) após aquecimento a 60°C em banho de óleo e d) após secagem em estufa.

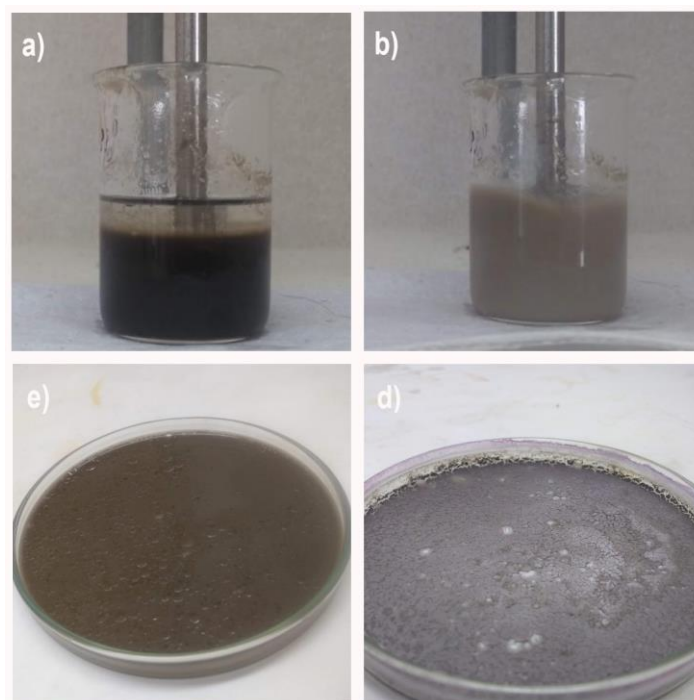


Fonte: A AUTORA.

Analizando as imagens acima, observa-se que foi possível a formação da emulsão (Fig. 18b). A emulsão formada apresentou-se estável, sem separação de fases evidente visualmente, com a presença de algumas gotículas que não emulsificaram. Após a etapa de secagem, como mostrado em d), obteve-se um material visualmente uniforme.

A emulsão também preparada via método de emulsão *Pickering* utilizando octanol como fase óleo, mas afim de obter o compósito Co(BTC)@GO/1,0/O está apresentada na figura 19.

Figura 19 - Aspectos de síntese para o compósito Co(BTC)@GO/1,0/O. Mistura a) antes da sonicação, b) após sonicação, c) após aquecimento a 60°C em banho de óleo e d) após secagem em estufa.

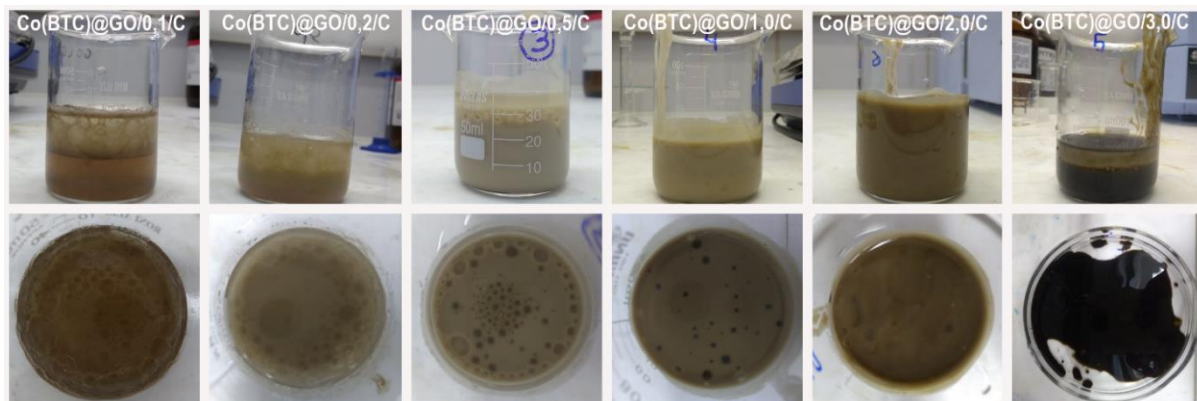


Fonte: A AUTORA.

Pelas imagens, percebe-se a emulsificação do sistema (Fig. 19 b). Logo, a quantidade de GO utilizada promoveu a emulsificação de parte do sistema. Todavia, em c) constatam-se pequenas gotículas de uma fase não emulsificada, o que revela a necessidade de pequenos ajustes de alguns parâmetros como concentração dos precursores ou até mesmo proporção das fases água e óleo. Após a secagem, como mostra em d) obteve-se um material visualmente uniforme.

As emulsões preparadas via emulsão *Pickering* utilizando ciclohexano como fase óleo no sentido da obtenção do compósito Co(BTC)@GO estão apresentadas 20.

Figura 20 - Emulsões obtidas via método de emulsão Pickering para produção de compósitos Co(BTC)@GO com ciclohexano como fase óleo.



Fonte: A autora

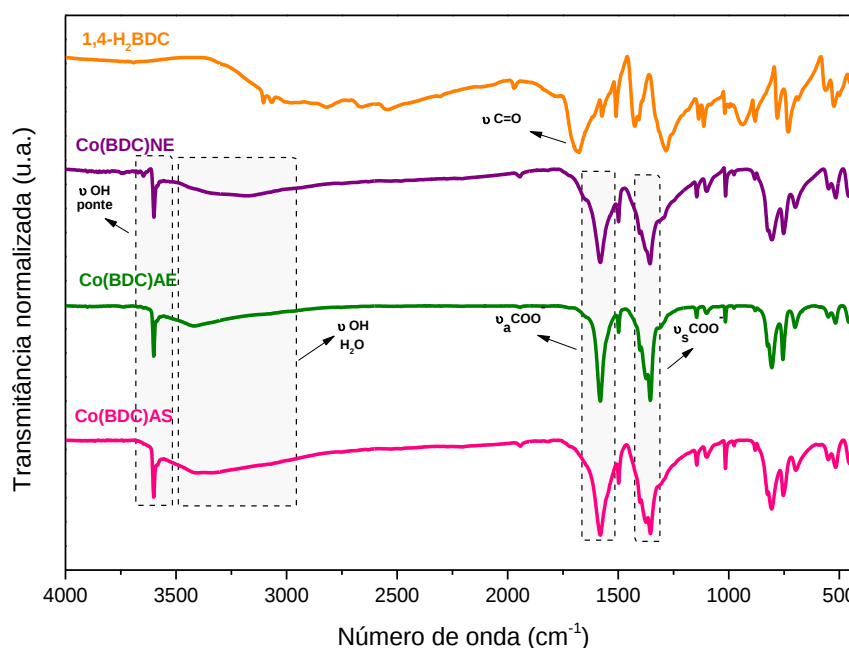
As emulsões apresentadas na figura 20 contêm diferentes concentrações de GO usadas durante seu preparo. A partir da imagem, percebe-se que as concentrações de 0,1 e 0,2 mg/ml de GO não foram suficientes para uma emulsificação considerável do sistema, apresentando-se ainda como uma mistura heterogênea e apresentando um maior número de fases em comparação a mistura inicial. A partir de concentrações de 0,5 mg/ml de GO observa-se o aumento considerável na emulsificação do sistema. Contudo, ainda é possível visualizar algumas gotas não emulsionadas. As emulsões com concentrações de 1,0 e 2,0 mg/ml de GO apresentam-se com a maior quantidade de emulsão formada quando comparadas as outras amostras. O sistema está quase que totalmente emulsionado, com a presença de poucas gotículas não emulsionadas. Logo, pode-se supor que dentro dessa faixa de 1,0 a 2,0 mg/ml exista uma concentração “ideal” de GO. A partir de 3,0 mg/ml de GO o sistema volta a separação de fases.

4.2 Caracterização das amostras Co(BDC)

Os espectros de IV obtidos para as amostras Co(BDC) e o ácido tereftálico (1,4-H₂BDC) estão dispostos na figura 21. O espectro de infravermelho para o ligante 1,4-H₂BDC apresenta duas bandas largas, uma na faixa de 3000-3100 cm⁻¹ referente a estiramentos ν C-H do anel, e outra de 3400-3600 cm⁻¹ referente a estiramentos ν O-H dos grupos carboxílicos do ligante. Manifesta-se também, com relação aos grupos carboxílicos, o sinal característico da carbonila pelo estiramento C=O (COOH) em

1684 cm^{-1} , como também ν C-O (COOH) em 1424 e 1284 cm^{-1} . Apresentam-se bandas relativas aos anéis aromáticos como vibrações de grupos C-C em 1572, 1509 e 1019 cm^{-1} , deformações δ C-H (no plano) em 1284 e 1112 cm^{-1} e dobramentos γ C-H (fora do plano) em 940 cm^{-1} . Abaixo de 1000 cm^{-1} temos ainda δ e γ C-C do anel aromático (J. Yang, Ma, Gao, & Wei, 2017).

Figura 21 – Espectros de infravermelho dos polímeros de coordenação Co(BDC) sintetizados comparados com espectro do ligante de partida.



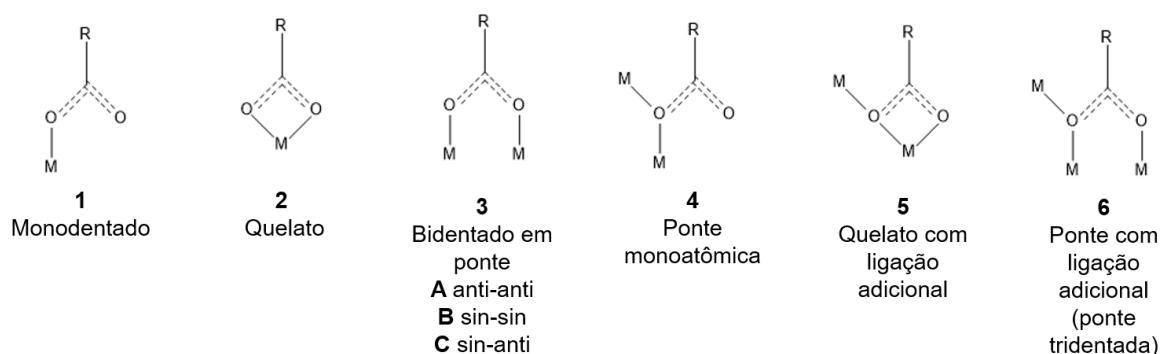
Fonte: A AUTORA.

Os espectros das Co(BDC) sintetizadas, mostrados na figura 23, apresentaram as mesmas bandas características do polímero $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ reportada na literatura (Huang et al., 2000; Kurmoo et al., 2001; X. Liu et al., 2016; J. Yang et al., 2017).

No processo de formação do polímero de coordenação ocorre a desprotonação dos ligantes com a sucessiva formação de grupos carboxilatos, os quais se coordenam aos centros metálicos. Diante disso, nos espectros de IV para os polímeros de coordenação é possível notar duas bandas em 1579 e 1358 cm^{-1} , referentes aos estiramentos, assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos COO^- , respectivamente. Ressalta-se o desaparecimento do estiramento da carbonila (COOH), o que indica total desprotonação do ligante e ausência de ligante não reagido, considerando-se os limites de detecção da técnica.

A diferença entre o número de onda das vibrações assimétricas e simétricas pode fornecer informações sobre o modo de coordenação dos grupos carboxilatos (Deacon & Phillips, 1980). Para as Co-BDC sintetizadas, temos um $\Delta \nu = 221 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo um modo de coordenação bidentado. Isso é consistente com a descrição da estrutura da $\text{Co}(\text{OH})_2\text{BDC}$, onde os grupos ($-\text{COO}^-$) apresentam uma interação do tipo ponte bidentada com ligação adicional, onde os dois oxigênios do grupo estão ligados a íons de cobalto diferentes (Huang et al., 2000) (Nakamoto, 2009). Esta forma de coordenação está representada como “6” na figura 22, a qual mostra alguns dos modos mais comuns de coordenação para carboxilatos.

Figura 22 - Representação esquemática dos modos de coordenação mais comuns metal-carboxilato reportados na Cambridge Crystallographic Database.



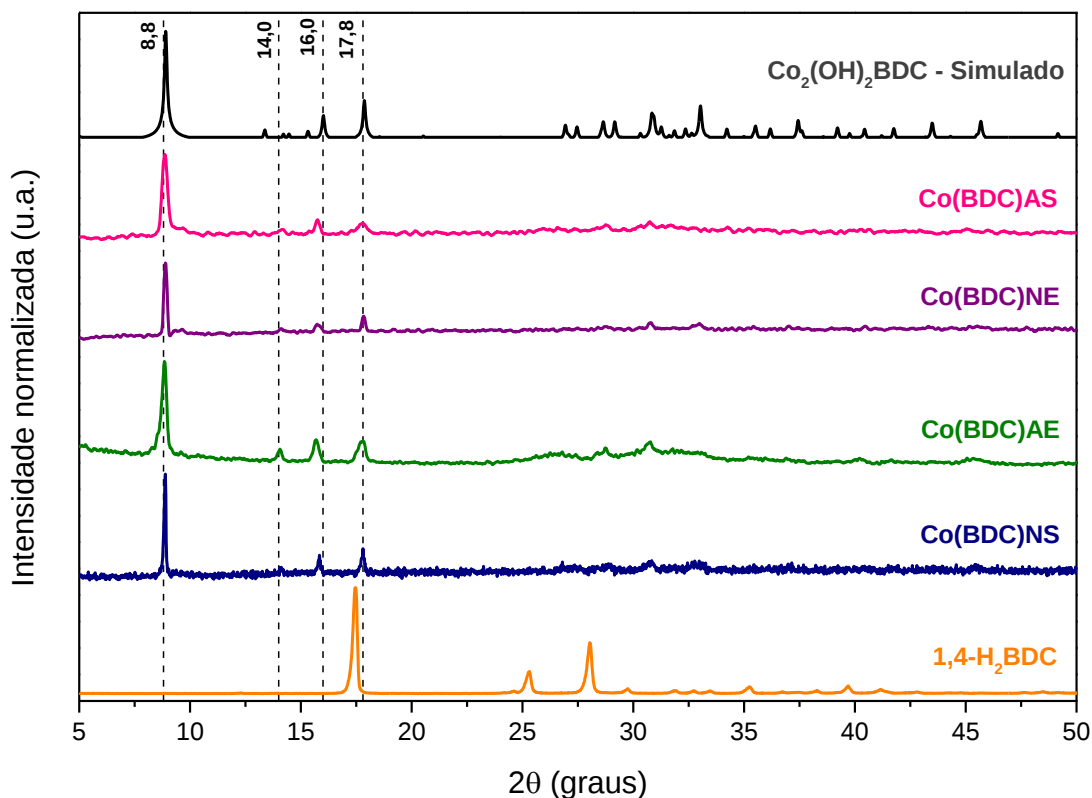
Fonte: Adaptado de (Martínez, Motevalli, & Watkinson, 2010).

Ainda pelos espectros dos polímeros, bandas de alongamento de grupos C-H aromáticos são observadas em 1142, 1095, 1011 e 809 cm^{-1} , como também estiramentos ν C-C do anel em 1500 cm^{-1} . A presença de uma banda fina em 3600 cm^{-1} indica ausência de ligações de hidrogênio e é atribuída a vibrações de alongamento de grupos $\mu^3\text{-OH}$ em ponte ligando os octaedros presentes na estrutura (Huang et al., 2000). Uma banda larga na faixa de 3500 – 3000 cm^{-1} , presente nos espectros dos polímeros de coordenação, pode estar relacionada a estiramentos de grupos O-H provenientes do etanol ou da água adsorvidos fisicamente.

Na Figura 23 são exibidos os difratogramas experimentais das amostras $\text{Co}(\text{BDC})$ obtidas e o difratograma simulado da fase cristalina identificada

$[\text{Co}_2(\text{OH})_21,4\text{-BDC}]_n$. Para efeito de comparação, o difratograma do ligante puro também é apresentado.

Figura 23 - Difratogramas das amostras. do padrão de difração simulado (artigo) e ajustado dos polímeros de coordenação $\text{Co}(\text{BDC})$ comparados com o padrão do ligante da partida

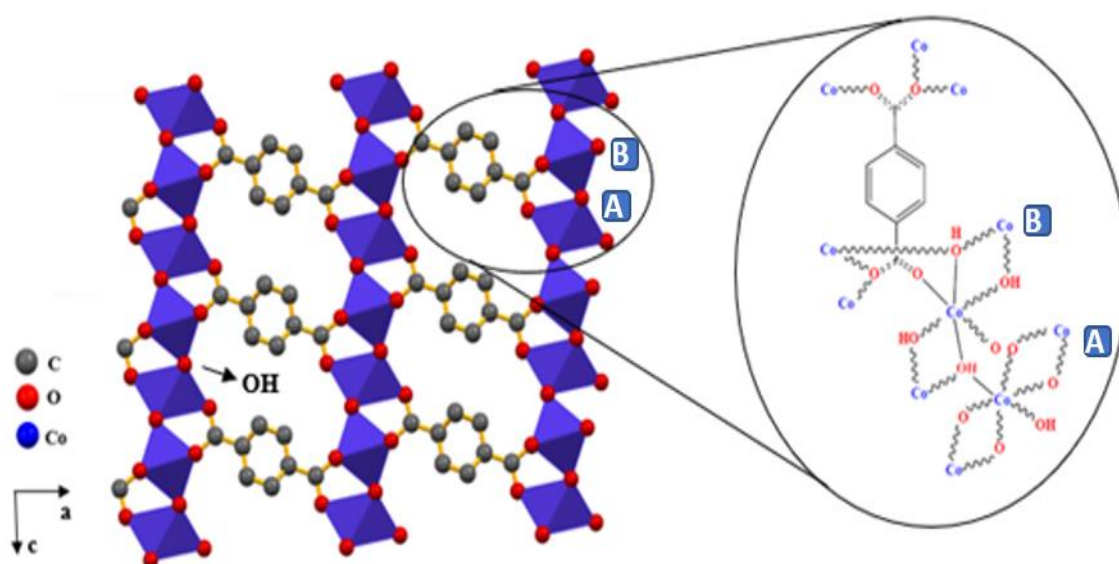


Fonte: A AUTORA.

Os resultados obtidos indicam uma excelente concordância entre os padrões de difração experimentais e o calculado para a $[\text{Co}_2(\text{OH})_21,4\text{-BDC}]_n$ com base na ficha cristalográfica CCDC nº 153067. Vale salientar que esta ficha apresentava problemas relacionados ao grupo espacial adotado para descrever a simetria da rede cristalina. O uso do grupo espacial de simetria $C2/m$ ocasionava o aparecimento de moléculas de 1,4-BDC adicionais parcialmente sobrepostas às moléculas originais, resultando em alterações significativas nas intensidades dos picos de difração no difratograma calculado. Assim, um ajuste foi necessário, consistindo na redução para o grupo espacial $P1$ e na exclusão dos átomos adicionais (ver anexo A).

A estrutura apresenta-se na forma de camadas, as quais são constituídas por duas cadeias octaédricas de CoO_6 , paralelas entre si, com o ligante tereftalato entre elas. Nas cadeias octaédricas, os octaedros estão inclinados uns com relação aos outros, e conectados entre si por grupos OH, como pode ser visto na figura 24.

Figura 24 - Visualização da estrutura $[\text{Co}_2(\text{OH})_21,4\text{-BDC}]_n$ ao longo do eixo b.

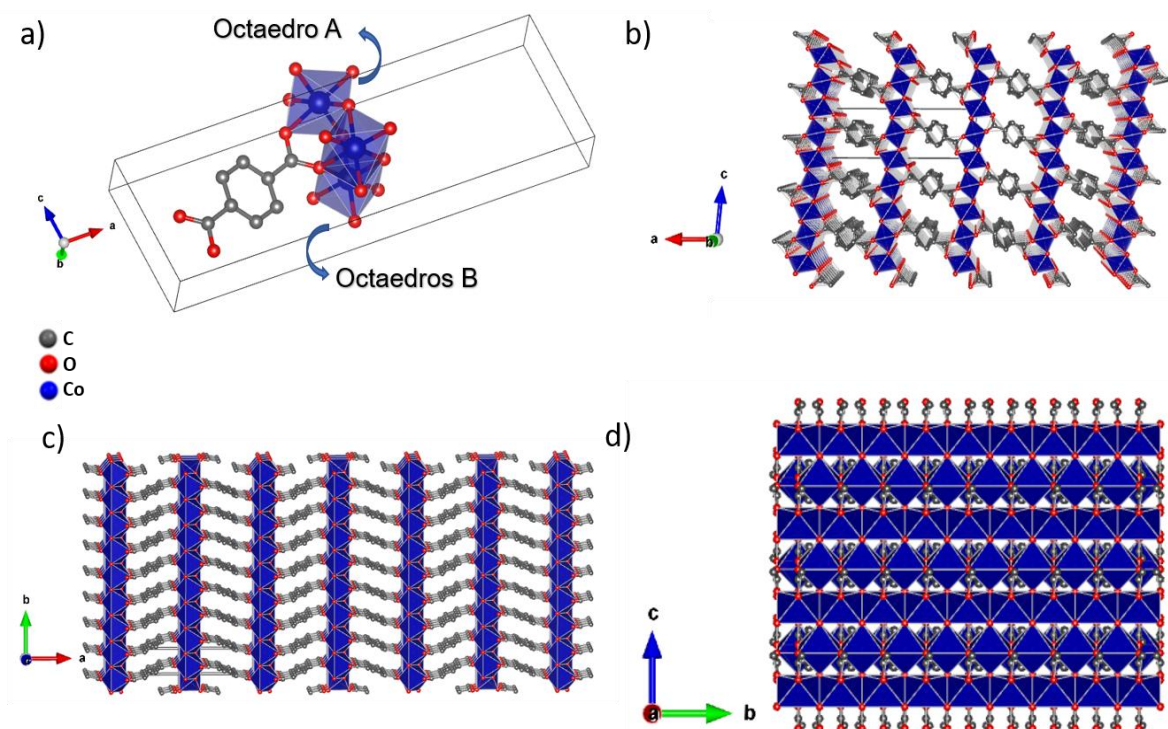


Fonte: A AUTORA.

O ligante tereftalato possui dois grupos carboxilatos disponíveis para coordenação. Cada grupo carboxilato do ligante se coordena de modo bidentado em ponte com uma ligação adicional aos átomos de cobalto (ponte oxo). Um dos oxigênios do grupo carboxilato faz uma ligação com apenas um átomo de cobalto de um dos octaedros. A esfera de coordenação deste octaedro, denominado como B na figura 26, é composta por quatro grupos OH e dois oxigênios carboxílicos dos íons tereftalatos. Enquanto que o outro oxigênio do grupo carboxilato se liga a dois átomos de cobalto de octaedros adjacentes, os quais tem sua esfera de coordenação composta por dois grupos OH e quatro oxigênios do tereftalato. Estes estão representados como octaedro A na figura 26.

Diferentes modos de visualização da estrutura $[\text{Co}_2(\text{OH})_21,4\text{-BDC}]_n$ estão apresentados na figura 25.

Figura 25 - Modos de visualização para estrutura $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$: a) célula unitária da rede de coordenação com os octaedros A e B; e rede de coordenação parcialmente estendida nos eixos b em b), eixo c em c) e eixo a em d).



Fonte: A AUTORA.

Analisando ainda a estrutura presente na figura 25d, sob perspectiva do eixo a, nota-se uma cadeia Co-O-Co ao longo do eixo c. Essas cadeias, estão conectadas as cadeias octaédricas CoO_6 , formando assim uma camada que pode ser utilizada para o transporte de elétrons, podendo provocar alguma melhoria de desempenho eletroquímico. Essa suposição está baseada no trabalho de Yang et., al (2017) onde o mesmo polímero apresentou excelentes resultados de capacitância (2564 F g^{-1} a 1 A g^{-1}) e retenção de capacitância (95,8% após 3000 ciclos).

O padrão de difração da estrutura $[\text{Co}_2(\text{OH})_{21,4}\text{-BDC}]_n$ é dominado por um pico significativamente mais intenso que os outros localizado a aproximadamente $8,8^\circ$. Este pico também é observado nos difratogramas experimentais, em todos os casos com uma elevada relação sinal/ruído, o que indica boa cristalinidade das amostras. A largura a meia altura (FWHM) deste pico foi usada para o cálculo do tamanho médio de cristalito das amostras preparadas. Os resultados são apresentados na Tabela 07.

Tabela 7 -Tamanho de cristalito calculado para as amostras Co(BDC).

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
Co(BDC)AS	27,5
Co(BDC)NS	43,7
Co(BDC)AE	29,4
Co(BDC)NE	50,9

Fonte: A autora.

Podemos presumir, o tamanho de cristalito parece estar relacionado a metodologia de síntese adotada. Sabe-se que diversos parâmetros sintéticos têm influência sobre os mecanismos de nucleação e crescimento de partículas e por consequência também sobre o crescimento das redes cristalinas. As amostras NE e NS apresentam maiores tamanhos de cristalito, 50,9 e 43,7 nm, respectivamente. Por outro lado, as amostras AS e AE apresentam tamanhos de cristalitos de 27,5 e 29,4 nm, respectivamente.

Dois fatores parecem ser preponderantes em relação ao tamanho de cristalito, o tipo de contra-íon e o uso de ultrassom. Comparando-se os resultados obtidos para as amostras AS e AE, preparadas a partir do mesmo contra-íon (CH_3COO^-), porém através de métodos diferentes, nota-se que a via sonoquímica (AS) resultou num tamanho de cristalito menor. Neste caso, sabe-se que ultrassom de baixa frequência, tipicamente 20 kHz, pode interferir na aglomeração das partículas dispersas em uma solução, assim evitando a coalescência e a consequente união e crescimento das mesmas (Barros et al., 2015, 2018).

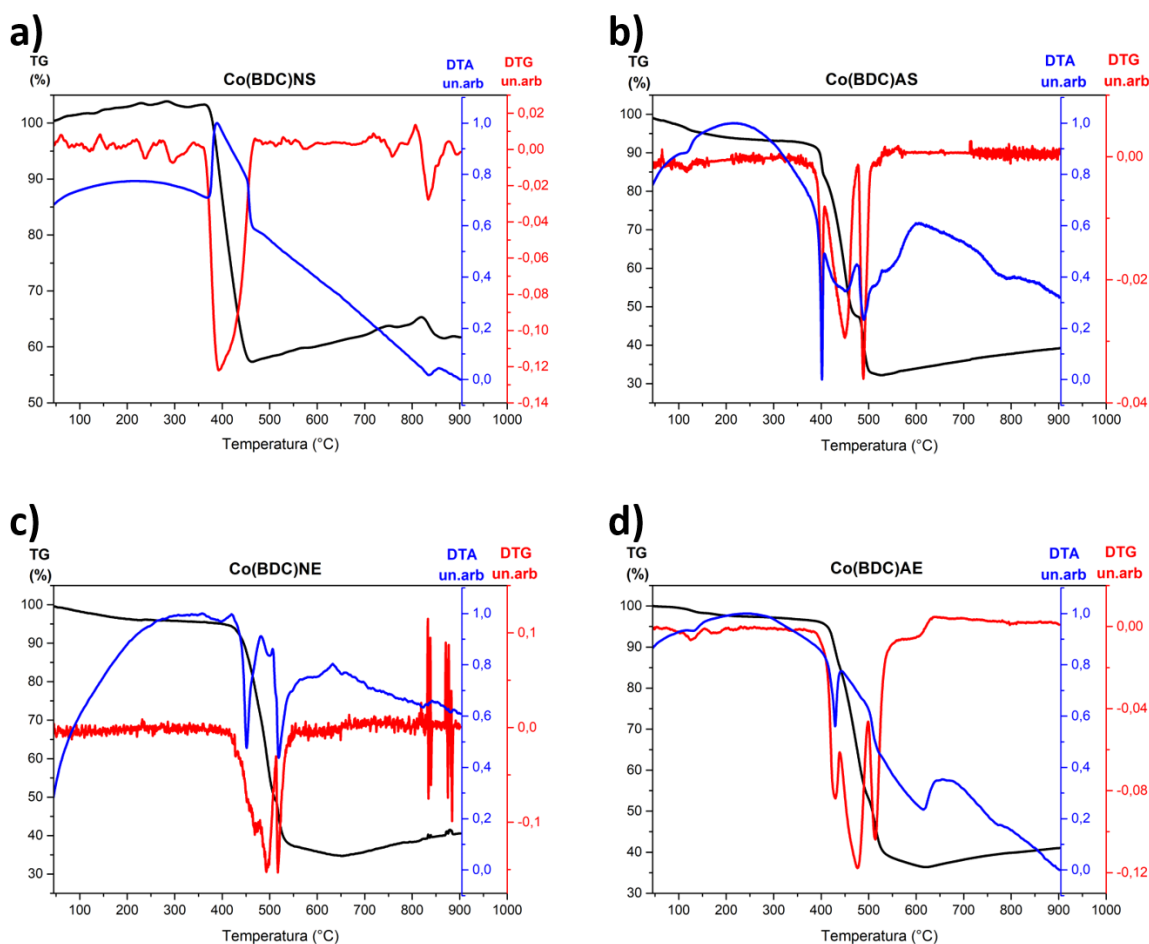
Cristalitos maiores foram obtidos via método solvotérmico devido a combinação da nucleação lenta e do tempo de síntese maior, os quais promovem o crescimento do cristalito (Barros et al., 2018). A mesma tendência é observada ao comparar as amostras NS e NE, obtidas a partir do mesmo contra-íon (NO_3^-).

Além do método de síntese, o tipo de contra-íon utilizado pode ter efeito sobre o tamanho do cristalito. Analisando as amostras AS e NS, ambas obtidas sonoquimicamente, porém a partir de contra-íons diferentes (acetato e nitrato respectivamente), vemos que aquela que teve como precursor o acetato resultou em um tamanho de cristalito menor. De maneira semelhante, acontece na metodologia solvotérmica, onde a amostra AE, produzida a partir do acetato, resulta em um tamanho de cristalito menor em comparação com a amostra NE.

Diante disso, podemos supor de que a fonte de sal metálico influencie na taxa de nucleação, o que afeta o tamanho de cristalito. Assim sendo, a utilização do acetato com relação ao nitrato como precursor, induziu uma taxa de nucleação maior, resultando numa formação mais rápida e em maior quantidade de núcleos de cristalização. Isto foi visto durante a síntese, quando na utilização do acetato a precipitação ocorreu de forma rápida, enquanto que para o nitrato ocorreu de forma lenta ao longo da síntese e em uma quantidade visivelmente menor. Efeitos semelhantes do acetato em relação ao nitrato na formação de outros polímeros de coordenação também foram relatados (Barros et al., 2015). Salienta-se que neste trabalho, a mudança do nitrato para o acetato provocou uma redução drástica na velocidade de cristalização dos produtos de 6 meses para 2 semanas usando o método de difusão lenta.

A estabilidade térmica das amostras Co-BDC foi investigada por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A figura 26 apresenta as curvas de TG, DTG (termogravimetria derivada, ou primeira derivada da TG) e DTA.

Figura 26 - Análise termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) para amostras Co(BDC); a),c, d) em atmosfera de nitrogênio a 10 °C/min ; b) em atmosfera de ar 2 °C/min.



Fonte: A AUTORA.

A análise será baseada no sistema adotado como representativo, Co(BDC)AS, figura 26b. A primeira perda de massa de 5,0% entre 35 – 136 °C refere-se a perda de moléculas de água ou etanol adsorvidas fisicamente na superfície das partículas, reforçando os resultados de IV. Após este evento de perda de massa, observa-se um platô (ausência de eventos até a temperatura de aproximadamente 375 °C), o que indica que, após a saída de moléculas de solvente, sua estrutura se mantém termicamente estável nesse intervalo da temperatura. Subsequentemente, ocorre o colapso da estrutura com grande perda de massa de 52,6% no intervalo de 375 – 535 °C e possivelmente conversão da estrutura em materiais carbonáceos com partículas metálicas, para aquelas realizadas em atmosfera inerte, e óxido de cobalto para a realizada em ar (X. Liu et al., 2016; J. Yang et al., 2017). Esse evento ocorre por meio

de três etapas sobrepostas como pode ser visualizado pela curva de DTG. A curva de DTA para esta transformação apresenta sinais positivos, indicando que a transformação é exotérmica.

As curvas termogravimétricas para as demais amostras Co-BDC mostram um perfil de decomposição similar. No entanto, a amostra Co(BDC)NS mostra o comportamento inesperadamente diferente, como, por exemplo um ganho de massa inicial que pode estar relacionado às reações da amostra com a atmosfera circundante, erros experimentais durante a análise ou ainda devido a pequena quantidade utilizada, uma vez que o rendimento para essa amostra foi baixo.

As amostras obtidas via método solvotérmico, apresentam uma estabilidade térmica ligeiramente maior que as amostras obtidas via método sonoquímico. Isto pode estar relacionado com o tamanho das partículas. Em nanoescala, materiais com tamanho de partícula menor, apresentam uma razão de superfície para volume alta, logo mais material está exposto ao ambiente. Como as amostras obtidas via método solvotérmico, apresentam um tamanho de partícula maior em relação as amostras sintetizadas via abordagem sonoquímica, elas irão apresentar uma temperatura maior de início de decomposição térmica maior (De Lima Neto, Frós, Barros, De Farias Monteiro, & Kulesza, 2019). Um resumo das temperaturas iniciais e finais referentes aos eventos e variações de massa das amostras está presente na tabela 8.

Tabela 8 -Dados de análise de decomposição térmica das amostras Co(BDC).

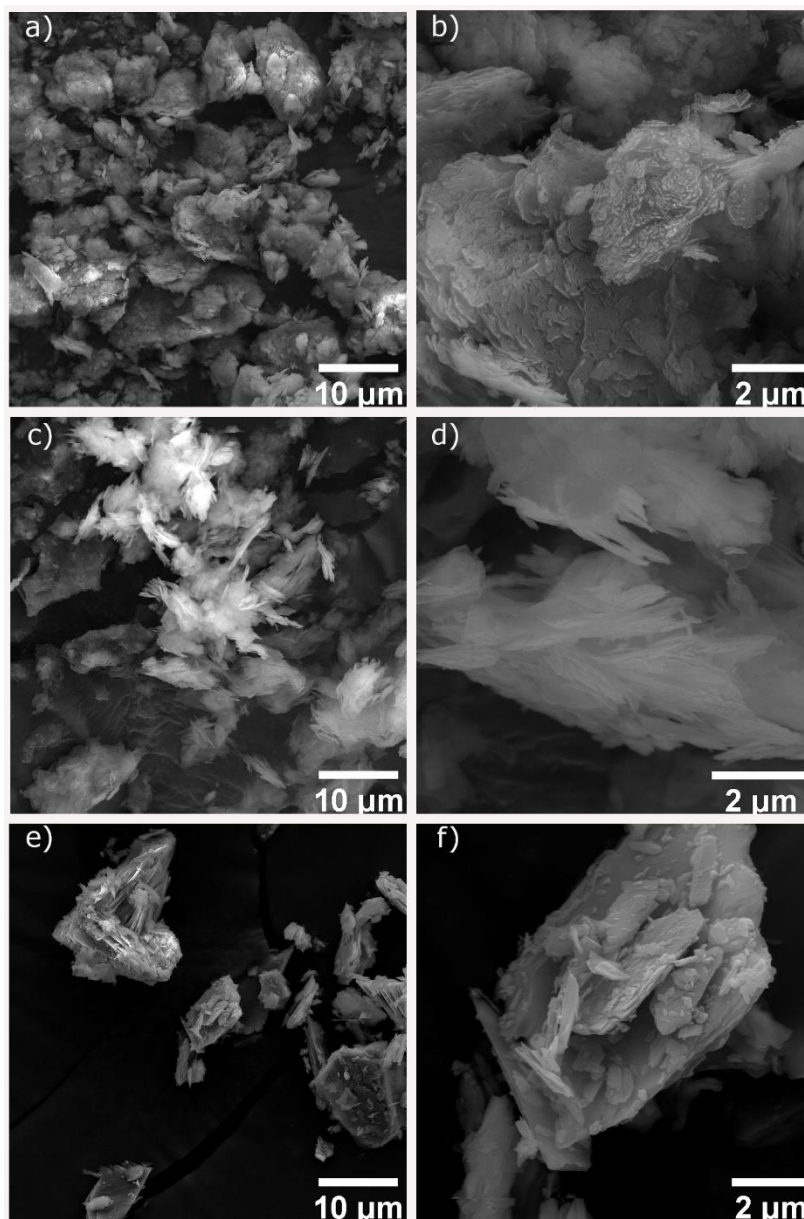
Amostra	Ti – Tf (°C)	Δm (%)
Co(BDC)NS	360 - 465	42,7
Co(BDC)AS	35 - 136	7,9
	375 – 535	52,6
Co(BDC)NE	35 - 400	5,0
	400 - 650	60,5
Co(BDC)AE	35 – 150	1,9
	380 - 615	61,7

Fonte: A AUTORA.

As variações nas temperaturas de início e fim dos eventos de perda de massa, são atribuídas a influência de parâmetros experimentais, tamanho das partículas, bem como quantidade de amostras utilizada.

A figura 27 apresenta as micrografias para as amostras dos polímeros de coordenação baseados em cobalto e tereftalato. Por meio delas, foi possível analisar a influência do método de síntese nas suas características morfológicas. A amostra Co(BDC)AS se apresenta na forma de pequenas placas formando agregados micrométricos. Já para a amostra Co(BDC)AE, as partículas apresentam um aspecto mais fino na forma de flocos aglomerados. Essa diferença na morfologia decorre do método de síntese empregado. Comparando-se essas duas amostras vemos que o método sonoquímico proporcionou partículas mais uniformes e com um tamanho menor em relação a via solvotérmica, seguindo a mesma tendência dos tamanhos de cristalitos calculados a partir dos difratogramas de raios-X.

Figura 27 - Micrografias obtidas para as amostras: a) e b) Co(BDC)AS; c) e d) Co(BDC)AE; e) e f) Co(BDC)NE.



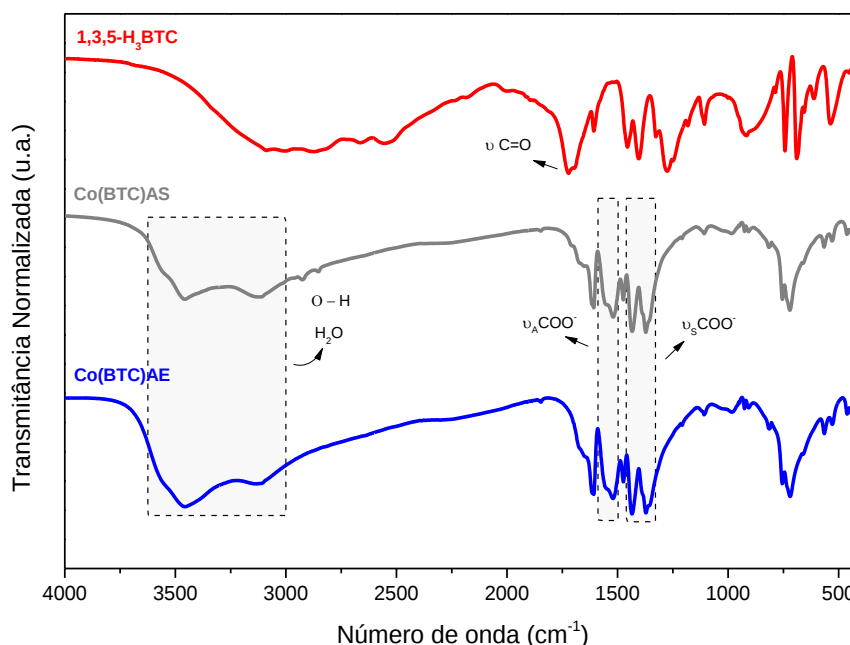
Fonte: A AUTORA.

Outro efeito direto na morfologia, relaciona-se ao tipo de contra-íon do sal utilizado na síntese. Esse efeito, pode ser observado ao confrontar as imagens das amostras 27 c) e 27 d) com as imagens 27 e) e 27 f). A amostra presente em e) e f), a qual foi sintetizada utilizando o nitrato como contra-íon de partida, apresenta um aspecto de blocos densos com placas mais grossas e irregulares em termos de forma e tamanho.

4.3 Caracterização das amostras Co(BTC)

Os espectros de IV para as amostras Co(BTC) e ligante de partida 1,3,5-H₃BTC, estão apresentados na figura 28. No espectro de infravermelho do ligante, podemos ver bandas relacionadas às vibrações C-H que envolvem hidrogênios ligados aos carbonos do anel. Estas vibrações resultam numa banda larga por volta de 3100 cm⁻¹ referente a alongamentos, em 917 cm⁻¹ para γ C - H fora do plano, e em 1276 e 1107 cm⁻¹ para δ C - H no plano. Para os grupos carboxílicos do ligante, ocorrem vibrações de alongamento do grupo C=O em 1721 cm⁻¹; de grupos ν C-O em 1405 e 1326 cm⁻¹; e uma banda larga entre 3400 – 3600 cm⁻¹ referente a ν O-H. Para o anel benzênico, vibrações de alongamento C-C são verificadas em 1606, 1456 e 1043 cm⁻¹; e δ e γ C-C ocorrem em números de onda abaixo de 1000 cm⁻¹ (Mahalakshmi & Balachandran, 2014).

Figura 28 - Espectros de infravermelho dos polímeros de coordenação Co(BTC) sintetizados comparados com o espectro do ligante de partida.



Fonte: A AUTORA.

A banda do H₃BTC em 1721 cm⁻¹ está ausente nos espectro das amostras, indicando o desaparecimento de grupos carbonila do ligante, devido a desprotonação dos grupos carboxílicos (Ge et al., 2016). Com a desprotonação há a formação de

grupos carboxilatos que se coordenam ao íon metálico no processo de auto-montagem da estrutura.

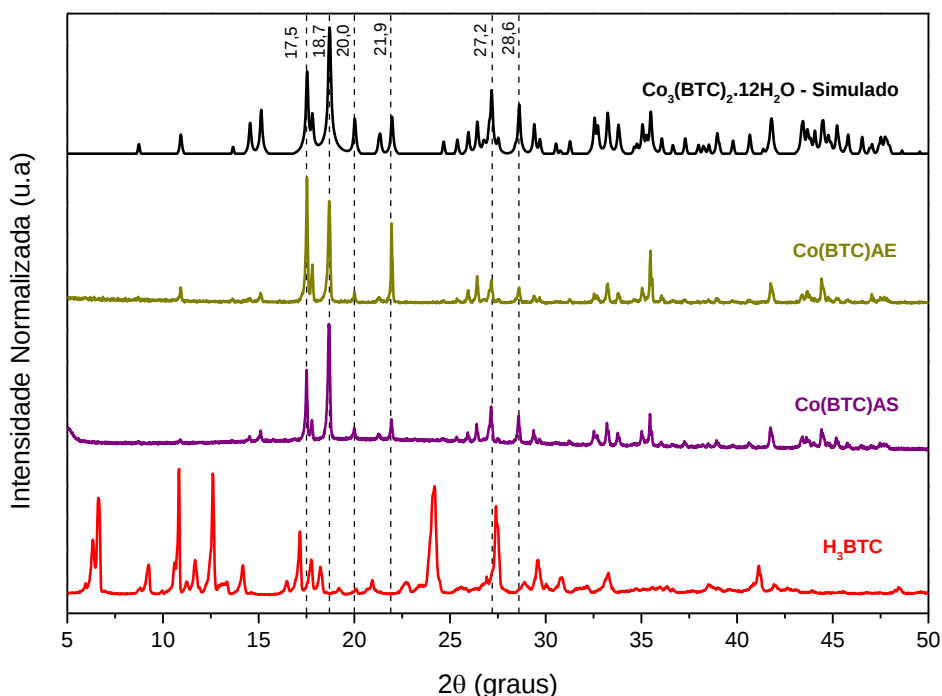
Os grupos carboxilatos formados se manifestam nos espectros das amostras através de uma vibração assimétrica em 1520 cm^{-1} e duas outras vibrações simétricas próximas em 1433 e 1372 cm^{-1} (Ge et al., 2016; Tan, Liu, Yan, & Wu, 2015). A partir desses valores obtemos dois valores de $\Delta\nu = 87$ e 148 cm^{-1} , indicando que os carboxilatos destes polímeros possuem dois modos de coordenação diferentes. Os resultados obtidos aqui se assemelham aos reportados por Ge et al. (2016) e Tan et al. (2015), logo considera-se que dois dos grupos carboxilatos do ligante estão coordenados de forma monodentada e o terceiro carboxilato de modo bidentado. Ambos podem ser representados como 1 e 2 respectivamente na figura 11. Diante disso, conhecendo a estrutura do polímero podemos deduzir que os valores de $\Delta\nu = 87$ e 148 cm^{-1} se referem ao modo quelato e monodentado, respectivamente.

Analisando ainda os espectros dos polímeros sintetizados, observa-se a presença de uma banda larga entre $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ com “máximos” em 3456 e 3120 cm^{-1} . Essa banda é atribuída a estiramentos do grupo OH de água coordenada, com seus pontos de “máximo” relacionados a moléculas de água presentes nos dois ambientes de coordenação existentes. Na faixa de $866\text{--}715\text{ cm}^{-1}$ ocorrem vibrações de deformação no plano e fora do plano de grupos C-H no anel benzênico (Wu et al., 2018).

Em suma, através dos espectros das amostras sintetizadas de polímeros de coordenação, foi possível comprovar coordenação do ligante ao metal, sugerindo a formação do polímero Co-BTC. Ressalta-se a possibilidade de obtenção da mesma estrutura do polímero, através das metodologias distintas, sonoquímica e solvotérmica.

Os difratogramas para as amostras Co(BTC), ligante da partida e para o padrão simulado estão apresentados na figura 29.

Figura 29 - Difratomogramas das amostras e do padrão de difração simulado dos polímeros de coordenação Co(BTC) comparados com o padrão do ligante da partida.

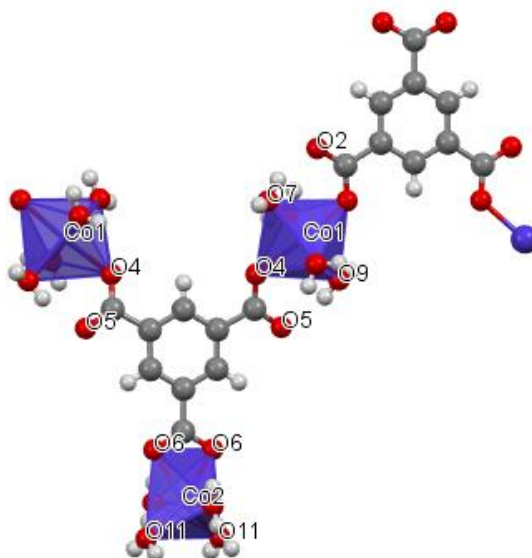


Fonte: A AUTORA.

Os difratogramas apresentam picos intensos e bem definidos, como os observados em $17,5^\circ$ ($-1\ 3\ 2$) e $18,6^\circ$ ($1\ 2\ 2$), revelando a cristalinidade do material. Além disso, é possível ver que as amostras sintetizadas possuem um perfil cristalográfico semelhante ao padrão calculado para $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ relatado na literatura por TAN *et al* (2015). Portanto, pode-se afirmar que a estrutura desejada foi obtida. Porém, alguns picos diferem quanto a intensidade, o que pode revelar uma orientação preferencial de crescimento dos cristais em um dos planos de difração (Lv *et al.*, 2016).

As amostras cristalizam no sistema monoclinico com grupo espacial C121. A unidade básica estrutural para $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ está apresentada na figura 30. Nessa estrutura, dois octaedros simétricos de cobalto (Co1) estão ligados, axialmente, de modo unidentado às duas unidades de carboxilato (O4 e O5) do ligante. Enquanto que um octaedro não simétrico de cobalto (Co2) é ligado, equatorialmente, de modo bidentado (O6) ao terceiro carboxilato (Tan *et al.*, 2015).

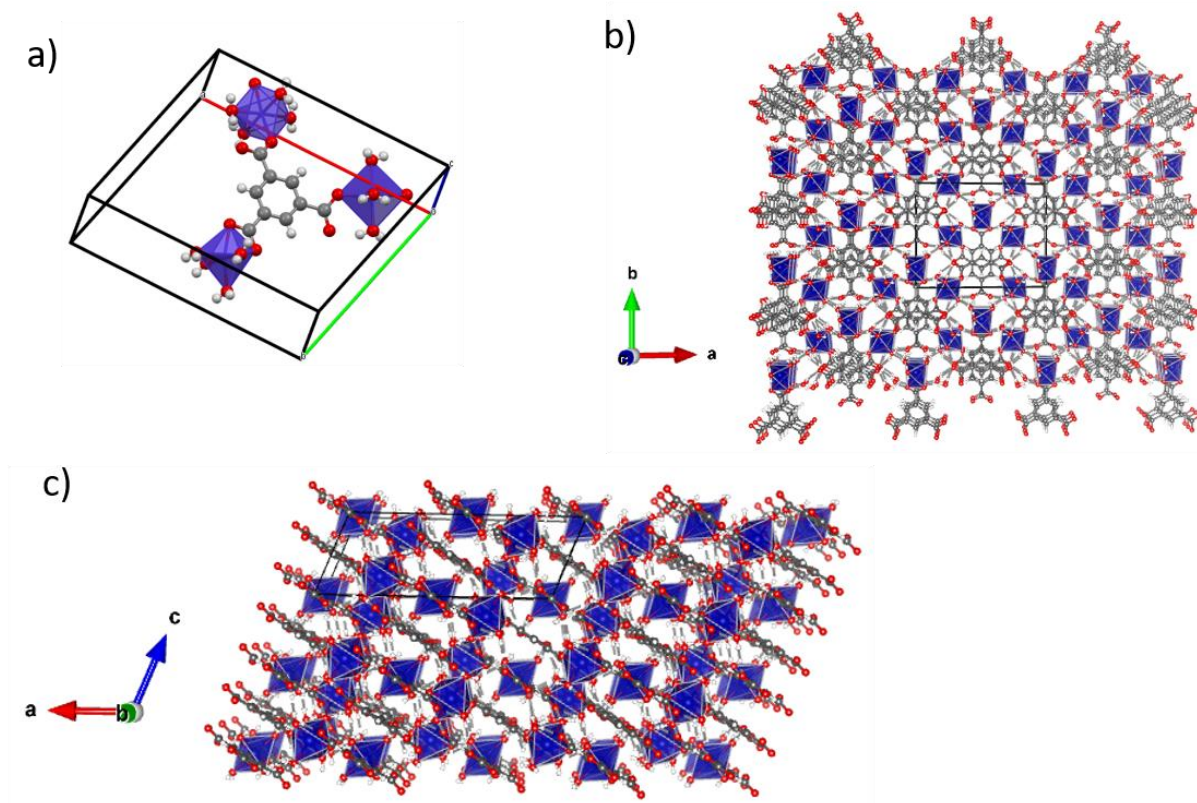
Figura 30 - Visualização da estrutura $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ao longo do eixo c. Em azul estão representados os átomos de cobalto, em vermelho os de oxigênio, em cinza os de carbono e em branco os de hidrogênio.



Fonte: A AUTORA.

Moléculas de água (O7 e O9) participam da esfera de coordenação do cobalto, realizando ligações de hidrogênio com oxigênios de grupos carboxilatos (O2 e O5 respectivamente) de um BTC adjacente dentro da cadeia. Camadas de ligação de hidrogênio que dão origem à estrutura bidimensional, são formadas a partir de ligações de hidrogênio entre os O11, no Co2, com O7 e O9 de uma cadeia adjacente.

Figura 31 - Modos de visualização para estrutura $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: a) célula unitária do polímero de coordenação; e rede parcialmente estendida ao longo do eixo c em b) e do eixo b em c).



Fonte: A AUTORA.

Na tabela 09 são apresentados os valores de tamanho médio de cristalito calculados para as amostras preparadas de forma estática e assistida por ultrassom. Percebe-se a evidente influência do ultrassom na redução do tamanho de cristalito.

Este resultado já era esperado uma vez que o método solvotérmico proporciona uma nucleação mais lenta, propiciando o crescimento do cristal ao longo da síntese (Barros et al., 2018). Porém esse efeito está mais relacionado a dificuldade de aglomeração das partículas quando o ultrassom é utilizado, o que acaba por resultar em tamanhos menores. Já a via solvotérmica, ocorre de forma estática, permitindo uma maior aglomeração e induzindo um tamanho de cristalito maior.

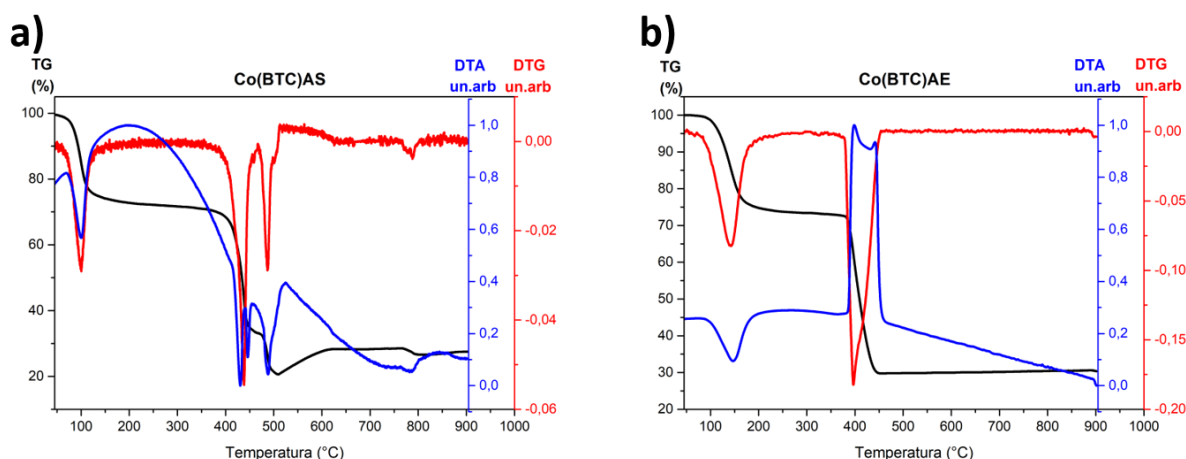
Tabela 9 - Tamanho de cristalito para as amostras Co(BTC).

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
Co(BTC)AS	157,86
Co(BTC)AE	225,58

Fonte: A AUTORA.

A estabilidade térmica das amostras Co(BTC)AS e Co(BTC)AE foi investigada por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) e as curvas de TG, DTG e DTA estão apresentadas na figura 32. Ambas amostras apresentam de 35-100 °C uma perda de massa inicial de 29 e 27% para Co(BTC)AS e Co(BTC)AE, respectivamente, que corresponde a saída de moléculas de água coordenadas. A perda observada coincide com a calculada (26,8 %), relativa a doze moléculas de água por unidade de fórmula química.

Figura 32 – Análise termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA) para amostras Co(BTC); a) em atmosfera de nitrogênio a 2 °C/min ; b) em atmosfera de ar 10°C/min.



Fonte: A AUTORA.

O diferencial entre os termogramas das amostras ocorre na etapa de decomposição do ligante seguido do colapso da estrutura. Para a amostra Co(BTC)AE, esse processo ocorre através de eventos sobrepostos que iniciam-se em

375 °C, resultado este semelhante ao obtido por TAN et al., 2015. Já para a amostra Co(BTC)AS, esse processo ocorre através de dois processos endotérmicos parcialmente sobrepostos e com uma temperatura inicial de 360 °C, o que confirma uma maior estabilidade térmica para a amostra obtida solvotermicamente que possui um tamanho de partícula maior.

Contudo, os percentuais relacionados a estes eventos são muito similares. Estas variações podem estar relacionadas a influência de parâmetros experimentais. Os valores percentuais relativos as perdas de massa dos eventos de TG para as amostras Co(BTC) estão resumidos na tabela 10.

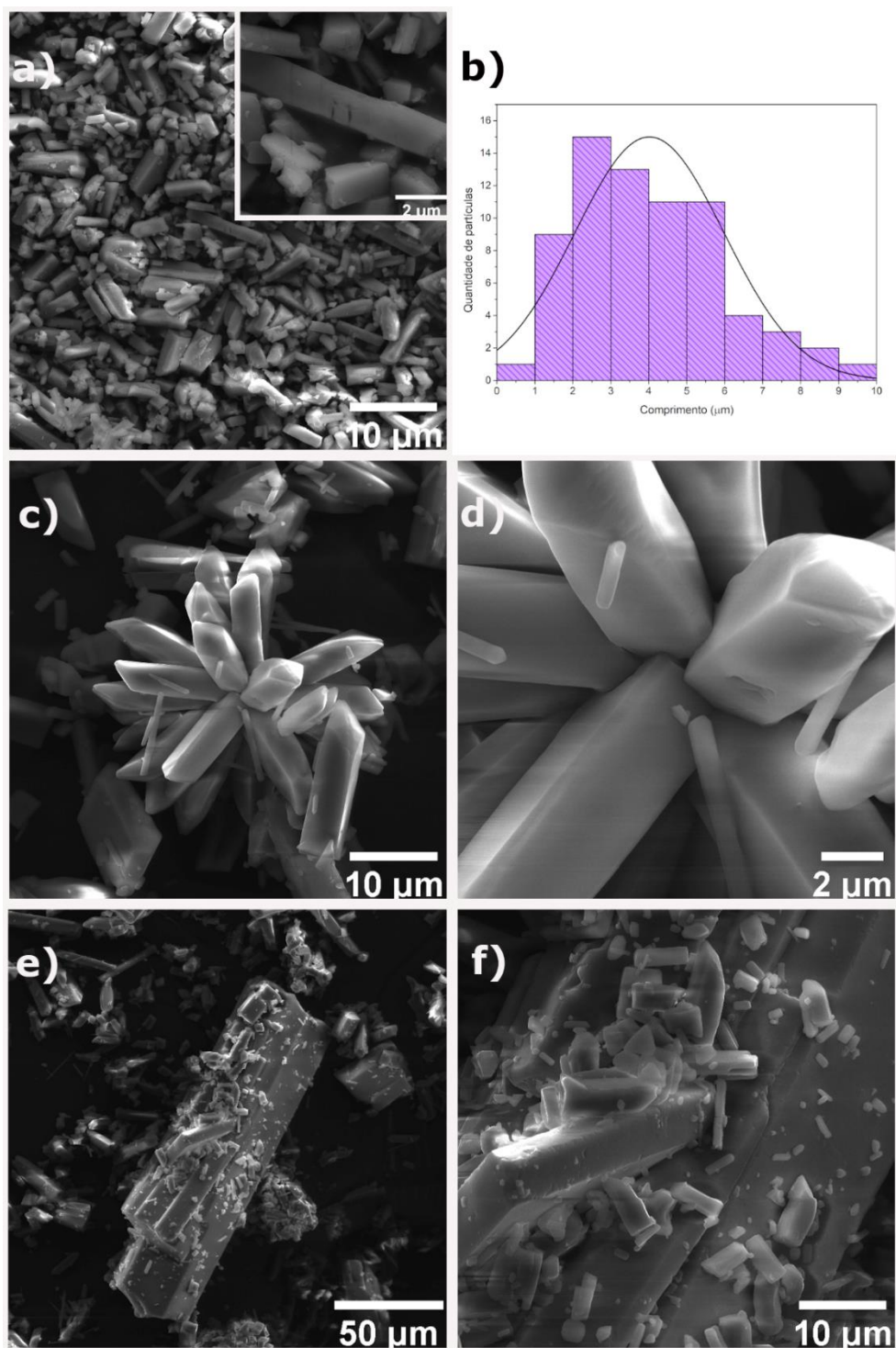
Tabela 10 - Dados de análise de decomposição térmica para amostras Co(BTC).

Amostra	Ti – Tf (°C)	Δm (%)
Co(BTC)AS	35 – 135	29
	360 - 513	51
Co(BTC)AE	35 - 210	27
	375 - 452	43

Fonte: A AUTORA.

As micrografias das amostras Co(BTC) estão apresentadas na figura 33. A amostra Co(BTC)AS apresenta uma morfologia na forma de bastões com comprimentos variados, apresentando um valor médio entre 3 – 5 μm como pode ser visto no histograma da figura 35b). Já a amostra Co(BTC)NE exibe bastões com comprimentos e largura variados, além da formação de aglomerados pela deposição de partículas menores sob uma partícula maior, como pode ser visto em e) e f), e assim como pelo arranjo de bastões no formato de “flores” como mostrado em c) e d). Em suma, o confronto entre as micrografias para as metodologias aplicadas, permitiu observar uma distribuição de tamanho mais uniforme e em menor tamanho para a amostra preparada via método sonoquímico em comparação ao método solvotérmico. Isto está de acordo com os valores de tamanhos de cristalito calculados.

Figura 33 - Micrografias obtidas para as amostras: a) Co(BTC)AS; c) – f) Co(BTC)AE; e histograma de distribuição de partículas para Co(BTC)AS em b).



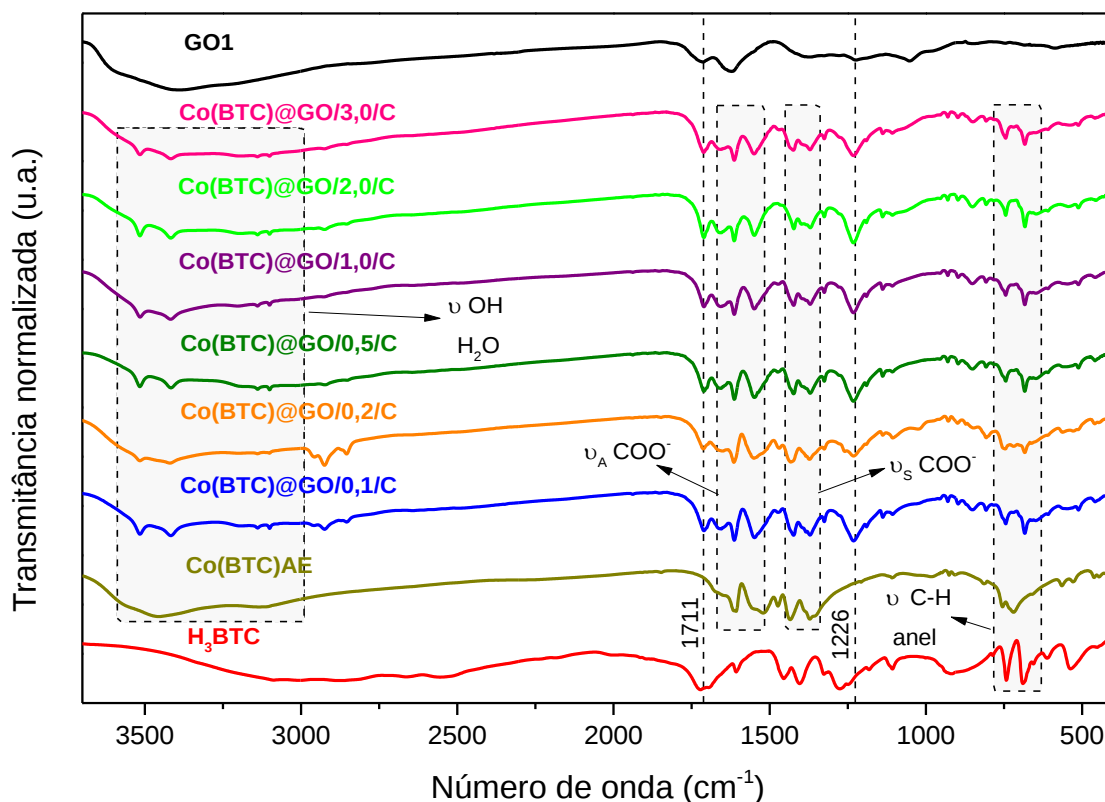
Fonte: A AUTORA.

4.4 Compósitos preparados via método emulsão Pickering (fase óleo ciclohexano)

Apenas os compósitos Co(BTC)@GO/C sintetizados foram caracterizados neste trabalho. As amostras variam somente na concentração de GO1 utilizada.

Os espectros de IV para os compósitos Co(BTC)@GO/C obtidos via emulsão *Pickering*, seus precursores e polímero Co(BTC)AE estão apresentados na figura 34. Assim como para os Co(BTC)-PCs, os fenômenos observados nas reações de formação dos compósitos são a desprotonação dos grupos carboxila dos ligantes com a consecutiva formação de grupos carboxilatos, os quais se ligam aos centros metálicos de cobalto dando origem a rede de coordenação. Paralelamente, uma desprotonação parcial dos grupos COOH do GO também pode se suceder. Logo, é esperado o desaparecimento de bandas relacionadas aos grupos OH do ligante e de estiramentos da carbonila, com o aparecimento de bandas referentes aos estiramentos dos carboxilatos entre 1600 -1400 cm^{-1} . A banda em 1550 cm^{-1} está relacionada à formação do PC desejado, já que se referem às vibrações assimétricas dos carboxilatos. A presença de vibrações simétricas dos carboxilatos em 1423 e 1377 cm^{-1} corroboram para a formação do polímero, bandas estas já verificadas nos espectros do polímero sintetizado Co(BTC)AE, demonstradas na figura 28.

Figura 34 - Espectros de IV para os compósitos Co(BTC)@GO/C



Fonte: A AUTORA.

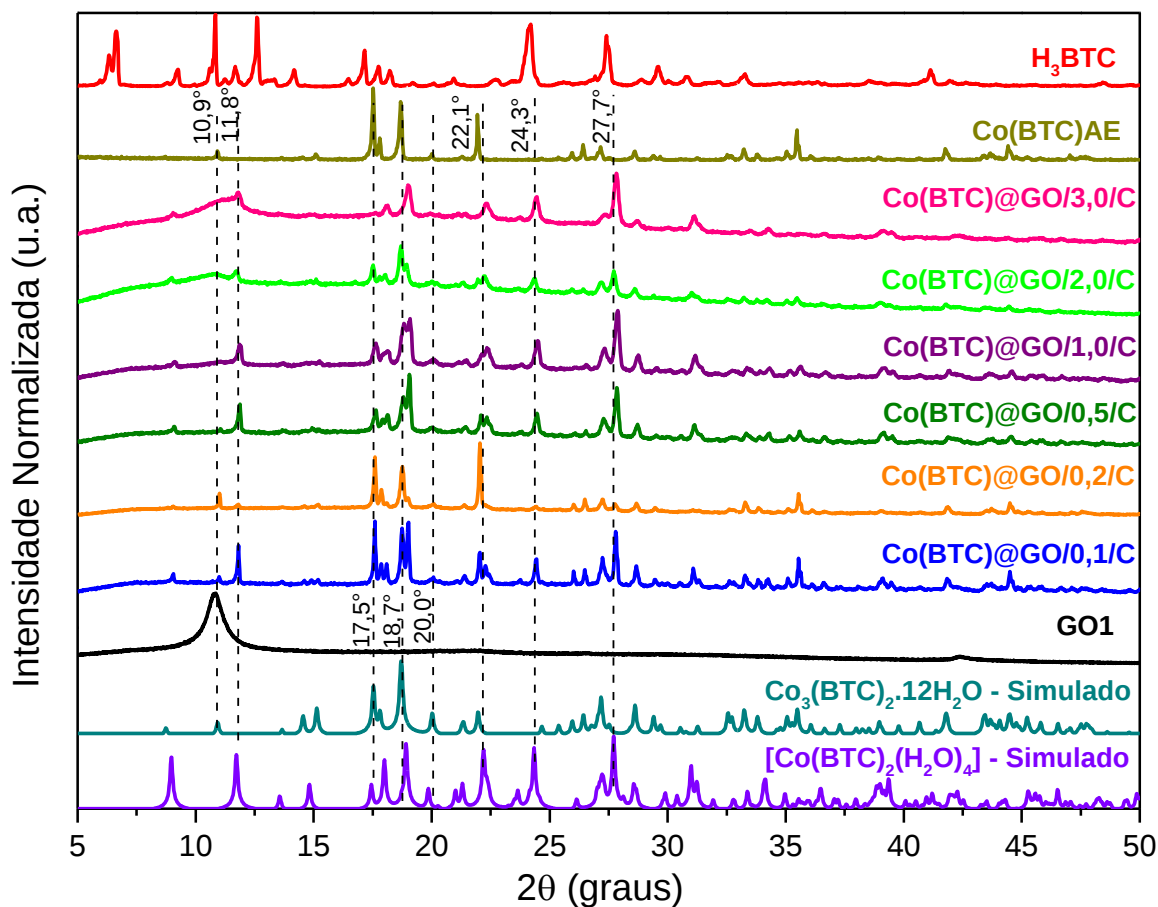
Ainda pelos espectros observa-se que a banda O-H da carbonila do ligante, em 3084 cm^{-1} , desaparece no compósito. Na região de $750 - 1000\text{ cm}^{-1}$ estão as bandas que representam vibrações de deformação de grupos C-H do anel benzênico do ligante para fora do plano, e de $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$ no plano.

Por outro lado, a banda em 1711 cm^{-1} pode estar associada à estiramentos dos grupos COOH do GO presente nos compósitos. Uma outra banda, larga, presente tanto no GO quanto nos compósitos entre $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$, está associada à vibração de grupos OH de moléculas de água coordenadas na estrutura do polímero e/ou grupos hidroxilas e carboxílicas do GO. Outros grupos do óxido de grafeno identificados no compósito aparecem em 1618 cm^{-1} e 1226 cm^{-1} relacionados a presença de carboxilas e estiramentos C – OH (Wu et al., 2018). Estas bandas não aparecem no espectro da Co(BTC)AE, o que reforça a associação ao GO.

Os difratogramas para os compósitos Co(BTC)@GO/C preparados via método de emulsão *Pickering* estão apresentados na figura 37. O difratograma para o óxido

de grafeno (GO1) utilizado na preparação dos compósitos, como também para o padrão simulado da $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ estão apresentados na figura 35.

Figura 35 - Difratogramas para os compósitos $\text{Co}(\text{BTC})@\text{GO}/\text{C}$, óxido de grafeno (GO1) e padrões simulados para $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.



Fonte: A AUTORA.

Pela análise dos difratogramas obtidos para os compósitos, é possível observar que os dois picos mais intensos do padrão simulado do PC, em $17,5^\circ$ e $18,7^\circ$, e outros picos menos intensos como em $10,9^\circ$ e $20,0^\circ$, aparecem nos compósitos com concentração de GO até 2,0 mg/ml. Nestes compósitos podemos afirmar a formação da $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ já que o GO não alterou as posições dos picos característicos do polímero, ou seja, não impediu a ligação entre os centros metálicos e os ligantes orgânicos. Isto, também, pode ser um indício da formação do compósito entre o PC e

o GO via interação eletrostática fraca. Nesta interação, pequenas unidades do polímero podem estar ligadas às camadas de GO devido a presença de grupos epóxidos na folha grafitica e grupos carboxílicos nas extremidades (Banerjee et al., 2015).

Para o compósito com concentração de 3,0 mg/ml de GO, os picos não estão alinhados com os valores de 2θ esperados para o PC. Os dois principais picos do PC parecem estar deslocados para a direita e com intensidade reduzida. Logo, torna-se difícil afirmar a formação do PC desejado. Nesta situação, o GO pode estar impedindo fisicamente a formação de ligações entre os centros metálicos e os ligantes (crescimento do PC), uma vez que neste compósito (3,0 mg/ml de GO) a porcentagem em massa de GO usada foi de 50% com relação aos precursores do PC. Esta concentração de óxido de grafeno pode configurar um limite da quantidade de material carbonáceo que pode ser adicionado, visando a obtenção do compósito. Contudo, como visto anteriormente pelos resultados de infravermelho, o polímero foi formado.

Os picos de difração apresentados para os compósitos apresentam diferentes intensidades para o mesmo ângulo de difração, sinalizando uma orientação preferencial no crescimento do cristal da rede do polímero. Todavia, o GO pode também estar contribuindo para esse cenário. Em vista disso, observando os compósitos com concentrações a partir de 1,0 mg/ml de GO vemos uma tendência no alargamento como também na diminuição da intensidade dos picos. Para as amostras 3,0/C e 2,0/C, com concentrações mais altas de GO, essa tendência é mais evidenciada quando examinamos a faixa $2\theta = 10^\circ - 12,5^\circ$. Nesse intervalo, a nitidez dos picos é diminuída com a formação de uma nova fase correspondente ao GO.

Leves deslocamentos nos ângulos de difração dos compósitos com relação ao padrão simulado do PC podem estar atrelados ao efeito da interação do GO sob a célula unitária do PC, causando algum tipo de distorção nos parâmetros de rede. Tal efeito, pode ter origem na diminuição dos graus de liberdade durante a síntese, devido à presença do GO, o que aumenta com sua concentração (Petit & Bandoz, 2009).

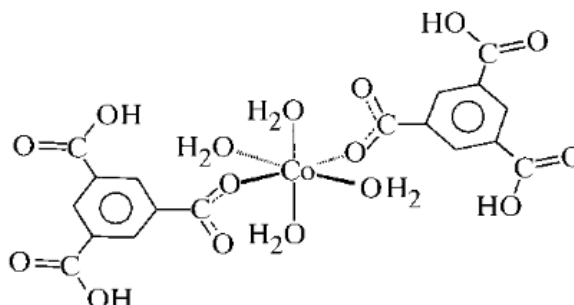
Outro efeito da concentração do GO pode ser visto na figura 07. Conforme a concentração de GO cresce a partir de 0,1 mg/ml, é possível observar uma maior quantidade de emulsão formada, diminuindo a aparência de mistura heterogênea. Logo, a quantidade de GO inserida no sistema vai se aproximando de uma

concentração “ideal” que permite a emulsificação completa para o volume das fases utilizado. Isso ocorre na faixa de concentração de 0,5 – 2,0 mg/ml, a partir daí o sistema volta a formar uma mistura heterogênea.

Ainda pelos difratogramas, observa-se a presença de uma segunda fase cristalina nos compósitos, devido a presença de picos em 11,8°; 22,1°; 24,3°; 27,7°; os quais não estão presentes no padrão simulado da $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Esse padrão de difração está relacionado ao padrão cristalográfico do complexo $[\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ reportado na literatura por Guillou et al., 2000. A aparição desse complexo não era esperada, mas pode ter decorrido devido a evaporação do solvente durante a síntese.

Na estrutura desse complexo, átomos de cobalto encontram-se coordenados na forma de octaedros à dois ânions trimésicos e quatro moléculas de água. A coordenação do ligante acontece de modo monodentado por meio de um dos carboxilatos do ligante, como mostrado na figura 36.

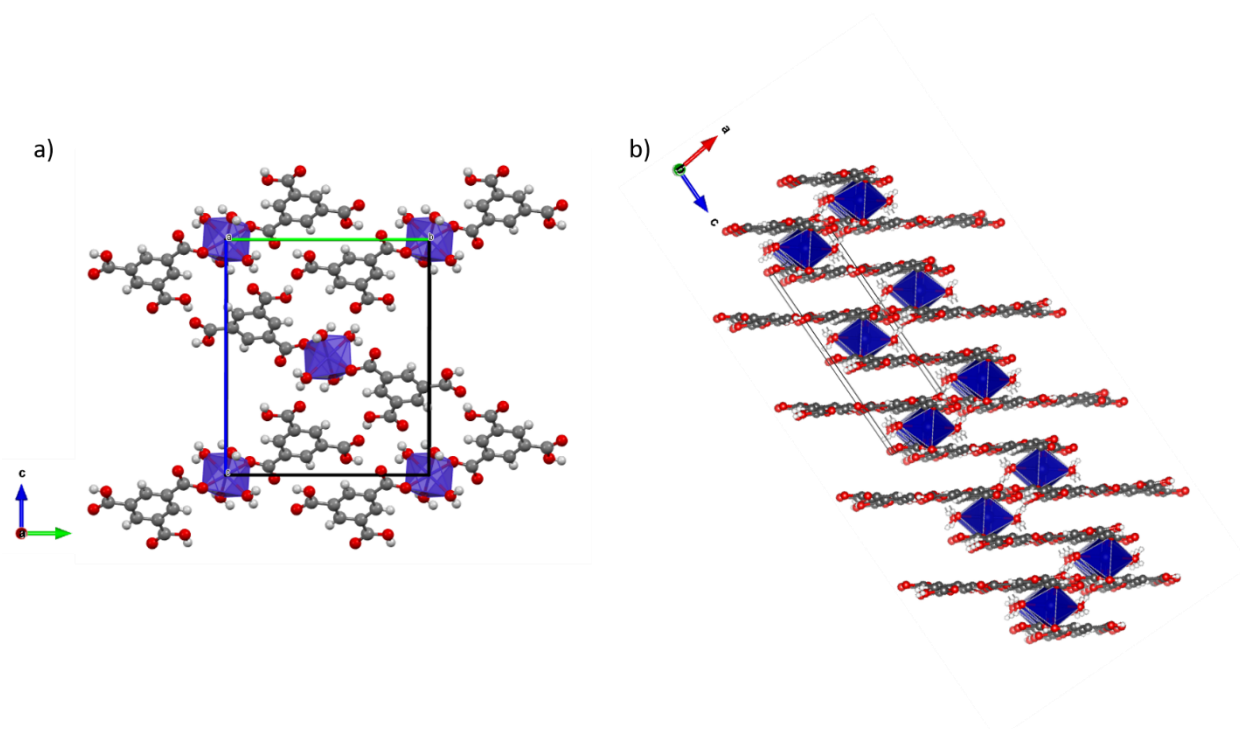
Figura 36 - Modos de coordenação existentes no complexo $[\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.



Fonte: (Guillou, Livage, Marrot, & Férey, 2000).

A arquitetura tridimensional do complexo é construída por meio de pontes de hidrogênio representadas na figura 37.

Figura 37 - Modos de visualização para o complexo $[\text{Co}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ em a) visão ao longo do eixo c; b) projeção da estrutura ao longo do eixo b mostrando o empilhamento das camadas de ligante.



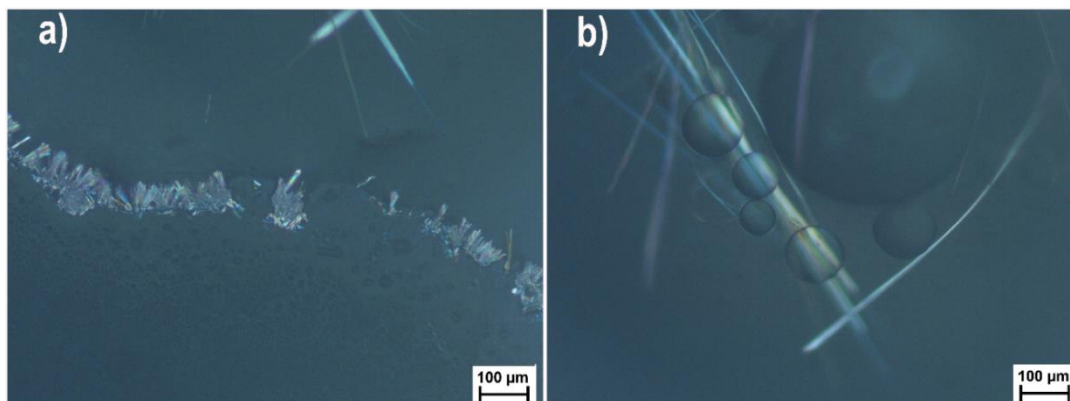
Fonte: A AUTORA.

Comparando o difratograma desse complexo com os dos compósitos sintetizados, observa-se uma variação na intensidade dos picos, devido a uma orientação preferencial de crescimento. Essa orientação, tem como contribuinte o GO, o qual interfere na estrutura causando variações de intensidade de acordo com o teor utilizado.

O efeito do GO na formação do polímero e da emulsão em si também foi avaliado por meio de uma análise de microscopia ótica direta da emulsão. Isso foi possível devido ao polímero de coordenação apresentar comportamento anisotrópico frente a luz polarizada.

A figura 38, mostra imagens obtidas para a emulsão utilizando a mais baixa concentração de GO de 0,1 mg/ml. Como visto anteriormente, pouca emulsão foi formada, resultando no crescimento livre do polímero, sem impedimento físico do GO, com aspecto de fios longos, na região periférica da gotícula inserida.

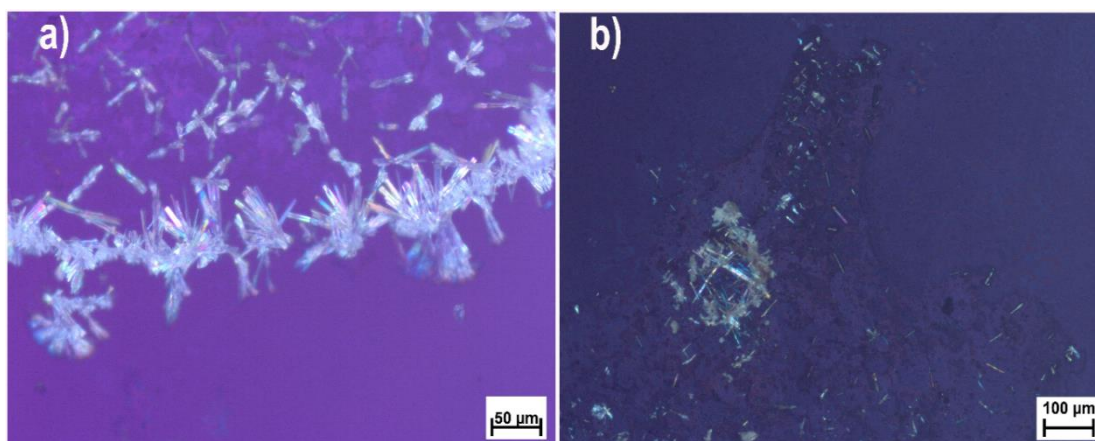
Figura 38 - Imagens da microscopia ótica para amostra Co(BTC)@GO/0,1/C sob luz polarizada.



Fonte: A AUTORA.

Com o dobro da concentração de GO, observa-se o crescimento do polímero mais adentro sobre o GO, além da interface. Os cristais apresentam-se em tamanhos diferentes, com regiões de aglomeração, como pode ser visto na figura 39.

Figura 39 - Imagens da microscopia ótica para amostra Co(BTC)@GO/0,2/C sob luz polarizada.

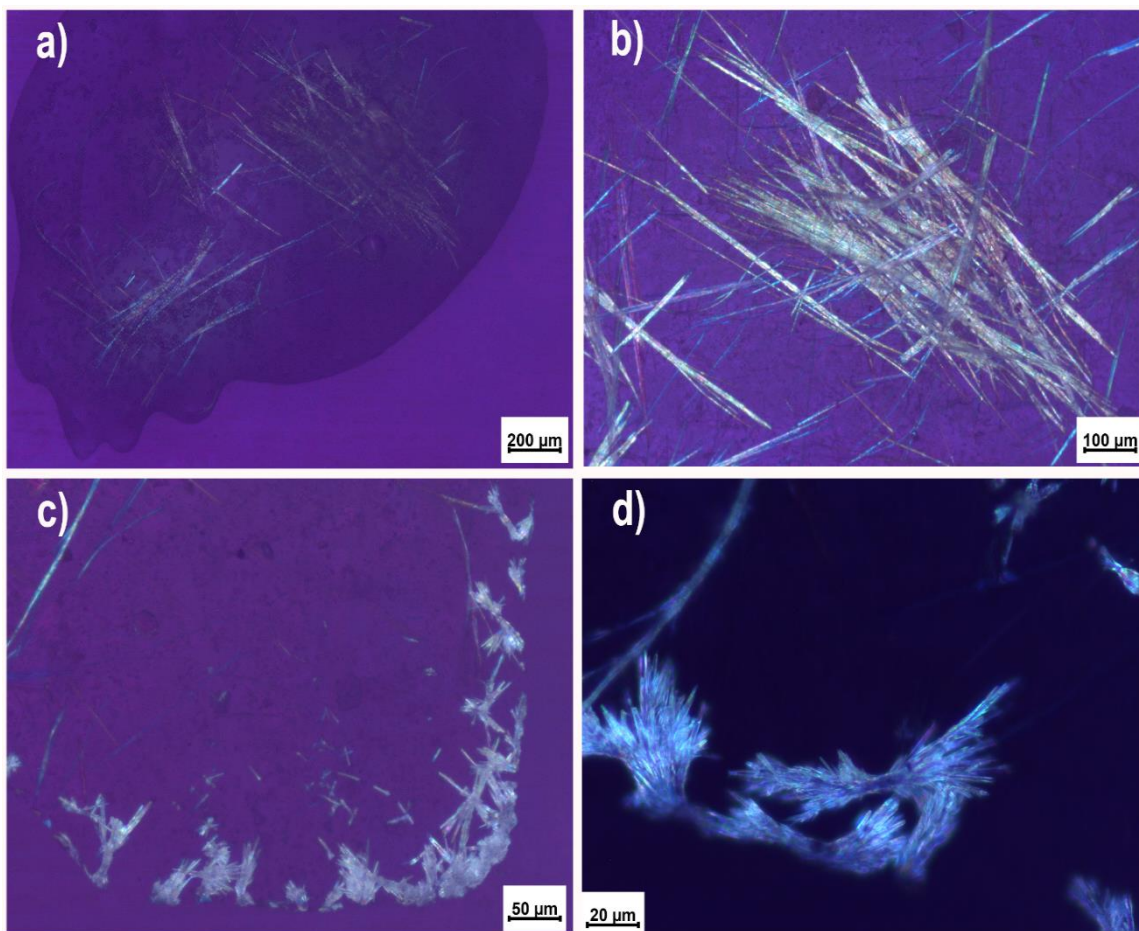


Fonte: A AUTORA.

Utilizando concentrações de GO a partir de 0,5 mg/ml, uma maior quantidade de emulsão foi formada, como visto na figura 20. Pelas imagens de microscopia, mostradas na figura 40, é possível notar uma maior quantidade de polímero na região mais central, provavelmente sobre partículas de GO. Essas partículas de polímero

mais centrais, apresentaram um aspecto de agulhas, com tamanho mais uniforme e mais distribuído, apesar de observar seu empilhamento.

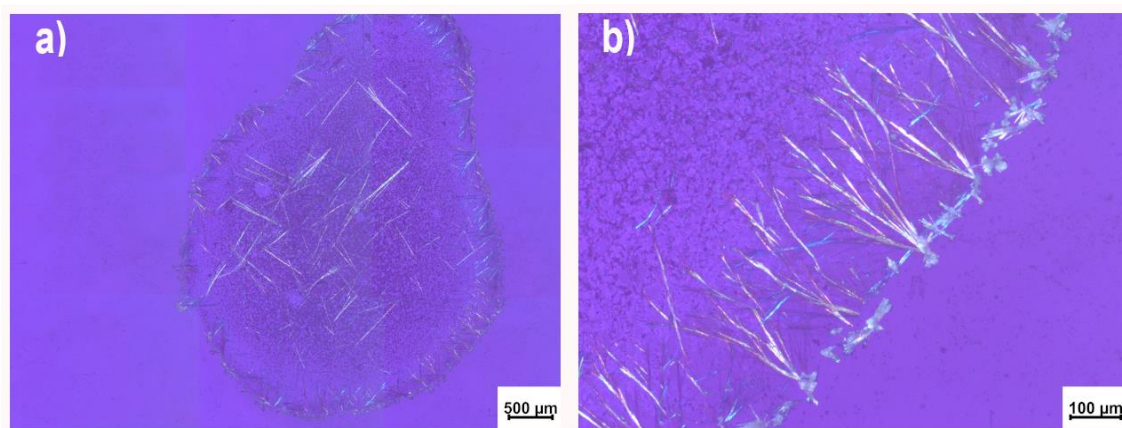
Figura 40 - Microscopia ótica para amostra Co(BTC)@GO/0,5/C sob luz polarizada.



Fonte: A AUTORA.

A distribuição do polímero é ainda mais uniforme com concentrações de GO a partir de 1,0 mg/ml (figura 41). Além de estar mais distribuída na amostra, o polímero apresenta um crescimento periférico com morfologia de “raízes”, de forma mais radial. Nessas condições, a quantidade de GO adicionada pode ter sido adequada para sustentar o crescimento do PC, sem limitar grandemente o seu comprimento. Toda região ao redor da gota é ocupada pelo polímero.

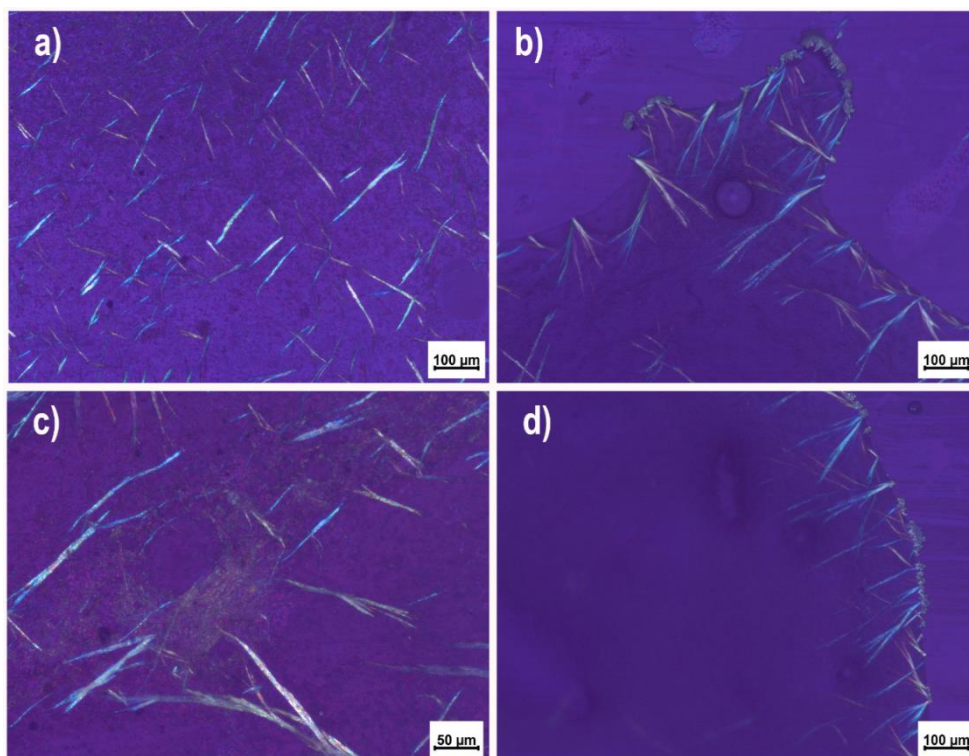
Figura 41 - Microscopia ótica para amostra Co(BTC)@GO/1,0/C sob luz polarizada.



Fonte: A AUTORA.

A partir de concentrações mais elevadas de GO, o polímero começa a apresentar comprimentos diferentes e menores, principalmente na região mais central, ocupando de maneira uniforme, com aspecto de fios. Ocupa também toda região de interface, com crescimento menos circular, conforme figura 42.

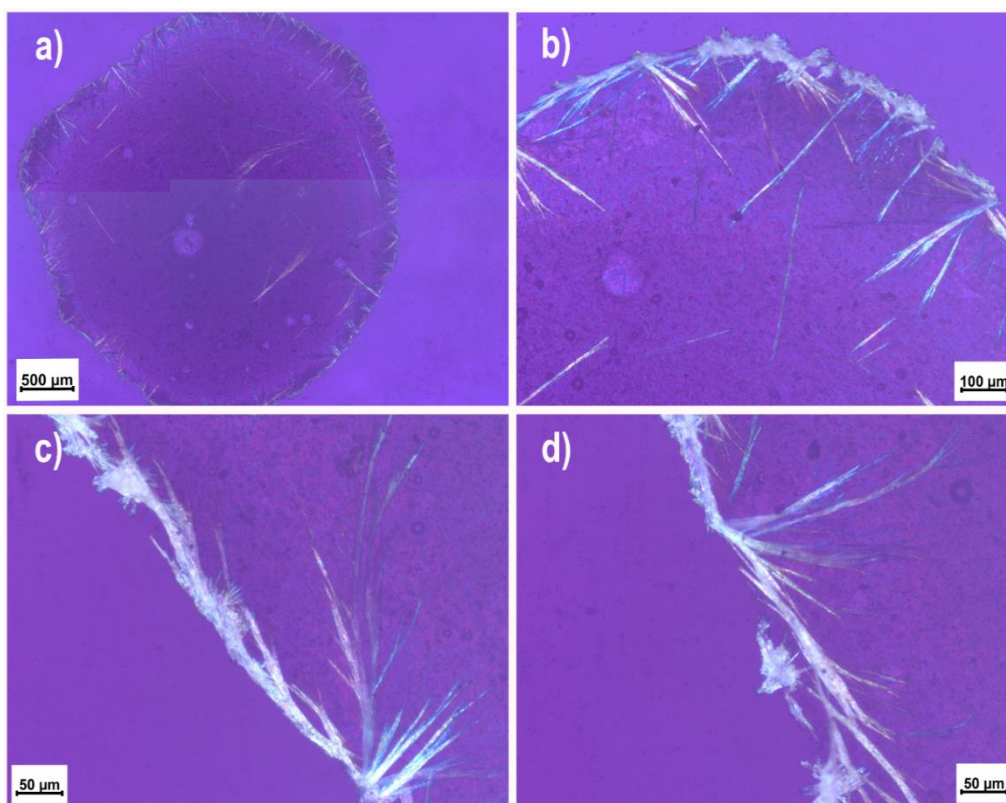
Figura 42 - Microscopia ótica para amostra Co(BTC)@GO/2,0/C sob luz polarizada.



Fonte: A AUTORA.

A amostra presente na figura 43 com maior concentração de GO, apresenta um crescimento do polímero totalmente na região periférica. Isto decorre do impedimento causado pelo GO que induziu o crescimento voltado para uma região de menor energia na interface.

Figura 43 - Microscopia ótica para amostra Co(BTC)@GO/3,0/C sob luz polarizada.



Fonte: A AUTORA.

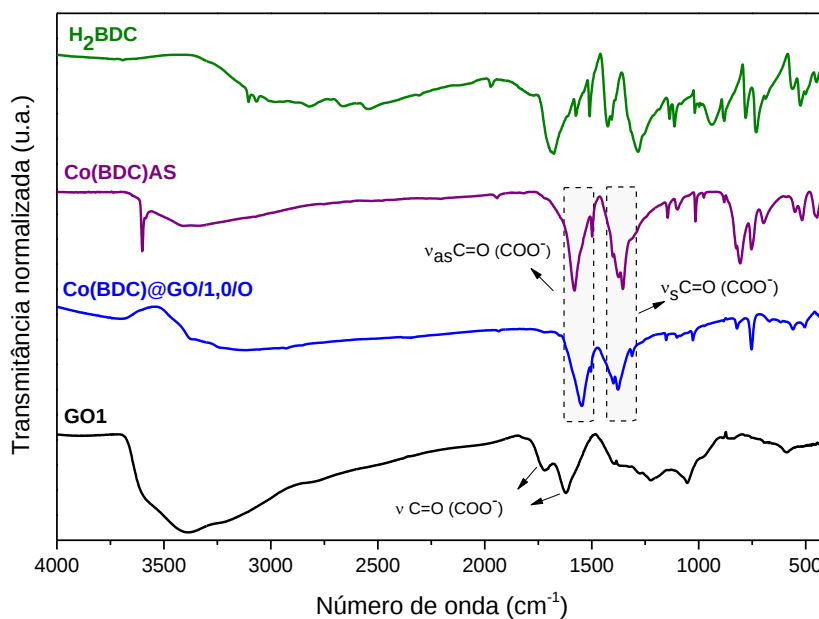
A partir de uma análise geral dos resultados de microscopia para as amostras relatadas nesta seção, observamos que as concentrações de 1,0 e 2,0 mg/ml de GO apresentaram um crescimento mais uniforme em toda região da gotícula, o que sugere um suporte de GO mais distribuído. Logo, essa faixa de concentrações de 1,0 – 2,0 mg/ml apresentou um melhor resultado, com menos aglomerações, como também pode ser visto pelo aspecto de suas emulsões apresentados na figura 20. Em suma, sugere-se a síntese dos compósitos utilizando concentrações de GO dentro dessa faixa, afim de estabelecer uma concentração ideal, dentro dos parâmetros de síntese utilizados.

4.5 Compósitos PC@GO via método emulsão Pickering (fase óleo octanol)

4.5.1 COMPÓSITO Co(BDC)@GO

O espectro de infravermelho obtido para o compósito está apresentado na figura 44 juntamente aos espectros de seus precursores BDC e GO1. O espectro para o polímero sintetizado via método sonoquímico também está apresentado para comparação.

Figura 44 - Espectros de infravermelho para o compósito Co(BDC)@GO/1,0/O e seus precursores, H₂BDC e GO1, comparado ao espectro da Co(BDC)AS



Fonte: A AUTORA.

Comparando o espectro do compósito ao da amostra Co(BDC)AS é possível observar a desprotonação dos grupos carboxilatos dos ligantes e consequente coordenação ao metal devido a presença de bandas em 1544 e 1378 cm⁻¹, referente a estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente. Logo, pode-se confirmar a formação do polímero no compósito. Porém, a banda referente ao OH em ponte da

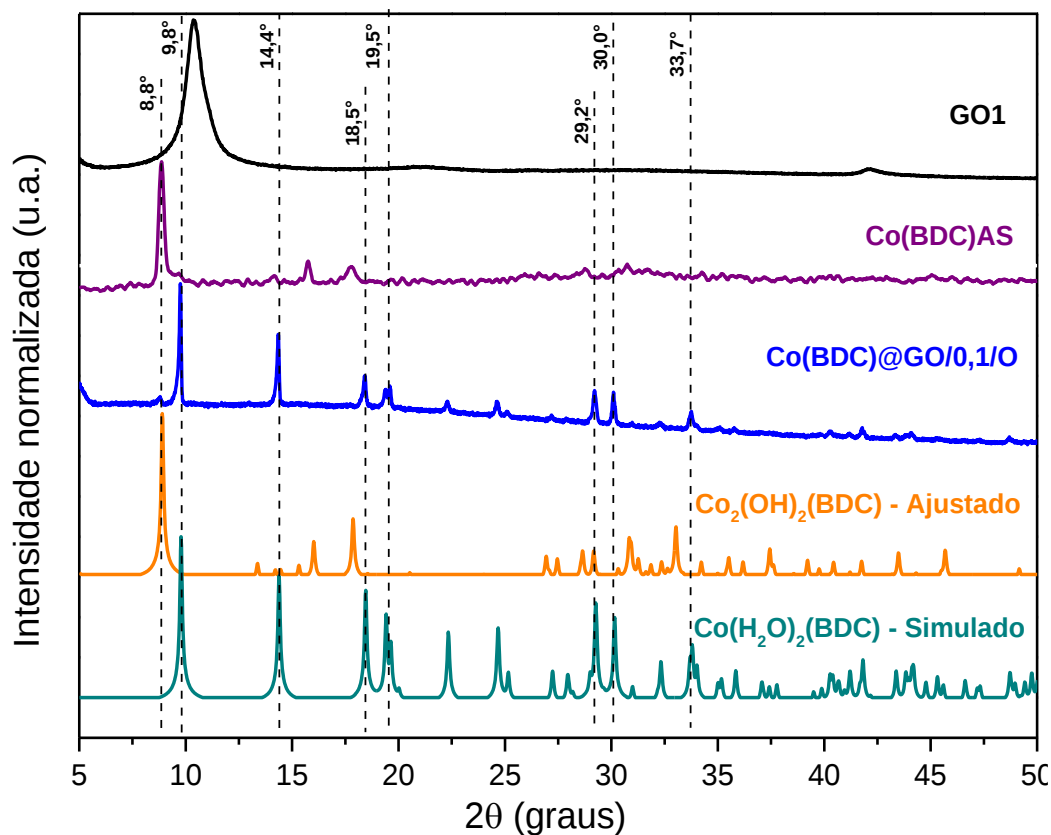
estrutura da Co(BDC)AS não é verificada no espectro do compósito. Esse espectro se assemelha ao da [Co(H₂O)₂BDC] reportada por Kurmoo et al., 2001.

Os espectros de infravermelho para os polímeros [Co₂(OH)₂BDC] e [Co(H₂O)₂BDC] são bastante similares como pode ser visto na figura acima ao comparar os espectros Co(BDC)AS e [Co(BDC)@GO/1,0/O], respectivamente. A maior distinção entre eles é vista nas regiões de 3000-4000 cm⁻¹ e 700-900 cm⁻¹. Na primeira, a banda do OH é originada de um oxigênio com uma carga mais positiva, o que fortalece a ligação OH em comparação com o OH da água coordenada, por isso a presença de uma banda mais fina. Na segunda região a comparação é difícil, já que se trata de um compósito e não de um PC puro.

Todavia, o delta correspondente da diferença entre as vibrações assimétricas e simétricas do [Co(H₂O)₂BDC] é de 168 cm⁻¹, um valor diferente do de 221 cm⁻¹ para a [Co₂(OH)₂BDC]. No trabalho de Kurmoo et al., dois fatores são atribuídos para essa diferença; primeiro, o carboxilato é coordenado a três átomos de cobalto em [Co₂(OH)₂BDC] e a dois em [Co(H₂O)₂BDC] e, o ângulo de ligação O-C-O de 114° e 125°, respectivamente, quando comparado a 122° no ácido livre (Kurmoo et al., 2001). Logo, o mesmo pode ter ocorrido.

A proporção dos precursores do polímero com relação ao GO pode ter dificultado a visualização de bandas relacionadas aos seus estiramentos C=O em 1620 e 1720 cm⁻¹, como pode ser observado no espectro do GO1. Na difratometria de raios-x do compósito a visualização de picos do GO no compósito também é difícil, como pode ser visualizado na figura 45.

Figura 45 - Difratomogramas para os compósitos Co(BDC)@GO/0,1/O, óxido de grafeno (GO1), Co(BDC)AS e padrão simulado para $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]$.



Fonte: A AUTORA.

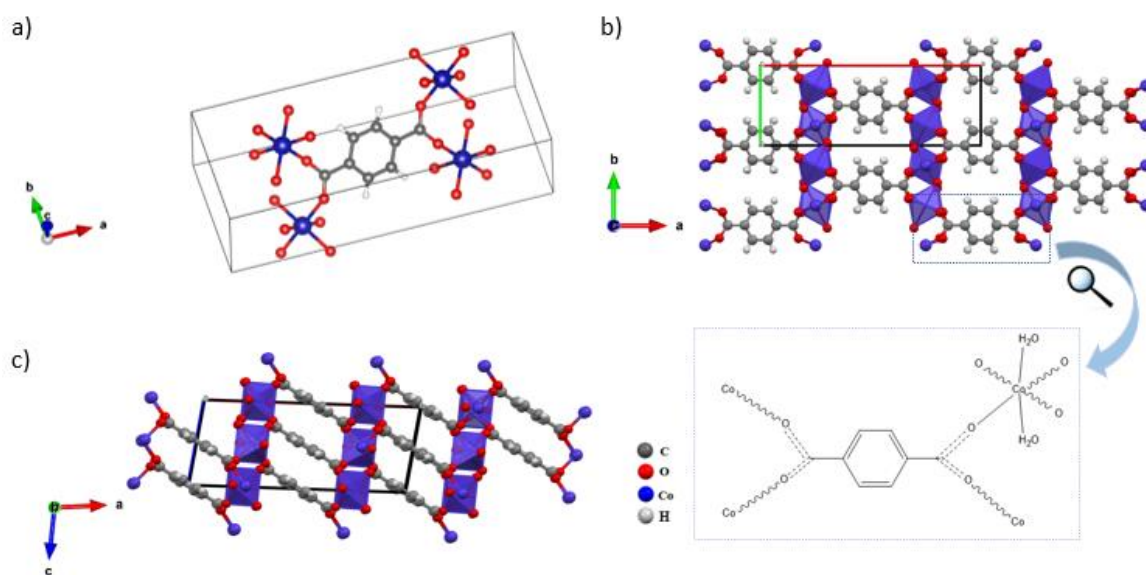
Para o compósito, um pico de maior intensidade ocorre em $9,8^\circ$, um valor próximo ao de $8,8^\circ$ verificado tanto para o padrão simulado como para a amostra AS. Esse valor de difração ocorre para o compósito devido interações entre o GO e a célula unitária do polímero, podendo causar distorções na rede. Essa interação acabou impedindo a formação do polímero inicialmente desejado, o $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$.

Pelos difratogramas, verifica-se a existência de fase cristalina nos compósitos, devido a presença de picos em $18,5^\circ$, $19,5^\circ$, $14,4^\circ$; $29,3^\circ$; 30° ; $33,7^\circ$; os quais não estão presentes no padrão simulado da $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$. Esse padrão de difração está relacionado ao padrão cristalográfico da $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]$ reportado na literatura por Kurmoo et al., 2001. A aparição desse complexo foi inesperada. Os resultados de DRX corroboram com o infravermelho, uma vez que a banda da hidroxila não aparece.

A estrutura do polímero sintetizado cristaliza-se no sistema monoclinico, onde a unidade assimétrica é constituída por um íon de cobalto, meio íon tereftalato e uma

molécula de água. A estrutura do polímero, similar a $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$, consiste em camadas de íons octaédricos de cobalto paralelas ao plano bc e separadas pelo tereftalato (Kurmoo et al., 2001). Logo, cada camada contém *trans*- $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ conectado por pontes O-C-O dos grupos carboxilatos dos íons tereftalatos. Projeções da estrutura do cristal estão apresentadas na figura 46.

Figura 46 - Modos de visualização para a estrutura $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]$ em a) célula unitária ao longo do eixo c e seu diagrama químico, c) ao longo do eixo b.

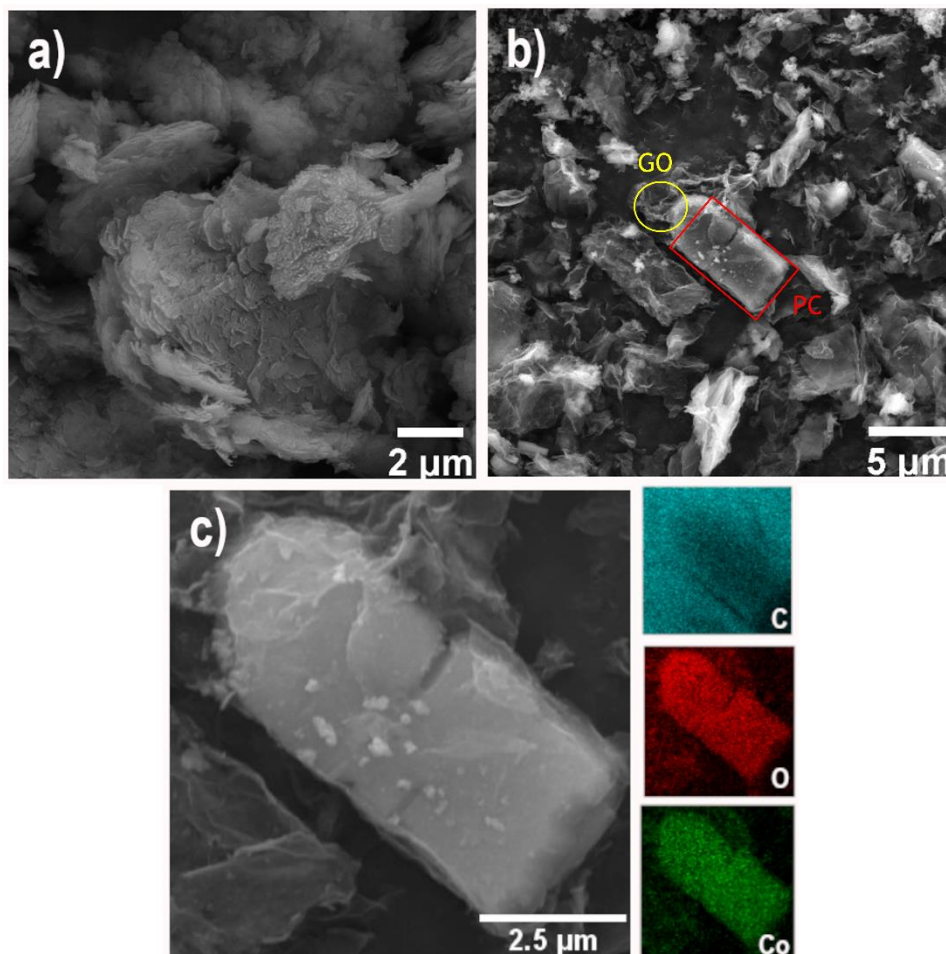


Fonte: A autora.

O ligante tereftalato possui dois grupos carboxilatos disponíveis para coordenação, os quais se coordenam de forma semelhante. Cada grupo carboxilato do ligante se coordena de modo bidentado a dois octaedros diferentes, como pode ser visto na figura acima. Ao comparar-se a figura 46 b) com a figura 24 ($[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}]$) observa-se que o ligante tereftalato se apresenta de forma perpendicular entre os canais octaédricos, uma vez que, no outro polímero, o ligante se encontra inclinado.

A formação do compósito também pode ser analisada via imagens de microscopia eletrônica de varredura, as quais estão apresentadas na figura 47.

Figura 47 - Micrografias obtidas para as amostras: a) Co(BDC)AS; b) Co(BDC)@GO/0,1/O ; c) análise elementar de espectrometria por energia dispersiva (EDS) para Co(BDC)@GO/0,1/O.



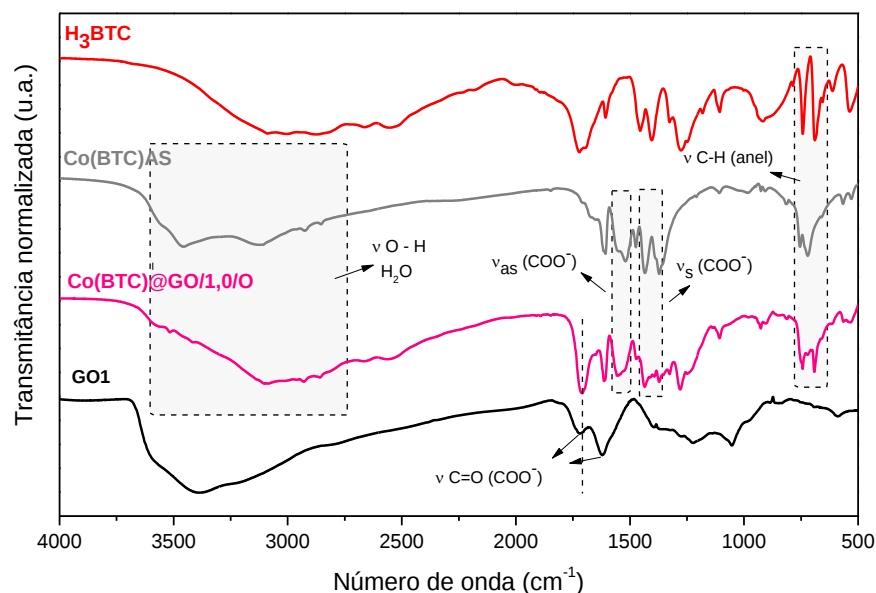
Fonte: A AUTORA.

Confrontando as imagens apresentadas em 47 a) e b), observa-se que a metodologia *Pickering* resultou numa morfologia diferente para o polímero de coordenação quando comparado ao método sonoquímico em a). Salienta-se de que se tratam de polímeros distintos, como visto anteriormente. O polímero apresenta-se no compósito no formato de bastão rodeado de folhas de GO. Isso pode ser validado ao analisar em c) a disposição concentrada dos elementos cobalto e oxigênio na forma do polímero, rodeado de átomos de carbono do GO. Em vista disso, pode-se admitir a formação do compósito.

4.5.2 COMPÓSITO Co(BTC)@GO

O espectro de infravermelho obtido para o composto Co(BTC)@GO está apresentado na figura 48 juntamente aos espectros de seus precursores H₃BTC e GO1. O espectro para o polímero Co(BTC)AS sintetizado via método sonoquímico também está apresentado para efeitos de comparação.

Figura 48 - Espectros de infravermelho do composto Co(BTC)@GO/1,0/O sintetizado comparados com o espectro do ligante de partida, óxido de grafeno e polímero Co(BTC)AS.

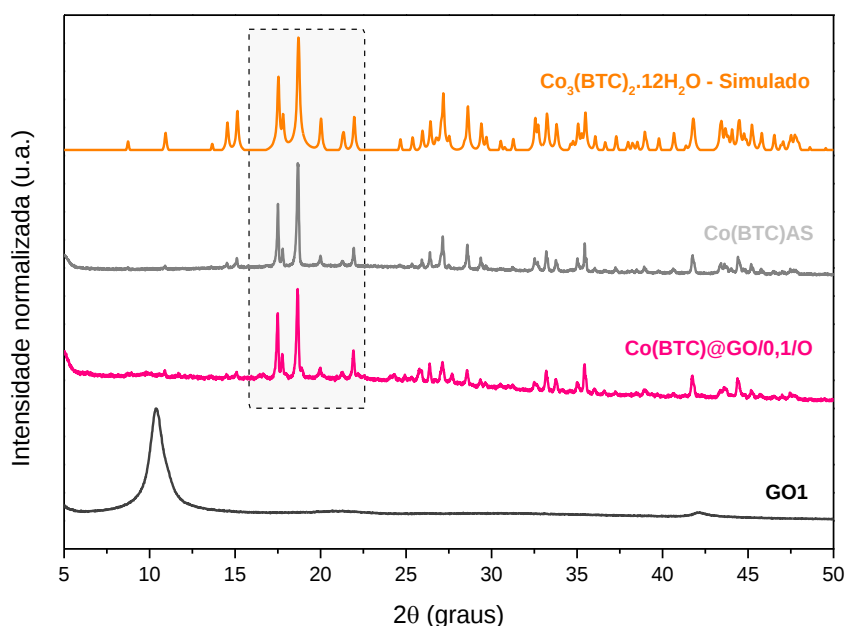


Fonte: A AUTORA.

A coordenação do metal ao ligante para o polímero pode ser observada no espectro do composto acima por meio das vibrações apresentadas pelos grupos carboxilatos. Essas vibrações ocorrem de forma assimétrica em 1520 cm⁻¹ e simétricas em 1433 e 1372 cm⁻¹. Isso indica a coordenação dos ligantes aos centros metálicos de cobalto, o que se assemelha ao apresentado pela amostra Co(BTC)AS. Ainda pelo espectro, observa-se uma banda larga na faixa de 3600 - 2750 cm⁻¹ referente a estiramentos de grupos OH de água coordenada. No intervalo 770 – 630 cm⁻¹ ocorrem vibrações de deformação de grupos C-H do anel dentro e fora do plano.

A presença de bandas em 1710 e 1620 cm^{-1} no espectro do compósito está relacionada a estiramentos de grupos COOH do GO presentes no material, como também a presente de ligante não reagido. Os resultados de difração de raios-x apresentados na figura 49, corroboram para a formação do polímero no compósito.

Figura 49 - Difratomogramas para os compósitos Co(BTC)@GO/0,1/O , óxido de grafeno (GO1), Co(BTC)AS e padrão simulado para $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

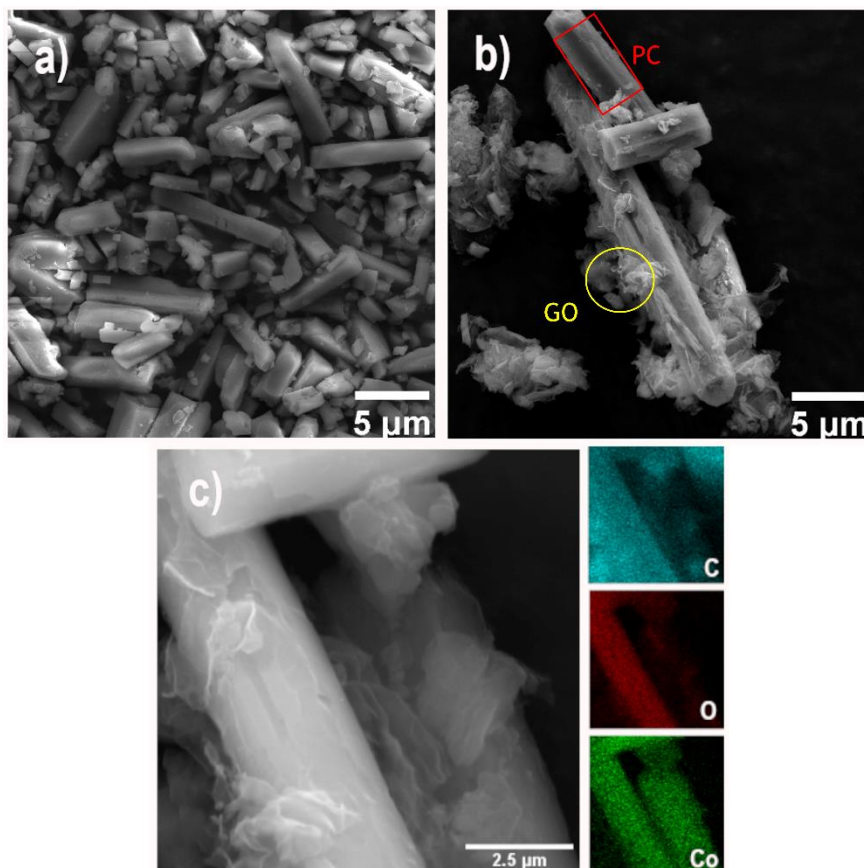


Fonte: A AUTORA.

Pela análise dos difratograma acima, é possível observar que os dois picos mais intensos do padrão simulado do PC, em $17,5^\circ$ e $18,7^\circ$, correspondem aos dois picos de maior intensidade observados no compósito. Outros picos de menor intensidade como em $27,1^\circ$, $28,5^\circ$ e $35,4^\circ$, também aparecem no difratograma. Em vista disso, podemos afirmar a formação do $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ no compósito, uma vez que o GO não alterou a posição dos picos de difração do polímero.

Picos referentes ao óxido de grafeno não são observados no difratograma do compósito, contudo nas imagens de micrografia apresentadas abaixo, constata-se sua presença no compósito.

Figura 50 - Micrografias obtidas para as amostras: a) Co(BTC)AS; b) Co(BTC)@GO/0,1/O ; c) análise elemental de espectrometria por energia dispersiva (EDS) para Co(BTC)@GO/0,1/O.



Fonte: A AUTORA.

No compósito o polímero manteve sua morfologia em bastões como o observado na amostra Co(BTC)AS presente em a). Partículas de GO na forma de folhas rodeiam os bastões do polímero, como pode ser observado em 50 b). A distribuição elemental apresentada em 50 c) corrobora com essa ideia, uma vez que os átomos de cobalto e oxigênio povoam a região da partícula do polímero e átomos de carbono tanto do GO como do polímero se distribuem por toda superfície do compósito.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivos a síntese e caracterização de polímeros de coordenação baseados em cobalto, bem como dos seus compósitos com óxido de grafeno via emulsão Pickering. Os polímeros de coordenação foram produzidos a partir de dois sais precursores como fonte metálica (acetato e nitrato) e dois ligantes diferentes (1,4-BDC e 1,3,5-BTC), no sentido de avaliar o efeito na morfologia, topologia da rede e rendimento. Somado a isso, duas metodologias foram aplicadas para confronto de resultados, sonoquímico e solvotérmico. Os resultados mostraram que a fonte metálica tem grande influência sobre a síntese, uma vez que os polímeros obtidos a partir do acetato de cobalto mostraram maiores rendimentos e tamanhos de cristalito menores, frente aos polímeros obtidos a partir do nitrato de cobalto. A escolha do método também se mostrou importante, dado que morfologias diferentes foram obtidas a partir do método de síntese adotado. O método sonoquímico resultou, no geral, em um tamanho de cristalito menor em comparação ao método solvotérmico, o que era esperado. A síntese de todos os polímeros de coordenação obtivera sucesso, já que suas respectivas estruturas metalorgânicas foram identificadas. A síntese dos materiais carbonáceos pode ser melhorada, já que apenas o óxido de grafeno obtido a partir do método de Hummers apresentou melhores resultados. Salienta-se a necessidade de mais sínteses para esses materiais, para que seja possível obter melhores conclusões acerca.

Por meio do método Pickering foi possível obter os compósitos desejados no geral. Observou-se que a concentração de GO utilizada influencia tanto na emulsão quanto na obtenção do polímero dentro do compósito. Concluiu-se que a concentração mais promissora de GO se encontra na faixa de 1,0 a 2,0 mg/ml, devido emulsificação quase que total do sistema somada ao não impedimento de formação do polímero de coordenação desejado. Em alguns compósitos o GO proporcionou a formação de um outro polímero de coordenação não esperado. Acredita-se que ele possa ter impedido ou até mesmo promovido interações atuando como barreira física. A utilização de ciclohexano como fase óleo na síntese Pickering se mostrou mais promissora, já que os polímeros de coordenação almejados, no geral, se formaram, nas amostras em que o mesmo foi utilizado.

Em suma, os objetivos iniciais do trabalho foram alcançados, contanto destaca-se a necessidade de mais caracterizações. A metodologia Pickering se mostrou efetiva para a produção dos compósitos baseados em PC@GO.

6 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para continuação do trabalho estão elencados:

- Estudar o efeito de diferentes concentrações do óxido de grafeno na preparação dos compósitos Co(BDC)@GO via método de emulsão *Pickering*
- Síntese de compósitos Co(BTC)@GO e Co(BDC)@GO via emulsão *Pickering* utilizando como fase óleo substâncias mais ambientalmente amigáveis
- Tratamento térmico dos compósitos produzidos via emulsão *Pickering* com o objetivo de reduzir o óxido de grafeno, presente no compósito, para melhorar suas propriedades elétricas
- Produção de eletrodos para capacitores do tipo coin cell
- Caracterização eletroquímica dos compósitos e dos capacitores coin cell produzidos, via voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga.

REFERÊNCIAS

- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 503–546. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04417-5_2.
- Atkins, P.; Loretta, J. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- Banerjee, P. C., Lobo, D. E., Middag, R., Ng, W. K., Shaibani, M. E., & Majumder, M. (2015). Electrochemical capacitance of Ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: More than the sum of its parts. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(6), 3655–3664. <https://doi.org/10.1021/am508119c>
- Barros, B. S., Chojnacki, J., Macêdo Soares, A. A., Kulesza, J., Lourenço Da Luz, L., & Júnior, S. A. (2015). Thermostability and photophysical properties of mixed-ligand carboxylate/benzimidazole Zn(II)-coordination polymers. *Materials Chemistry and Physics*, 162, 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.079>
- Barros, B. S., de Lima Neto, O. J., de Oliveira Frós, A. C., & Kulesza, J. (2018). Metal-Organic Framework Nanocrystals. *ChemistrySelect*, 3(26), 7459–7471. <https://doi.org/10.1002/slct.201801423>
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
- Batten, S. R., Neville, S. M., & Turner, D. R. (2009). *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*. Royal Society of Chemistry Publishing.
- Beloti, V. (2014). O que quer dizer homogeneizado, padronizado e integral?
- Bian, Z., Zhang, S., Zhu, X., Li, Y., Liu, H., & Hu, J. (2015a). In situ interfacial growth of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) nanoparticles induced by a graphene oxide Pickering emulsion. *RSC Advances*, 5(40), 31502–31505. <https://doi.org/10.1039/c5ra02779a>

- Bian, Z., Zhang, S., Zhu, X., Li, Y., Liu, H., & Hu, J. (2015b). In situ interfacial growth of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) nanoparticles induced by a graphene oxide Pickering emulsion. *RSC Advances*, 5(40), 31502–31505. <https://doi.org/10.1039/c5ra02779a>
- Biemmi, E., Christian, S., Stock, N., & Bein, T. (2009). High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1–2), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.040>
- Binks, B. P., & Clint, J. H. (2002). Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions. *Langmuir*, 18(4), 1270–1273. <https://doi.org/10.1021/la011420k>
- Biradha, K., Ramanan, A., & Vittal, J. J. (2009). Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 9(7), 2969–2970. <https://doi.org/10.1021/cg801381p>
- Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., ... Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(3 PART 1), 389–397. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003324>
- Chevalier, Y., & Bolzinger, M. A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52–71. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>
- Contributors, W. (2020). Pickering emulsion. <https://doi.org/10.1021/la0103315>
- Cullity, B. De. (1978). Elements of X-RAY DIFFRACTION. In *Addison-Wesley Publishing Company* (SECOND EDI).
- de Farias, S. B. P. (2011). *Síntese , Caracterização e Avaliação do Grau de Cristalinidade de Compostos Tipo Hidrotalcita* (Vol. 21).
- De Lima Neto, O. J., Frós, A. C. de O., Barros, B. S., De Farias Monteiro, A. F., &

- Kulesza, J. (2019). Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for Ibuprofen adsorption. *New Journal of Chemistry*, 43(14), 5518–5524. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06420B>
- Deacon, G. B., & Phillips, R. J. (1980). Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227–250. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5)
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>
- Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., ... Hupp, J. T. (2012). Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15016–15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432. <https://doi.org/10.1021/jp100603h>
- Frem, R. C. G., Arroyos, G., Da Silva Flor, J. B., Alves, R. C., Lucena, G. N., Da Silva, C. M., & Coura, M. F. (2018). Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. *Quimica Nova*, 41(10), 1178–1191. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>
- Gao, W. (2012). *Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications*. (March 2012), 6–10.
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>
- Gaurav, J. (2018). Re: What is difference between graphene oxide and exfoliated graphite?
- Ge, D., Peng, J., Qu, G., Geng, H., Deng, Y., Wu, J., ... Gu, H. (2016). Nanostructured

- Co(II)-based MOFs as promising anodes for advanced lithium storage. *New Journal of Chemistry*, 40(11), 9238–9244. <https://doi.org/10.1039/c6nj02568d>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Guillou, N., Livage, C., Marrot, J., & Férey, G. (2000). Tetraaquabis(3,5-dicarboxybenzoato-O)cobalt(II). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 56(12), 1427–1428. <https://doi.org/10.1107/S0108270100012312>
- Hoskins, B. F., & Robson, R. (1989). Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *Journal of the American Chemical Society*, 111(15), 5962–5964. <https://doi.org/10.1021/ja00197a079>
- Huang, Z. L., Drillon, M., Masciocchi, N., Sironi, A., Zhao, J. T., Rabu, P., & Panissod, P. (2000). Ab-initio XRPD crystal structure and giant hysteretic effect ($H(c) = 5.9$ T) of a new hybrid terephthalate-based cobalt(II) magnet. *Chemistry of Materials*, 12(9), 2805–2812. <https://doi.org/10.1021/cm000386c>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., & Long, J. R. (2007). Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.*, 129(46), 14176–14177.
- Ke, F. S., Wu, Y. S., & Deng, H. (2015). Metal-organic frameworks for lithium ion batteries and supercapacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 223, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.008>
- Kinoshita, Y., Matsubara, I., Higuchi, T., & Saito, Y. (1959). The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32, No. 11(November), 1221–1226. <https://doi.org/10.1080/00958977208070769>
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1955). X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials by H. P. Klug and L. E. Alexander. In *Acta Crystallographica* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1107/s0365110x55001242>
- Kulesza, J., Barros, B. S., & Alves, S. (2013). Organic-inorganic hybrid materials:

- Metallacalixarenes. Synthesis and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(15–16), 2192–2212. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.031>
- Kurmoo, M., Kumagai, H., Green, M. A., Lovett, B. W., Blundell, S. J., Ardavan, A., & Singleton, J. (2001). Two modifications of layered cobaltous terephthalate: Crystal structures and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(2), 343–351. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9163>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Lee, H. C., Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Aziz, A., Khe, C. S., ... Hashim, U. (2017). Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Advances*, 7(26), 15644–15693. <https://doi.org/10.1039/C7RA00392G>
- Lee, Y. R., Kim, J., & Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9), 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>
- Lehn, J.-M. (2007). *Química supramolecular: conceitos e perspectivas* (portuguesa).
- LEMINSKI, P. *Toda poesia*. São Paulo, SP: Companhia das Letras, 2013.
- Li, H., Davis, C. E., Groy, T. L., Kelley, D. G., Yaghi, O. M., Naper, V., & December, R. V. (1998). Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of $\text{Zn}_3(\text{BDC})_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}(\text{BDC})_1 \cdot 4\text{-Benzenedicarboxylate}$. *Journal of American Chemistry Society*, 120, 2186–2187.
- Li, S., & Huo, F. (2015). Metal-organic framework composites: From fundamentals to applications. *Nanoscale*, 7(17), 7482–7501. <https://doi.org/10.1039/c5nr00518c>
- Lidstrom, P., Tierney, J., Wathey, B., & Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*, 57, 9225–9283. <https://doi.org/10.1039/9781782623632-00001>
- Liu, J., Lukose, B., Shekhah, O., Arslan, H. K., Weidler, P., Gliemann, H., ... Wöll, C. (2012). A novel series of isorecticular metal organic frameworks: Realizing metastable structures by liquid phase epitaxy. *Scientific Reports*, 2, 1–5.

<https://doi.org/10.1038/srep00921>

- Liu, K., Zheng, Y., Yang, M., Jia, G., Guo, N., Song, Y., & You, H. (2011). Ultrasound-induced morphology transformation from 3D microspheres to 1D nanorods of luminescent coordination polymer. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(3), 1935–1940. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3527>
- Liu, X., Shi, C., Zhai, C., Cheng, M., Liu, Q., & Wang, G. (2016). Cobalt-Based Layered Metal-Organic Framework as an Ultrahigh Capacity Supercapacitor Electrode Material. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(7), 4585–4591. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10781>
- Lv, M., Wang, R., Wei, L., Yu, G., Lin, T., Dai, N., ... Lockwood, D. J. (2016). Strained HgTe plates grown on SrTiO₃ investigated by micro-Raman mapping. *Journal of Applied Physics*, 120(11). <https://doi.org/10.1063/1.4962852>
- Mahalakshmi, G., & Balachandran, V. (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 535–547. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.061>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Martínez, D., Motevalli, M., & Watkinson, M. (2010). Is there a really diagnostically useful relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies in metal carboxylate complexes and their coordination mode? *Dalton Transactions*, 39(2), 446–455.
- Martins, V., & Ronconi, C. M. (2017). Coordination networks: Design, synthesis, topology and photophysical properties. *Revista Virtual de Química*, 9(3), 1318–1341. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170077>
- Mason, T. J., & Lorimer, J. P. (2002). Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. In *Wiley* (Vol. 0). Wiley.
- Menon, V. B., & Wasan, D. T. (1988). Characterization of oil-water interfaces containing finely divided solids with applications to the coalescence of water-in-oil

- Emulsions: A review. *Colloids and Surfaces*, 29(1), 7–27.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80169-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80169-0)
- Moghadam, P. Z., Li, A., Liu, X.-W., Bueno-Perez, R., Wang, S.-D., Wiggin, S. B., ... Fairen-Jimenez, D. (2020). Targeted classification of metal–organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). *Chemical Science*, 11(32), 8373–8387. <https://doi.org/10.1039/d0sc01297a>
- Monégier du Sorbier, Q., Aimable, A., & Pagnoux, C. (2015). Influence of the electrostatic interactions in a Pickering emulsion polymerization for the synthesis of silica-polystyrene hybrid nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.017>
- Paz, F. A. A., & Rocha, J. (2014). Boletim da Sociedade Portuguesa de Química. *Sociedade Portuguesa de Química.*, 134, 11–21.
- Petit, C., & Bandoz, T. J. (2009). MOF-graphite oxide composites: Combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks. *Advanced Materials*, 21(46), 4753–4757. <https://doi.org/10.1002/adma.200901581>
- Pickering, S. U. (1907). CXCVI. - Emulsions. *Journal of Chemistry Society*, 91(0), 2001–2021. <https://doi.org/10.1002/9781119220510.ch15>
- Ramos, A. L. D., Tanase, S., & Rothenberg, G. (2014). Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Química Nova*, 37(1), 123–133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>
- Ramsden, W. (1904). Separation of Solids in the Surface-Layers of Solution and “Suspensions” (Observations on Surface-membranes, Bubbles, Emulsion, and Mechanical Coagulation). --Preliminary Account. *Proceeding of the Royal Society of London*, 72(477–486), 156–164.
- Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
- Roy Chowdhury, D., Singh, C., & Paul, A. (2014). Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Advances*, 4(29), 15138–15145. <https://doi.org/10.1039/c4ra01019a>

- Sabouni, R., & Gomaa, H. G. (2015). Preparation of Pickering emulsions stabilized by metal organic frameworks using oscillatory woven metal micro-screen. *Soft Matter*, 11(22), 4507–4516. <https://doi.org/10.1039/c5sm00922g>
- Safarifard, V., & Morsali, A. (2012). Sonochemical syntheses of a nano-sized copper(II) supramolecule as a precursor for the synthesis of copper(II) oxide nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 823–829. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.12.013>
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Scherrer, P., & Debye, P. (1918). Werk Übergeordnetes Werk. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse*, 2, 98–100. Recuperado de <http://eudml.org/doc/59018>
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., ... Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987–1992. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>
- Staudenmaier, L. (1899). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 32(2), 1394–1399. <https://doi.org/10.1002/cber.18990320208>
- Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 3498–3502.
- Sundriyal, S., Kaur, H., Bhardwaj, S. K., Mishra, S., Kim, K. H., & Deep, A. (2018). Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 369, 15–38. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.018>
- Tan, H., Liu, C., Yan, Y., & Wu, J. (2015). Simple preparation of crystal

- Co₃(BTC)₂·12H₂O and its catalytic activity in CO oxidation reaction. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 30(1), 71–75. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1103-z>
- Tomic, E. A. (1965). Thermal stability of coordination polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(11), 3745–3752. <https://doi.org/10.1002/app.1965.070091121>
- Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., ... Liu, J. (2009). Self-assembled TiO₂-graphene Hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. *ACS Nano*, 3(4), 907–914. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.002>
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. (2009). Supercapacitor devices based on graphene materials. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103–13107. <https://doi.org/10.1021/jp902214f>
- Wells, A. F. (1978). Book Review. In *Bulletin of the American Mathematical Society* (Vol. 84). <https://doi.org/10.1111/j.1440-6055.1987.tb00259.x>
- Wu, Y., Song, X., Li, S., Zhang, J., Yang, X., Shen, P., ... Xiao, G. (2018). 3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.040>
- Yaghi, Omar M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- Yaghi, Omar Mi, & Li, H. (1995). Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of American Chemistry Society*, 117, 10401–10402.
- Yang, J., Ma, Z., Gao, W., & Wei, M. (2017). Layered Structural Co-Based MOF with Conductive Network Frames as a New Supercapacitor Electrode. *Chemistry - A European Journal*, 23(3), 631–636. <https://doi.org/10.1002/chem.201604071>
- Yang, Y., Fang, Z., Chen, X., Zhang, W., Xie, Y., Chen, Y., ... Yuan, W. (2017). An overview of pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications. *Frontiers in Pharmacology*, 8, 1–20.

<https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00287>

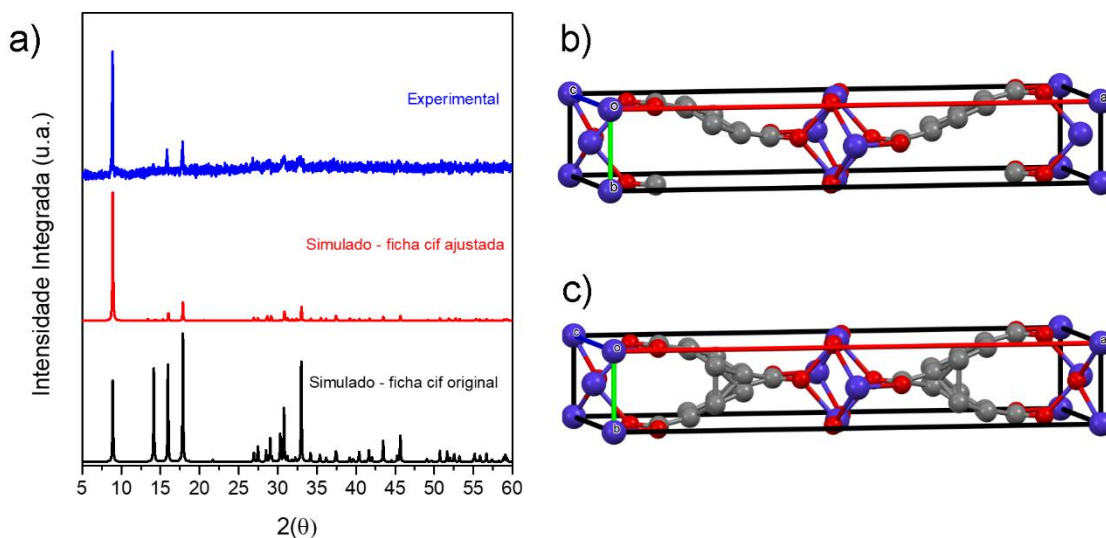
- Yang, Z. Z., Zheng, Q. Bin, Qiu, H. X., Li, J., & Yang, J. H. (2015). A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl₂ as a catalyst. *New Carbon Materials*, 30(1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60174-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60174-3)
- Yoo, E. J., Okata, T., Akita, T., Kohyama, M., Nakamura, J., & Honma, I. (2009). Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. *Nano Letters*, 9(6), 2255–2259. <https://doi.org/10.1021/nl900397t>
- Young, R. A. (1995). The Rietveld Method. In *I.U.C.R., Oxford University Press*. New York.
- Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
- Zhang, F., Liu, L., Tan, X., Sang, X., Zhang, J., Liu, C., ... Yang, G. (2017). Pickering emulsions stabilized by a metal-organic framework (MOF) and graphene oxide (GO) for producing MOF/GO composites. *Soft Matter*, 13(40), 7365–7370. <https://doi.org/10.1039/c7sm01567d>
- Zhang, H., Nai, J., Yu, L., & Lou, X. W. (David). (2017). Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications. *Joule*, 1(1), 77–107. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.008>
- Zhou, Y., Mao, Z., Wang, W., Yang, Z., & Liu, X. (2016). In-Situ Fabrication of Graphene Oxide Hybrid Ni-Based Metal-Organic Framework (Ni-MOFs@GO) with Ultrahigh Capacitance as Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(42), 28904–28916. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10640>

APÊNDICE A - AJUSTE DA FICHA CRISTALOGRÁFICA CCDC Nº 153067

A análise dos dados de difração de raios-X levou a identificação de um polímero de coordenação de cobalto e 1,4-BDC a partir da comparação com o padrão de difração calculado referente a ficha cif (*Crystallographic Information File*) CCDC nº 153067. Entretanto, observou-se uma discrepância significativa entre as intensidades relativas dos picos de difração nos difratogramas experimental e calculado. Uma análise mais detalhada da estrutura gerada a partir dos dados cristalográficos da ficha CCDC nº 153067 mostrou a presença de átomos adicionais pertencentes a anéis aromáticos que, de acordo com a fórmula química do composto, não deveriam existir. Foi identificado que o problema se limitava ao grupo espacial de simetria usado na ficha para descrever a rede cristalina, $C/2m$. O procedimento de ajuste foi executado no software Diamond 4.0, consistindo em: (I) preenchimento da célula unitária com todos os átomos gerados pelo software; (II) redução do grupo espacial de simetria para $P1$ e (III) eliminação dos átomos adicionais gerados de forma errônea pela simetria $C/2m$.

Na Figura 51a são apresentados os difratogramas calculados a partir das fichas cif original e ajustada, além do difratograma experimental. É nítida a perfeita concordância dos padrões de difração experimental e simulado a partir da ficha ajustada. Nas Figuras 51 b) e 51 c) são mostradas as células unitárias construídas com os dados das fichas cif ajustada e original, respectivamente, onde podemos ver o número adicional de átomos nesta última.

Figura 51 - Estrutura e difratogramas calculados para o polímero $[\text{Co}_3(\text{OH})_3\text{BDC}]$ segundo resultado experimental (Co(BDC)AS), simulado (ficha ajustada) e simulado (ficha original). Os átomos de cobalto estão representados em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.



Fonte: A AUTORA.

Dados da ficha cristalográfica ajustada:

```
data_QASLIF03_reduzida-P1_ajustada
_symmetry_cell_setting      triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group_name_Hall      'P 1'
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
_cell_length_a              19.9433
_cell_length_b              3.2895
```

_cell_length_c	6.2580
_cell_angle_alpha	90.000
_cell_angle_beta	95.746
_cell_angle_gamma	90.000
_cell_volume	408.484

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

loop_

Co1 Co 0.000 0.000 0.000

Co2 Co 0.000 0.000 1.005

Co3 Co 0.500 0.500 0.000

Co4 Co 0.500 0.500 1.005

Co5 Co 0.000 0.500 0.5025

Co6 Co 0.500 0.000 0.5025

O1 O 0.0704(5) 0.000 0.4529(14)

O2 O 0.5704(5) 0.500 0.4529(14)

O3 O 0.9296(5) 0.000 0.5522(14)

O4 O 0.4296(5) 0.500 0.5522(14)

O5 O 0.1015(4) 0.000 0.1308(13)

O6 O 0.6015(4) 0.500 0.1308(13)

O7 O 0.8985(4) 0.000 0.8743(13)
O8 O 0.3985(4) 0.500 0.8743(13)
O9 O 0.0341(6) 0.500 0.8139(16)
O10 O 0.5341(6) 0.000 0.8139(16)
O12 O 0.4659(6) 0.000 0.1912(16)
C1 C 0.1196(3) 0.000 0.3361(16)
C2 C 0.6196(3) 0.500 0.3361(16)
C3 C 0.8804(3) 0.000 0.6690(16)
C4 C 0.3804(3) 0.500 0.6690(16)
C5 C 0.1902(4) 0.083(5) 0.4209(12)
C7 C 0.8098(4) 0.083(5) 0.5841(12)
C10 C 0.3098(4) 0.417(5) 0.5841(12)
C12 C 0.6902(4) 0.417(5) 0.4209(12)
C14 C 0.7313(5) 0.236(4) 0.2815(9)
C16 C 0.2688(5) 0.236(4) 0.7235(9)
C17 C 0.7688(5) 0.264(4) 0.7235(9)
C19 C 0.2313(5) 0.264(4) 0.2815(9)
C21 C 0.2044(5) 0.102(6) 0.6419(11)
C23 C 0.7956(5) 0.102(6) 0.3631(11)
C26 C 0.2956(5) 0.398(6) 0.3631(11)
C28 C 0.7044(5) 0.398(6) 0.6419(11)
O13 O 0.8985(4) 0.000 0.8692(13)
O14 O 0.0341(6) 0.500 -0.1912(16)
O15 O 0.0704(5) 0.000 0.4478(14)

O16 O 0.9296(5) 0.000 0.5471(14)

C29 C 0.1196(3) 0.000 0.3310(16)

O11 O -0.0341(6) -0.500 0.1912(16)

O17 O -0.0341(6) -0.500 0.1861(16)

Co7 Co 0.000 -0.500 0.4975

C3 C 0.8804(3) 0.000 0.6690(16)

C7 C 0.8098(4) 0.083(5) 0.5841(12)

C14 C 0.7313(5) 0.236(4) 0.2815(9)

C17 C 0.7688(5) 0.264(4) 0.7235(9)

C23 C 0.7956(5) 0.102(6) 0.3631(11)

#END