

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ÍTALO REIS MACHADO

**Polímeros de Coordenação Derivados de Octa-4,5-Carboxi-
Ftalocianinas como Catalisadores para Oxidação da Água**

Versão corrigida da Dissertação
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data de Depósito na SPG:
10/03/2022

ÍTALO REIS MACHADO

**Polímeros de Coordenação Derivados de Octa-4,5-Carboxi-
Ftalocianinas como Catalisadores para Oxidação da Água**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M149p Machado, Ítalo Reis
Polímeros de Coordenação Derivados de Octa-4,5-CarboxiFtalocianinas como Catalisadores para Oxidação da Água / Ítalo Reis Machado. - São Paulo, 2022.
125 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Araki, Koiti

1. Reação de evolução de oxigênio. 2. Eletrocatalise. 3. Polímeros de coordenação. 4. Ftalocianina. I. T. II. Araki, Koiti, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Polímeros de coordenação derivados de octa-4,5-carboxi-ftalocianinas como catalisadores para oxidação da água"

ÍTALO REIS MACHADO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. Koiti Araki
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Gregoire Jean Francois Demets
FFCLRP - USP

Prof. Dr. Herbert Winnischofer

SÃO PAULO
27 de abril de 2022

Agradecimentos

Agradeço a minha família, em especial minha mãe Cida, meu pai Aroldo e minha avó Maria Auxiliadora, que sempre me incentivaram a estudar e me ofereceram todo o suporte possível para isso.

Agradeço a minha namorada Natalia que me trouxe alegria e apoio em todos os momentos, alguém com quem *“na vastidão do espaço e na imensidão do tempo, é uma alegria compartilhar um planeta e uma época”*.

Agradeço a orientação do Prof. Dr. Koiti Araki, que compartilhou seus conhecimentos e experiências, que em momentos de dúvidas me inspirou e com muita paciência me guiou no desenvolvimento deste trabalho me levando ao amadurecimento científico.

Agradeço ao Alceu e ao Marcelo que se dedicaram em manter o laboratório e equipamentos em boas condições de uso e trabalho.

Agradeço ao Geovanne que sempre esteve disposto a me ajudar no que fosse preciso e ao Bill e Kalil que me auxiliaram nos primeiros passos do projeto.

Agradeço ao Helton que estava sempre me indicando novas técnicas de caracterização e me acompanhando na busca de pessoas, laboratórios e equipamentos que pudessem auxiliar na compreensão da natureza dos compostos desenvolvidos neste trabalho.

Agradeço ao Josué pela ajuda com a elaboração dos experimentos e interpretação dos dados eletroquímicos, pelas imagens de MEV e por compartilhar seus contatos.

Agradeço ao Manuel (Unicamp) e Rafael (UFABC) pelas análises, tratamento e interpretação de dados de XPS.

Agradeço à Prof^a. Dra. Márcia Fantini por compartilhar a estrutura de seu laboratório para as análises de WAXS e depois pela disposição em ajudar a interpretar os dados.

Agradeço também a todos os colegas do LQSN: Arthur, Bruno, Douglas, Fernando, Gabriel, Hiago, João, Jonnatan, Luca, Lucas, Makoto, Mariana, Matheus, Mayara, Miguel, Natasha, Rafael, Roberta, Robson e Sérgio.

Agradeço a todos os meus professores que fizeram parte da minha formação, em especial aos professores da graduação Marcia Guekezian, Jairo Pedrotti, Edgard Ferreira e Marcos Fázio, e ao Nei Carlos que também me ensinou muito nesta etapa da minha vida pessoal e acadêmica.

Faço um agradecimento especial ao Gustavo Arantes Lorga, um grande amigo do qual não pude me despedir e cujas longas conversas sobre ciência e tudo mais deixaram saudade.

Agradeço ao Instituto de Química da USP e todos os seu funcionários que trabalham e contribuem em todos os níveis para a educação e progresso da ciência.

Também agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho e para meu amadurecimento pessoal.

Agradeço ainda ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado que foi fundamental nos últimos anos, e ao SisNANO-USP pela disponibilização e acesso a infraestrutura e conhecimentos.

“Para mim, é muito melhor compreender o universo como ele realmente é do que persistir no engano, por mais satisfatório e tranquilizador que possa parecer.”

Carl Sagan – O mundo assombrado pelos demônios

RESUMO

Machado, I. R. **Polímeros de Coordenação Derivados de Octa-4,5-Carboxi-ftalocianinas como Catalisadores para Oxidação da Água**. 2022. 125p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O impacto negativo do crescente consumo de energia tem acelerado a busca por fontes de energia alternativas renováveis e ambientalmente corretas, onde a eletrólise da água gerando hidrogênio (e oxigênio), e seu posterior uso em células a combustível, ou diretamente como combustível, se apresenta como uma das mais viáveis. Todavia, o processo global é limitado pela lentidão da reação de oxidação da água. Assim, neste trabalho focamos no desenvolvimento de eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER) eficientes e baratos, baseados em polímeros de coordenação (CP) gerados pela reação de moléculas de octa-carboxi-ftalocianinas de ferro e de cobalto (MOcPc, onde M = Fe ou Co) por íons de metais da primeira série de transição (Fe, Co e Ni). Nesse contexto, CPs denominados FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co FeOcPc-Ni, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni foram preparados e caracterizados por espectroscopia UV-vis e FT-IR, análise termogravimétrica, MEV, EDX, WAXS, além de técnicas tais como voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e espectroscopia de impedância eletroquímicas, que confirmaram a formação de polímeros amorfos de MPc interligadas através dos seus grupos carboxilatos coordenados bidentadamente aos íons metálicos.

Os materiais foram incorporados em eletrodos de pasta de grafite e a atividade eletrocatalítica para OER avaliada em meio alcalino por LSV. Todos os CPs apresentaram melhor desempenho que suas respectivas MPcs, indicando a presença de efeitos sinérgicos, principalmente nos materiais derivados da FeOcPc, onde se

destacou o FeO_cPc-Ni que apresentou sobrepotencial de 307 mV a 10 mA cm⁻², que se mantiveram constantes por 15 horas de cronopotenciometria. As inclinações de Tafel indicaram que a etapa limitante da OER provavelmente é um processo de desprotonação sem transferência de elétrons. Além disso, foram encontrados evidências da presença de ligações Ni-OH e Ni-OOH por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X, indicando que os íons hidróxido e oxi-hidróxido fazem parte da estrutura do CP, completando a esfera de coordenação do Ni(II).

Palavras-chave: reação de evolução de oxigênio; eletrocatalise; polímeros de coordenação; ftalocianina; efeito sinérgico.

ABSTRACT

Machado, I. R. **Coordination Polymers derived from Octa-4,5-Carboxy-Phthalocyanines as Catalyst for Water Oxidation**. 2022. 125p. Master's Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The negative impact of increasing energy consumption has accelerated the search for renewable and environmentally friendly alternative energy sources, where the electrolysis of water generating hydrogen (and oxygen), and its subsequent use in fuel cells, or directly as fuel, is presented as one of the most viable. However, the overall process is limited by the slowness of the water oxidation reaction. Thus, in this work we focus on the development of efficient and inexpensive electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER), based on coordination polymers (CP) generated by the reaction of iron and cobalt octa-carboxy-phthalocyanine molecules (MOcPc, where M=Fe or Co) with metal ions of the first transition series (Fe, Co and Ni). In this context, CPs named FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co FeOcPc-Ni, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co and CoOcPc-Ni were prepared and characterized by UV-vis and FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, SEM, EDX, WAXS, in addition to techniques such as cyclic voltammetry, linear scanning voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, confirming the formation of amorphous polymers of MPc linked through their carboxylate groups bidentately coordinated to the metal ions.

The materials were embedded in graphite paste electrodes and the electrocatalytic activity for OER was evaluated in alkaline medium by LSV. All CPs showed better performance than their respective MPcs, indicating the presence of synergistic effects, mainly in materials derived from FeOcPc, where FeOcPc-Ni stood out presenting an overpotential of 307 mV at 10 mA cm⁻², which remained constant for 15 hours of

chronopotentiometry. The Tafel slopes indicated that the limiting step of the OER is probably a deprotonation process without electron transfer. In addition, evidence of the presence of Ni-OH and Ni-OOH bonds was found by X-ray photoelectron spectroscopy, indicating that hydroxide and oxy-hydroxide ions are part of the CP structure, completing the Ni(II) coordination sphere.

Keywords: oxygen evolution reaction; electrocatalysis; coordination polymers; phthalocyanine; synergistic effects.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação do mecanismos de OER catalisada em meio ácido (vermelho) e alcalino (azul) passando pela formação do intermediário peróxido (M-OOH, linhas pretas) seguido da evolução de oxigênio. A possibilidade de formação de gás oxigênio diretamente pela reação de dois intermediários oxo (M-O) é indicada pela linha verde.....25
- Figura 2:** Representação esquemática de polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D amorfos e cristalinos, bem como a relação com MOFs.....31
- Figura 3:** Estruturas fundamentais de: a) ftalocianinas, b) porfirinas e c) porfirazinas complexadas com íons metálicos.....35
- Figura 4:** Representação da estrutura de uma ftalocianina genérica apresentando as 16 posições passíveis de modificação.36
- Figura 5:** Fotografia de um eletrodo de pasta de grafite montado em seringa.47
- Figura 6:** Espectros eletrônicos das FeOcPc (a) e CoOcPc (b) em solução de KOH 0,01 mol L⁻¹ em função da concentração, e correspondentes gráficos de absorbância em função da concentração das FeOcPc e CoOcPc nos comprimentos de onda correspondentes a banda-Q (c-d) e banda-B (Soret, e-f).....53
- Figura 7.** Curvas de análise termogravimétrica da FeOcPc em atmosfera de ar sintético (a) e de N₂ (b), e da CoOcPc em atmosfera de ar sintético (c) e de N₂ (d).....55
- Figura 8:** Espectros FT-IR de pastilha de KBr puro (a) e contendo amostras de FeOcPc (b) e CoOcPc (c).....58
- Figura 9:** Curvas de análise térmica de FeOcPc (a) e FeOcPc-Ni (b) sob rampas de aquecimento de 1; 2,5; 5; 10 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂.....60
- Figura 10:** Curvas de lnβ vs 1/T obtidas em diversas taxas de conversão com: a) FeOcPc e b) FeOcPc-Ni. Retas para algumas taxas de conversão selecionadas foram indicadas como linhas tracejadas.....62
- Figura 11:** Gráfico comparativo de energia de ativação de processos de decomposição térmica da FeOcPc e FeOcPc-Ni em várias velocidades de conversão.63
- Figura 12:** Espectros FT-IR comparativo de: a) FeOcPc e FeOcPc-Co, e b) CoOcPc e CoOcPc-Fe, na faixa de 450 a 4000 cm⁻¹.65
- Figura 13:** Espectros FT-IR comparativo de FeOcPc, FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni.....67
- Figura 14:** Espectros FT-IR comparativo de CoOcPc, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni.68

Figura 15: Ilustração das possibilidades de modos de coordenação com grupo carboxilato: a) monodentado, b) bidentado e c) em ponte.	71
Figura 16: Espectro FT-IR do composto iônico $K_8[CoOcPc]$	72
Figura 17: WAXS obtidos com amostras sólidas de FeOcPc, FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni.	74
Figura 18: WAXS obtidos com amostras sólidas de CoOcPc, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni.	75
Figura 19: Voltamogramas cíclicos de 0,6 a -0,2 V vs Ag/AgCl em $K_3[Fe(CN)_6]$ 2 mmol L^{-1} com KCl 0,1 mol L^{-1} à 50 $mV s^{-1}$ dos três eletrodos do grupo 1 (a), grupo 2 (d) e grupo 3 (g). Conjuntos de voltamogramas à 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200 e 300 $mV s^{-1}$ utilizando eletrodos do grupo 1 (b), grupo 2 (e) e grupo 3 (h), e respectivos gráficos de i vs $v^{1/2}$ do grupo 1 (c), grupo 2 (f) e grupo 3 (i).	80
Figura 20: LSV na faixa de 1,0 a 2,0 V (vs RHE), a 10 $mV s^{-1}$, em solução de KOH 0,82 mol L^{-1} (pH = 13,9) saturada com N_2 , sob agitação a 900 rpm, obtidos com eletrodos de pasta de grafite contendo 5% (m/m) de: a) FeOcPc, b) CoOcPc, c) FeOcPc-Fe, d) CoOcPc-Fe, e) FeOcPc-Co, f) CoOcPc-Co, g) FeOcPc-Ni e h) CoOcPc-Ni.	85
Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos sob regime estático em solução de KOH 0,82 mol L^{-1} e velocidade de varredura de 10 $mV s^{-1}$ utilizando eletrodos de: a) CoOcPc-Co de 0,81 a 1,32 V (vs RHE) e b) FeOcPc-Ni de 1,22 a 1,50 V (vs RHE).	87
Figura 22: LSV de 1,0 a 2,0 V (vs RHE), a 10 $mV s^{-1}$, em solução de KOH 0,82 mol L^{-1} (pH = 13,9) saturada com N_2 , sob agitação de 900 rpm obtidos com eletrodos de pasta de grafite pura e outros oito contendo 5% (m/m) de FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co, FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni. Seus respectivos valores de sobrepotencial são apresentados a direita.	89
Figura 23: Voltamogramas de varredura linear na faixa de 1,0 a 1,8 V (vs RHE), a 10 $mV s^{-1}$, em solução de KOH 0,82 mol L^{-1} (pH = 13,9) saturada com N_2 , sob agitação de 900 rpm, sendo: a) primeiro e quinto LSV obtido com eletrodo de pasta de grafite contendo 2,5% de FeOcPc-Co e 2,5% de FeOcPc-Ni, e b) comparativo entre eletrodos distintos com FeOcPc-Co ou FeOcPc-Ni e eletrodo misto de FeOcPc-Co + FeOcPc-Ni.	93
Figura 24: Gráfico de Tafel e respectivos valores de inclinação obtidos para FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Co-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co, FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni.	95
Figura 25: Cronopotenciometria de um eletrodo pasta de grafite contendo 5% (m/m) de FeOcPc-Ni por 15 h com densidade de corrente fixa em 10 $mA cm^{-2}$ (a), e LSV antes e após 15 h de teste na faixa de 1,0 a 1,8 V (vs RHE) a 10 $mV s^{-1}$ (b). Experimentos realizados em solução de KOH 0,85 mol L^{-1} (pH = 13,8) saturada com N_2 , sob agitação a 900 rpm com barra magnética.	101

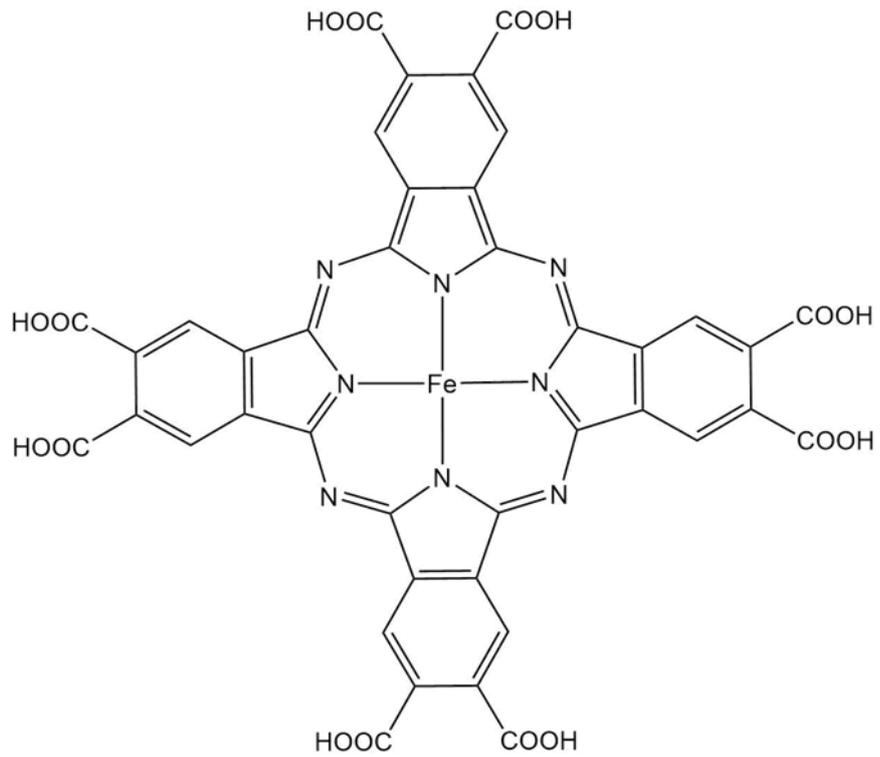
Figura 26: Espectro UV-Vis comparativo da solução de KOH 0,85 mol L ⁻¹ pura, após 5 LSV com eletrodo de FeO _c Pc e após 15 horas de cronopotenciometria com eletrodo de FeO _c Pc-Ni.....	103
Figura 27: Gráfico de Nyquist com a respectiva curva simulada para o eletrodo de FeO _c Pc-Ni em pasta de grafite, antes e após 15 hora de cronopotenciometria (a) e seu circuito equivalente simulado (b).	105
Figura 28: Imagens de MEV com ampliação de 500 vezes da superfície de um eletrodo de FeO _c Pc-Ni de pasta de grafite antes (a) e após (b) 15 horas de cronopotenciometria.....	108
Figura 29: MEV com ampliação de 20 mil vezes da superfície de um eletrodo com FeO _c Pc-Ni antes (a) e após (b) 15 horas de cronopotenciometria.	110
Figura 30: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ em FeO _c Pc-Ni, a 77 K.....	113
Figura 31: Espectro no modo análise de XPS (a) e espectro de alta resolução para carbono (b), nitrogênio (c), oxigênio (d), ferro (e) e níquel (f) do FeO _c Pc-Ni.	114

LISTA DE TABELAS

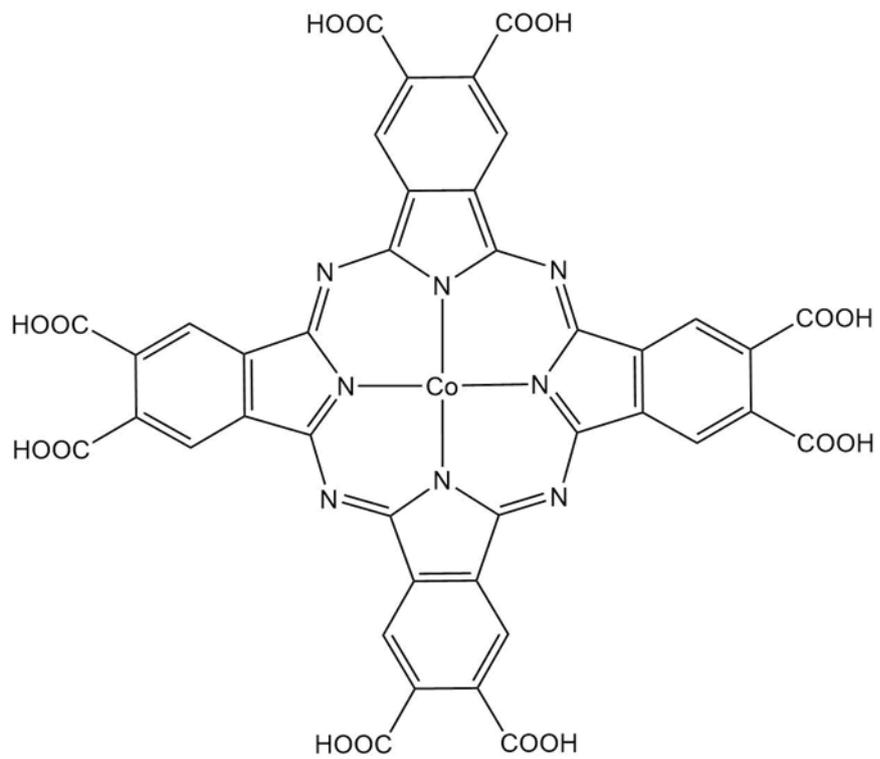
- Tabela 1:** Lista de todos os compostos químicos utilizados no trabalho, junto com fórmulas moleculares, grau de pureza e procedência e massa molar.40
- Tabela 2:** Lista dos eletrodos testados, dispostos de acordo com seus respectivos grupos, seringa e pastas de grafite e composição de cada pasta.....49
- Tabela 3:** Quantidade relativa de ferro, cobalto e níquel nos compostos $M_aO_cP_c-M_b$.
.....77
- Tabela 4:** Lista de eletrodos de pasta de grafite com suas respectivas seringas, pastas e áreas eletroativas.82
- Tabela 5:** Resumo dos principais valores de inclinação Tafel associados às possíveis etapas limitantes de acordo com os respectivos mecanismos propostos.99
- Tabela 6:** Parâmetros de resistência e capacitância (R_s , R_1 , R_2 , C_1 e C_2) do circuito equivalente simulado a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. (Valor de W constante com $Y_0 = 1.10 \text{ TMoh}$) 106

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

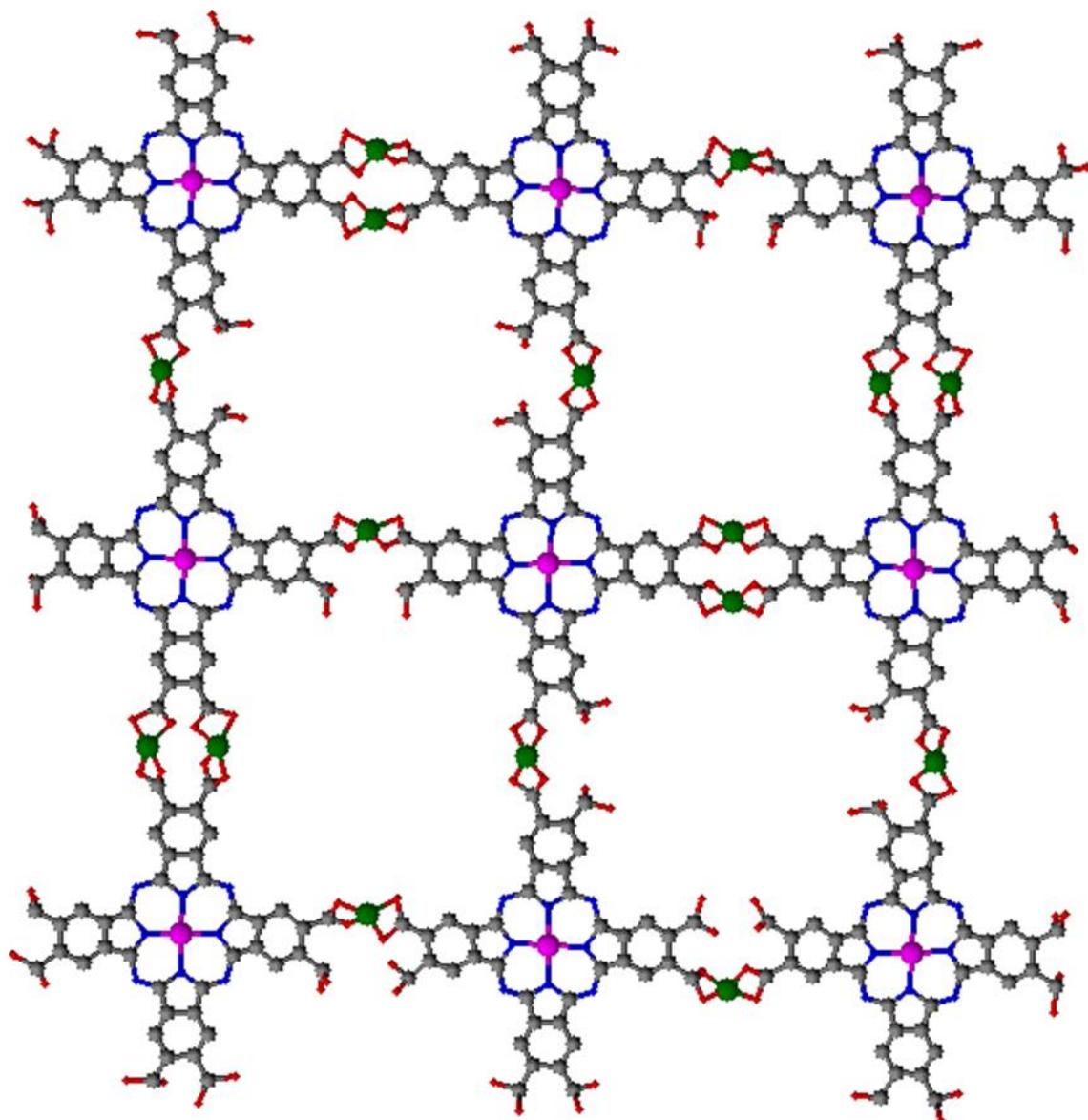
η	Sobrepotencial
HER	Reação de evolução de hidrogênio (<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
OER	Reação de evolução de oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
η_{10}	Sobrepotencial na densidade de corrente de 10 mA cm ⁻²
E	Potencial aplicado experimentalmente
E°	Potencial termodinâmico
LSV	Voltametria de varredura linear (<i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
<i>j</i>	Densidade de corrente
CP	Polímero de coordenação (<i>Coordination Polymer</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MOF	<i>Metal-organic framework</i>
MPc	Ftalocianina metalada (<i>metallophthalocyanine</i>)
MOcPc	Octa-carboxi-ftalocianina metalada
FT-IR	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier
WAXS	Espalhamento de raio-X em alto ângulo
EDX	Análise elementar por fluorescência de raio-X
BET	Análise de área superficial por adsorção de N ₂ pela teoria de Brunauer, Emmett e Teller
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
GfE	Eletrodo de pasta de grafite
<i>b</i>	Inclinação de Tafel



Octa-4,5-carboxi-ftalocianina de ferro (FeOcPc)



Octa-4,5-carboxi-ftalocianina de cobalto (CoOcPc)



● C
 ● N
 ● O

● $M_a = \text{Fe ou Co}$

● $M_b = \text{Fe, Co ou Ni}$

Estrutura proposta para os polímeros de coordenação $M_aOcPc-M_b$

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	ELETRÓLISE DA ÁGUA	22
1.2	REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO	24
1.2.1	<i>Catalisadores para OER</i>	<i>25</i>
1.3	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	30
1.3.1	<i>Polímeros de coordenação aplicados em OER.....</i>	<i>32</i>
1.4	FTALOCIANINAS	34
2	OBJETIVOS.....	39
3	TRABALHO EXPERIMENTAL	40
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	40
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.2.1	<i>Obtenção das octa-carboxi-ftalocianinas.....</i>	<i>41</i>
3.2.2	<i>Síntese dos materiais $M_aO_cPc-M_b$.....</i>	<i>42</i>
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
3.3.1	<i>Espectroscopia eletrônica no UV-Vis</i>	<i>44</i>
3.3.2	<i>Análise Térmica</i>	<i>44</i>
3.3.3	<i>Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	<i>45</i>
3.3.4	<i>Espalhamento de raio-X em alto ângulo (WAXS).....</i>	<i>45</i>
3.3.5	<i>Análise elementar por fluorescência de raio-X (EDX).....</i>	<i>45</i>
3.3.6	<i>Análise de área superficial por adsorção de N_2, BET.....</i>	<i>46</i>
3.3.7	<i>Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS)</i>	<i>46</i>

3.3.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	46
3.3.9	<i>Estudos eletroquímicos</i>	46
3.3.9.1	Construção e teste dos eletrodos de pasta de grafite	47
3.3.9.2	Avaliação da atividade para OER	49
3.3.9.3	Teste de estabilidade	51
3.3.9.4	Espectro de impedância eletroquímica	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS OCTA-CARBOXI-FTALOCIANINAS	52
4.1.1	<i>Espectroscopia eletrônica no UV-Vis das MOcPcs</i>	52
4.1.2	<i>TGA das MOcPc</i>	55
4.1.3	<i>FT-IR das MOcPc</i>	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS M_A OcPC- M_B	59
4.2.1	<i>Termoanálise de M_aOcPc-M_b</i>	59
4.2.2	<i>FT-IR de M_aOcPc-M_b</i>	64
4.2.3	<i>Espalhamento de raio-x em alto ângulo (WAXS)</i>	73
4.2.4	<i>Análise elementar por fluorescência de raio-X</i>	77
4.3	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	79
4.3.1	<i>Teste de eletrodos de pasta de grafite</i>	79
4.3.2	<i>Testes de atividade eletrocatalítica para OER</i>	84
4.3.2.1	Voltametrias de varredura linear	84
4.3.2.2	Inclinação de Tafel	94
4.3.2.3	Teste de estabilidade	100
4.3.2.4	Espectro de impedância eletroquímica	104

4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	107
4.4 CARACTERIZAÇÕES ESPECÍFICAS DO FeO ₂ C/Ni.....	112
4.4.1 <i>Análise de adsorção de N₂</i>	112
4.4.2 <i>Análise de XPS</i>	114
5 CONCLUSÃO	116
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	117
REFERÊNCIAS.....	118

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a demanda energética para as mais diversas atividades humanas vem crescendo em ritmo acelerado mas os combustíveis fósseis continuam sendo as fontes mais utilizadas de energia. Esta fonte, além de finita, resulta em altos índices de emissão de CO₂, CO, N_xO_y, SO_x e fuligem, poluentes nocivos à saúde e ao meio ambiente, causando chuvas ácidas, a deterioração da camada de ozônio e o efeito estufa, que está aumentando a temperatura do planeta a níveis preocupantes [1-3].

Com isso, há a urgência na pesquisa e desenvolvimento de fontes de energia alternativas renováveis e com baixo impacto ecológico. Neste contexto, a energia do Sol recebida pela Terra já vem sendo utilizada para gerar energia elétrica de forma indireta, por exemplo aproveitando a energia cinética dos vento e das ondas marítimas, a energia hidráulica das águas, da biomassa, e idealmente de forma direta como energia radiante [4]. Todavia, essas formas de obtenção de energia são muito dependentes da localização geográfica e de fatores climáticos sazonais. Além do mais, a simples produção de energia elétrica não supre a necessidade de combustível para veículos automotores. Com isso, se torna necessária a implementação de tecnologias para a conversão e armazenamento de energia de modo cíclico e limpo, para que a energia excedente obtida em períodos de alta produção possa ser utilizada nos períodos de baixa produção, bem como a possibilidade de aplicar esta energia em dispositivos portáteis para veículos automotores. Tal propósito pode ser alcançado utilizando-se dispositivos eletroquímicos como as baterias metal-ar e na forma de hidrogênio, sendo a energia convertida em energia elétrica em células a combustível.

O hidrogênio é o combustível conhecido com a maior capacidade energética (120 MJ kg^{-1}) [5] e se apresenta como uma das principais alternativas para o armazenamento de energia limpa, devido a sua possibilidade de ser estocado como líquido ou gás comprimido, transportado em cilindros e tubulações. Note que neste caso poderia se instituir uma sociedade na qual a energia é armazenada na forma de gás hidrogênio, que seria utilizada na forma de energia elétrica ou mesmo diretamente em aquecedores e motores de combustão interna, movimentando o que poderia se denominar “economia do hidrogênio”, apresentando a grande vantagem de ter como único produto de sua utilização o vapor de água [6].

Todavia, o hidrogênio molecular não é encontrado em fontes naturais, de modo que para obtê-lo são necessários processos de decomposição de substâncias que contenham o elemento. Atualmente, a maior parte da produção de hidrogênio advém de fontes fósseis, tais como carvão, óleo e gás natural, sendo que menos de 1% de todo o hidrogênio produzido atualmente é oriundo de fontes renováveis como biomassa e água [7].

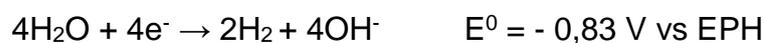
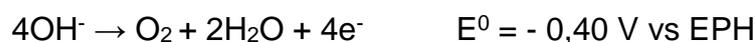
1.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

A água pode ser considerada a fonte de hidrogênio mais abundante da Terra, e por ser regenerada quando hidrogênio é usado como combustível, se torna então uma fonte virtualmente inesgotável. Com isto muitos estudos se voltaram para a reação de decomposição da água (“*water-splitting*”), através da fotólise ou eletrólise da água, a qual é baseada em semi-reações altamente dependente de pH, que resultam na produção dos gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2), conforme apresentado no esquema a seguir para as reações em meio ácido e em meio alcalino [8].

Meio Ácido



Meio Alcalino



Esquema 1: Semi-reações envolvidas na eletrólise ou decomposição da água em meio ácido e em meio alcalino, e respectivas reações globais, bem como os potenciais padrão *versus* Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH).

Apesar da reação de decomposição da água ter uma termodinâmica relativamente favorável, as reações tendem a ser lentas, e o processo é limitado cineticamente. Assim, o processo de eletrólise necessita de um elevado sobrepotencial (η) para que ocorra a uma velocidade aceitável, aumentando o consumo de energia e tornando-o economicamente pouco competitivo, ou mesmo inviável^[9].

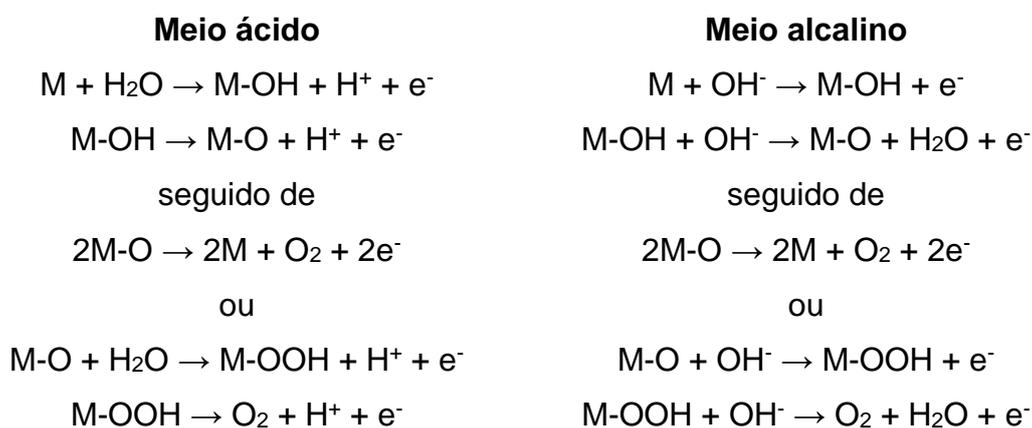
Tendo como base as semi-reações envolvidas neste processo, fica claro que o problema deve ser abordado em duas frentes. A primeira é a reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction*, **HER**), na qual se obtém o principal produto de interesse, o gás hidrogênio. E a segunda é a reação de evolução de oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction*, **OER**), ou seja, a semi-reação de oxidação da água gerando oxigênio molecular, a qual será o foco deste trabalho.

1.2 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO

A reação de evolução de oxigênio é comumente apresentada como um dos pilares para a viabilização de diversas tecnologias sustentáveis de conversão e armazenamento de energia, pois além da eletrólise ou fotólise da água, a OER também é fundamental para tornar as tecnologias de baterias metal-ar e células a combustível cíclicas, com a regeneração dos reagentes (matérias-primas) nas etapas de recarga [10-13].

Apesar de parecer simples, a OER se mostra significativamente mais desafiadora que a HER, pois se trata de uma reação tetraeletrônica e tetraprotônica que ocorre em diversas etapas lentas, com acréscimo de energia e aumento do sobrepotencial, fazendo com que seja necessário um catalisador eficiente e robusto para viabilizar aplicações reais, sendo os catalisadores mais promissores baseados em materiais com sítios ativos metálicos [9, 14].

De modo geral é considerado que o mecanismo da OER intermediada por um catalisador M, envolve quatro etapas consecutivas de transferência de elétrons e prótons, cujas semi-reações em meio ácido e alcalino são diferentes, conforme apresentado a seguir, e esquematizado na **Figura 1** [15]:



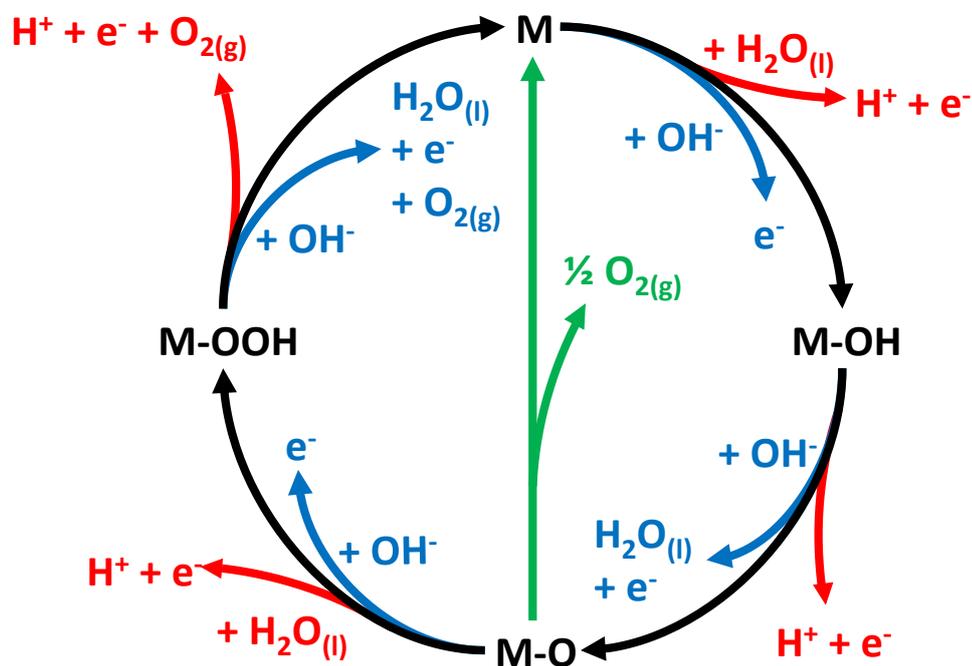


Figura 1: Representação dos mecanismos de OER catalisada em meio ácido (vermelho) e alcalino (azul) passando pela formação do intermediário peróxido (M-OOH, linhas pretas) seguido da evolução de oxigênio. A possibilidade de formação de gás oxigênio diretamente pela reação de dois intermediários oxo (M-O) é indicada pela linha verde.

Com base nos mecanismos descritos, é notável a complexidade da reação, com diversas etapas envolvendo os mesmos intermediários tanto em meio ácido como básico, ou seja M-OH, M-O e M-OOH, onde qualquer uma das mesmas pode estar envolvida na etapa limitante da reação sobre a qual o catalisador deve atuar eficientemente criando uma rota alternativa para a reação que resulte em menor energia de ativação.

1.2.1 Catalisadores para OER

Existem várias formas de se avaliar e classificar a atividade de um catalisador para OER, sendo o primeiro e principal critério o sobrepotencial, ou seja, o potencial

adicional necessário em relação ao potencial termodinâmico para aumentar a velocidade da reação a um valor desejado, geralmente $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (η_{10}). Este parâmetro, também pode ser definido como a diferença entre o potencial aplicado experimentalmente (E) para se atingir uma determinada densidade de corrente e o potencial termodinâmico (E°) da reação em questão, numa dada condição experimental, ($\eta = E - E^\circ$),^[16] um valor que pode ser facilmente obtido através da voltametria de varredura linear (*Linear Sweep Voltammetry*, **LSV**).

Aqui dois apontamentos são importantes. O primeiro ponto está relacionado ao fato já citado de que a OER é extremamente dependente do pH do meio, ou seja, o potencial padrão da reação (**Esquema 1**) se desloca em função do pH. Por conta disto, normalmente os potenciais obtidos experimentalmente para OER são convertidos considerando-se como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (*Reversible Hydrogen Electrode*, **RHE**), de modo a corrigir corretamente os valores mantendo-se o valor de E° sempre igual a 1,23 V ^[17].

O segundo ponto se refere ao fato dos valores de sobrepotencial de uma reação somente serem comparáveis quando os experimentos forem realizados numa dada densidade de corrente (j), por exemplo 10 mA cm^{-2} , sendo neste caso representado como η_{10} . Além disso, também deve-se atentar ao critério de área empregado para a medida da densidade de corrente, para o qual pode-se considerar a área geométrica do eletrodo, a área eletroativa do eletrodo limpo, ou a área eletroativa do eletrodo com o material catalisador, não havendo um consenso neste quesito ^[16].

Além do sobrepotencial, outro critério de suma importância a ser considerado é a estabilidade do material no meio de trabalho, que pode ser verificado pelas

alterações que ocorrem no sobrepotencial e/ou na densidade de corrente em função do tempo de operação. A durabilidade é um parâmetro fundamental que indica a potencialidade de um dado material como catalisador em aplicações reais.

Com base nesses critérios, Tahir e colaboradores estabeleceram uma classificação de catalisadores de OER de acordo com o η_{10} medido em teste inicial ($t = 0$ h) e também após 10 horas de operação ($t = 10$ h) [14], sendo eles classificados como: satisfatório ($500 < \eta_{10} < 600$ mV), bom ($400 < \eta_{10} < 500$ mV), excelente ($300 < \eta_{10} < 400$ mV) e ideal ($200 < \eta_{10} < 300$ mV). Logo, um material candidato a catalisador de OER apresentando $\eta_{10} = 460$ mV em $t = 0$ h e $\eta_{10} = 530$ mV em $t = 10$ h, inicialmente classificado como bom seria considerado apenas satisfatório após 10 h devido a diminuição de sua atividade catalítica.

Diversos trabalhos foram realizados em busca de catalisadores de OER, nos quais foram explorados os metais nobres e suas ligas, bem como seus óxidos e compósitos, onde os óxidos de rutênio e de irídio são considerados os catalisadores no estado da arte, apresentando baixos valores de η e boa cinética para OER [18]. Neste contexto, é importante ressaltar que o Ru é o catalisador mais ativo com o menor sobrepotencial mas é rapidamente lixiviado, enquanto o Ir é muito mais estável e confere durabilidade [19, 20]. De fato, RuO_2 apresenta baixa estabilidade nas condições de trabalho de dispositivos OER, sob elevados potenciais positivos, onde ocorre a formação de $\text{RuO}_2(\text{OH})_2$, que então é convertido a RuO_4 ou H_2RuO_5 e lixiviado para a solução [21]. Apesar de ser muito mais estável, algo semelhante também ocorre com o IrO_2 , no qual há a formação de IrO_3 que pode reagir e ser solubilizado pela solução eletrolítica enquanto ocorre o processo de evolução de O_2 [22].

Além da questão da estabilidade dos catalisadores de Ru e Ir, estes metais nobres também são raros e têm alto custo, o que os torna economicamente inviáveis para aplicação em larga escala. Assim, torna-se fundamental a busca por outros materiais derivados de elementos mais abundantes e com atividade eletrocatalítica de OER satisfatória, ou seja, baixo sobrepotencial, alta estabilidade e baixo custo. Com isto em mente, diversos estudos se voltaram para os metais da primeira série de transição, encontrando grande potencialidade principalmente em compostos contendo Fe, Co e Ni [23].

Os óxidos de metais da primeira série de transição apresentaram boas perspectivas principalmente considerando-se a resistência a corrosão [14]. Os óxidos de cobalto foram largamente estudados como catalisadores de OER, sobretudo por apresentarem diversos estados de oxidação como $\text{Co}^{2+/3+/4+}$ [24]. O efeito da alteração do estado de oxidação na atividade catalítica foi explorado por Wang *et al.* [25], que comparou a atividade para OER de nanofios de Co_3O_4 antes e após a redução com NaBH_4 , que aumentou a quantidade relativa de Co^{2+} . O material reduzido quando submetido a 1,65 V (vs RHE) gerou densidade de corrente de $13,1 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo esta atividade sete vezes maior que seu precursor antes da redução, que atingiu apenas $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$, e ligeiramente maior que $11,5 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentado por IrO_x nas mesmas condições. Este incremento no desempenho do Co_3O_4 reduzido foi atribuído principalmente às vacâncias de oxigênio geradas na estrutura, onde os elétrons podem ser facilmente excitados para a banda de condução, assim promovendo o aumento da condutividade elétrica do material.

Catalisadores contendo óxido de níquel também apresentaram bons resultados, geralmente atribuídos a formação *in situ* do par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, onde a espécie NiOOH apresenta significativa atividade eletrocatalítica para OER [26]. Além

disso, NiO é um catalisador de fácil preparação, podendo ser gerado diretamente pela oxidação de eletrodos de esponja de níquel sob aquecimento em atmosfera de ar, assim garantindo boa dispersão, adesão e contato elétrico do óxido ao eletrodo, formando então um eletrocatalisador que além de boa atividade para OER, também se mostrou muito estável, sendo registrada mínima variação de sobrepotencial mesmo após 24 horas de uso contínuo [27].

Não obstante, os óxidos bi ou trimetálicos também podem ser empregados visando a combinação de propriedades, tal qual ocorreu no caso do $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ onde foi observado a junção da estabilidade conferida pelo irídio com a maior atividade catalítica do rutênio [28]. Diversas estruturas de óxidos podem ser geradas, principalmente nas formas de perovskitas e espinélios, no caso dos metais mais abundantes dos grupos 2 e 13, bem como da primeira série de transição [29]. Nestes casos em que mais de um metal está presente na composição do catalisador, o ferro começa a se destacar pelo claro aumento na eficiência de catalisadores que o incorporam [30]. Apesar de seu papel no mecanismo da reação eletrocatalítica ainda não ser claramente estabelecido, há indícios de que átomos de Fe na estrutura do material atuam como um cofator fundamental para a aceleração da OER [31].

Os hidróxidos destes metais também foram largamente investigados, tendo o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ como o primeiro hidróxido a apresentar resultados promissores para OER, seguido de estudos com a adição de outros elementos metálicos em sua estrutura. Apesar da impossibilidade de utilização em meio ácido, atualmente os hidróxidos de metais da primeira série de transição são um dos principais focos de desenvolvimento de catalisadores para OER. Neste contexto, materiais nanoestruturados sobretudo na forma de hidróxidos duplos lamelares vem sendo intensamente explorados devido as

possibilidades de ajustes na estrutura, dispersão de átomos metálicos de alta valência e troca de ânions intercalados entre as lamelas [32].

Além de óxidos e hidróxidos, a busca de aprimoramento em propriedades como durabilidade, velocidade de transferência de carga e cinética levou à preparação de materiais com outros ânions gerando novas séries de eletrocatalisadores para OER, baseados principalmente em sulfetos, nitretos, fosfetos e compostos organometálicos [33-35].

Especialmente no caso dos complexos organometálicos, foram encontrados de início alguns problemas, pois estes em geral atuam como catalisadores homogêneos, de baixa estabilidade e condutividade elétrica, que conferem grandes desvantagens para a eletrocatalise de OER. Com a finalidade de sobrepujar essas desvantagens, foram desenvolvidos uma variedade de compostos, mononucleares, multinucleares e *clusters* organometálicos, além de compostos supramoleculares alternativos, com destaque para os polímeros de coordenação (*coordination polymers*, **CP**) [29, 36-40].

1.3 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

De acordo com a recomendação feita no ano de 2013 pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, **IUPAC**), polímero de coordenação é definido como um material formado pela repetição de ligações coordenadas que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões, gerando polímeros 1D, 2D ou 3D. Além do mais, os materiais 2D ou 3D também podem ser denominados “redes de coordenação”. E, se houver cavidades e poros o material também pode ser classificado como MOF (*metal-organic framework*). Aqui ainda é importante ressaltar que a IUPAC deixa claro que para se enquadrar um dado material em qualquer uma dessas definições não é necessário que o composto apresente

estrutura ordenada de qualquer tipo, ou seja, não há discriminação entre CPs cristalinos e amorfos [41, 42]. Para melhor transmitir a ideia e visualizar as possibilidades de CPs, foi elaborado o esquema mostrado na **Figura 2**.

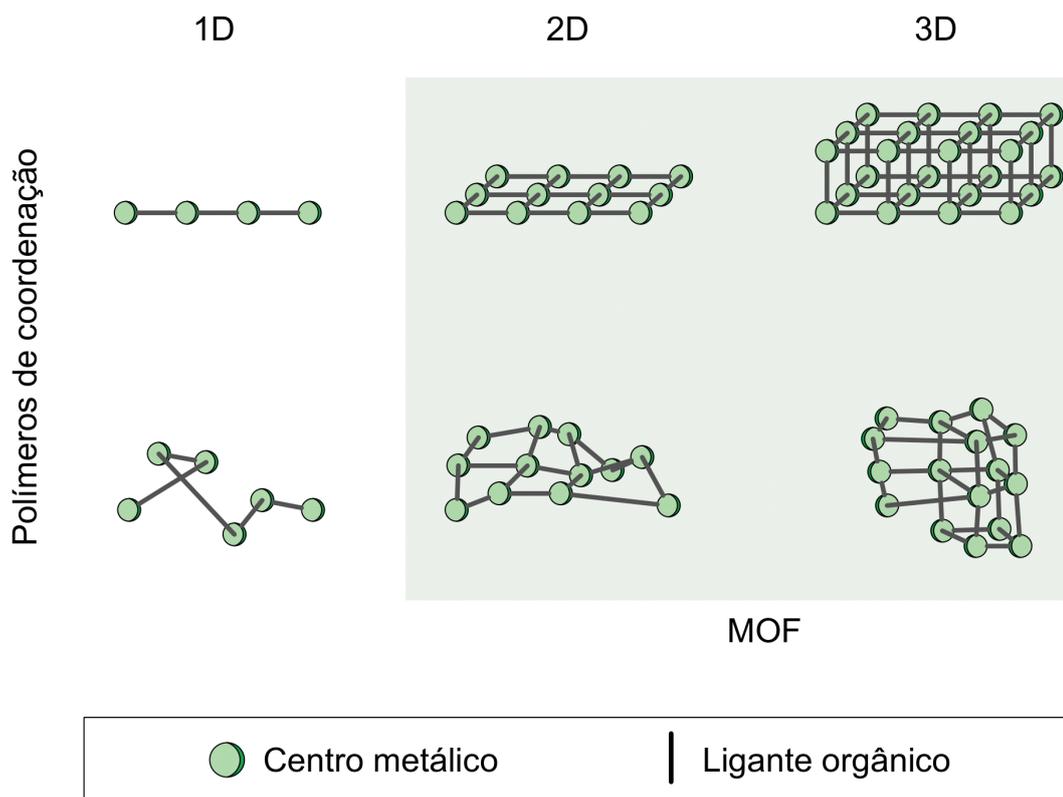


Figura 2: Representação esquemática de polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D amorfos e cristalinos, bem como a relação com MOFs.

Apesar da ampla gama de possibilidades para formação de CPs, nas últimas décadas houve uma forte tendência em pesquisas com foco em compostos cristalinos, altamente ordenados e com composição bem definida, de modo que dentre as mais de 60 mil estruturas de MOFs reportadas no *Cambridge Structural Database*, menos de 700 são de polímeros amorfos [43].

Por se tratarem de compostos gerados por centros metálicos interligados por ligantes-ponte, geralmente orgânicos, os CPs se mostram como uma classe de

compostos altamente versáteis e com a possibilidade de se ajustar suas propriedades simplesmente selecionando-se uma ou mais espécies metálicas bem como os ligantes pontes. Assim, pode-se controlar os ambientes químicos em torno dos íons metálicos e controlar suas propriedades físico-químicas gerando materiais adequados para diversas aplicações, como armazenamento e separação de gases, fotônica, *drug delivery* e catálise [44].

1.3.1 Polímeros de coordenação aplicados em OER

Assim como já apresentado, uma das principais aplicações em que os CPs vêm ganhando destaque é na eletrocatalise de OER, pela estabilidade, alta disponibilidade de sítios catalíticos e a possibilidade de incorporar mais de uma espécie metálica [40].

Entre os diversos CPs explorados para OER podemos citar o polímero cristalino 1D denominado genericamente de $[\text{Co}(\text{L1})(\text{HL3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, que foi obtido por uma síntese solvotermal a 160 °C por 96 horas, e apresentou η_{10} de 398 mV [45]. De maneira semelhante, Meng e colaboradores prepararam um CP pela complexação de cobalto(II) com ligantes contendo grupamentos carboxilato e imidazol em um processo solvotermal de seis dias, onde o MOF resultante ($[\text{Co}_{1.5}(\text{tib})(\text{dcpna})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) necessitou de 110 mV a menos que o Co_3O_4 para atingir a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² [46].

Além de íons metálicos separados, os CPs também podem ser formados por *clusters*, como no caso do MOF $\text{Co}_4\text{-bdt}$, que foi sintetizado por via hidrotermal em três dias, e contém $\text{Co}_8(\text{OH})_6$ atuando como sítio eletrocataliticamente ativo. Este material manteve uma densidade de corrente estável de 10 mA cm⁻² por 25 horas, tendo sido o seu desempenho eletrocatalítico atribuído à estabilização que o *cluster* de $\text{Co}_8(\text{OH})_6$ confere aos radicais hidroxila gerados como intermediários [47].

Contrariando a tendência de sínteses por via solvo/hidrotermal, o CP amorfo híbrido de Fe e Ni, Ni₂Fe-ICP, foi preparado diretamente sobre esponja de níquel, a temperatura ambiente. Apesar deste material ter η_{10} um pouco maior que o catalisador de rutênio RuO₂, o polímero amorfo se mostrou mais ativo para OER que o catalisador padrão quando aplicado em condições de altas densidades de corrente ($j = 150 \text{ mA cm}^{-2}$). De fato, o catalisador também se manteve estável durante 30 horas de cronopotenciometria a 150 mA cm^{-2} , indicando a grande potencialidade que CPs amorfos gerados por rotas sintéticas simples podem apresentar como eletrocatalisadores [48].

A utilização de complexos macrocíclicos como bloco de montagem para formação de CPs também vem se mostrando muito promissora. Devido a possibilidade de coordenação de um íon metálico de interesse em sua cavidade e conexão dos mesmos por meio de grupos periféricos coordenantes através de outro íon metálico. O tipo de polímero de coordenação resultante possibilita gerar materiais incorporando propriedades intrínsecas dos complexos macrocíclicos [49-51] as características dos CPs.

Dentre os CPs formados por complexos macrocíclicos, os derivados de metaloporfirinas se destacam como os principais ligantes-ponte utilizados, tal como o material formado por *clusters* de Zr-oxo com uma porfirina de níquel (Ni(II)TCPP). Esta combinação de porfirina metalada e Zr-oxo levou a um produto no qual o níquel na Ni(II)TCPP atua como sítio catalítico para a oxidação da água, enquanto o *cluster* atua sinergicamente na retirada de prótons, importante para OER, devido à natureza da reação redox altamente dependente da transferência de prótons [52].

As tetra-piridil-porfirinas foram empregadas por Wurster e colaboradores [53] para o preparo de redes das coordenação M¹TPyP-M², onde M¹ e M² poderiam ser Fe

e/ou Co, e o efeito dos íons metálicos sobre a atividade eletrocatalítica desses materiais para OER foi investigada. Logo de início já foi constatado que todos os $M^1TPyP-M^2$ formados apresentavam maior atividade catalítica que FeTPyP e CoTPyP, não somente devido ao fato dos CPs terem mais sítios metálicos disponíveis, mas também pelas alterações induzidas na estrutura eletrônica do material. Ao se comparar a ordem de performance dos CPs para OER, verificou-se que FeTPyP-Fe era o menos ativo, seguido de CoTPyP-Fe, CoTPyP-Co e por fim FeTPyP-Co como sendo o melhor catalisador. Essas diferenças indicaram que a atividade eletrocatalítica depende do ambiente químico de cada íon metálico, onde o material com sítios de piridil-Co em combinação com as FeTPyP demonstraram ser o catalisador mais eficiente.

Outro aspecto importante a se observar no estudo com $M^1TPyP-M^2$, foi que apesar da aparente grande distância entre os sítios metálicos periféricos, a estrutura aromática das porfirinas com elétrons- π deslocalizados permitiu o acoplamento sinérgico entre os sítios metálicos, indicando o grande potencial de complexos macrocíclicos como ligantes-ponte na construção de materiais eletrocataliticamente ativos baseados em CPs.

1.4 FTALOCIANINAS

As ftalocianinas metaladas (*metallophthalocyanine*, **MPc**), bem como as porfirinas e porfirazinas metaladas, são N4-macrociclos formados por quatro pirróis conectados por pontes metino ou azido e coordenados a um íon metálico central, resultando em estruturas fundamentais mostradas na **Figura 3**, cuja importância em sistemas biológicos, assim como suas propriedades catalíticas e possibilidades de aplicações tecnológicas, vêm atraindo muita atenção [54].

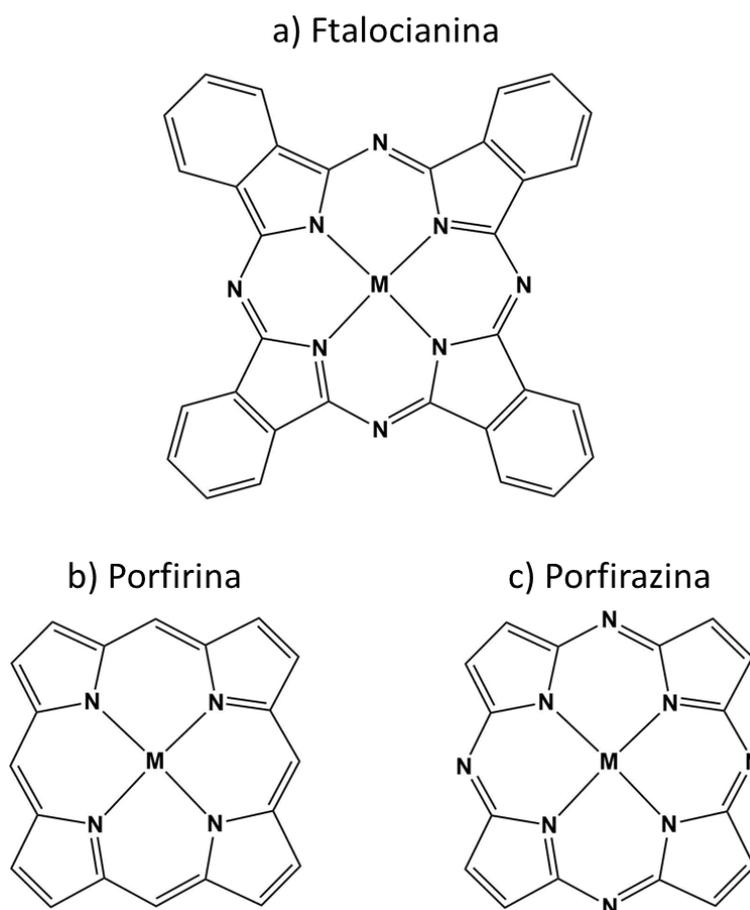


Figura 3: Estruturas fundamentais de: a) ftalocianinas, b) porfirinas e c) porfirazinas complexadas com íons metálicos.

O anel da ftalocianina por ser composto de um centro N4-macrocíclico, formado por átomos de carbono e de nitrogênio alternados, com anéis benzênicos periféricos compartilhando um lado dos anéis pirrólicos, forma um sistema planar aromático com 18 elétrons- π conjugados com uma cavidade central capaz de coordenar fortemente praticamente todos os íons metálicos pelos seus 4 átomos N-doadores. Estas características estruturais então resultam em diversas propriedades eletrônicas e ópticas interessantes, além de elevada estabilidade química, térmica e alta capacidade de absorver radiação eletromagnética ^[55].

As ftalocianinas são moléculas altamente versáteis, não somente pela capacidade de formarem complexos com mais de 70 íons metálicos, mas também pela possibilidade da incorporação de uma variedade de cadeias laterais nas posições R^n apresentada na **Figura 4**, permitindo o ajuste de propriedades como a solubilidade em diversos meios, interação com substratos, reatividade com outras moléculas, e incorporação de grupos coordenantes periféricos possibilitando a formação de polímeros covalentes orgânicos ou de coordenação [56].

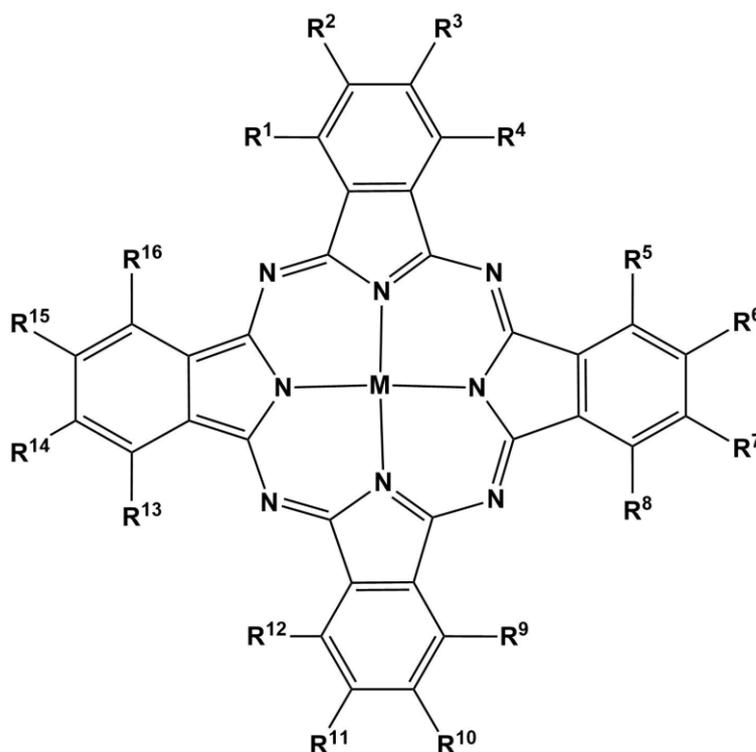


Figura 4: Representação da estrutura de uma ftalocianina genérica apresentando as 16 posições passíveis de modificação.

As primeiras aplicações de ftalocianinas foram na indústria de pigmentos devido a intensa e brilhante coloração das MPcs, que varia do azul ao verde, como consequência do sistema de 18 elétrons- π conjugados. Assim, em 1935 a CuPc foi

lançada no mercado, tornando-se um dos pigmentos mais importantes em vários setores [57, 58]. Desde então as ftalocianinas foram investigadas para as mais diversas aplicações, como a AlPc sulfonada para tratamento de tumores por terapia fotodinâmica [59], CoPc substituído com quatro tiofenos como material semicondutor [60], além de aplicações como material óptico [61, 62] e principalmente como catalisadores homogêneos e heterogêneos [63].

As ftalocianinas são muito interessantes em catálise heterogênea pois podem ser diretamente ancoradas em substratos de carbono ou também em outros substratos na forma de polímeros insolúveis, tal como o polímero orgânico 2D de FePc ou os MOFs formados pela coordenação de metais da primeira série de transição com octahidroxi-ftalocianina de cobre (PcCu-O₈-M), que foram utilizados como eletrodos modificados para a reação de redução de oxigênio [64-68].

As ftalocianinas também foram combinadas com diferentes materiais e explorados como catalisadores de OER. Abbaspour e Mirahmadi realizaram a imobilização de FePc e NiPc em nanotubos de carbono com base no empilhamento π - π e avaliaram a resposta do compósito para OER em meio ácido e alcalino [69]. E, seguindo a tendência de empregar ferro e níquel para esse tipo de reação, foi desenvolvido o polímero orgânico 2D formado por FePc e NiPc conjugadas (Fe_{0.5}Ni_{0.5}Pc-CP) o qual apresentou menor η_{10} para OER que polímeros gerados apenas com ftalocianina de ferro (FePc-CP) ou de níquel (NiPc-CP), ressaltando a superioridade de sistemas bimetálicos sobre os monometálicos [70].

Por fim, ressaltando a viabilidade do preparo de CPs baseados em ftalocianinas e a aplicação como eletrocatalisadores para OER, tem-se o exemplo do NiPc-MOF gerado pela reação de Ni²⁺ com octa-amino-ftalocianina de níquel, que foi capaz de

manter η de 270 mV constante por 50 horas numa densidade de corrente de 1,0 mA cm^{-2} [71].

2 OBJETIVOS

Neste trabalho temos por objetivo preparar compostos supramoleculares decorrentes da reação das octa-carboxi-ftalocianinas de ferro e de cobalto (FeOcPc e CoOcPc) com íons de metais de transição, visando possíveis efeitos sinérgicos que aumentem a atividade eletrocatalítica dos polímeros de coordenação resultantes para a reação de evolução de oxigênio.

Objetivos específicos

Sintetizar polímeros de coordenação por meio da reação de FeOcPc e CoOcPc com íons da primeira série de transição como Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

Caracterizar os materiais gerados por técnicas de espectroscopia infravermelho, espectroscopia UV-Vis, fluorescência de Raios-X, espalhamento de Raios-X em alto ângulo, espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura, BET e cinética de degradação térmica.

Incorporar os polímeros de coordenação em eletrodos de pasta de grafite e testar a atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de oxigênio em meio alcalino através de análises voltamétrica, visando a obtenção de informações de sobrepotencial e inclinação de Tafel, bem como verificar a estabilidade do catalisador durante longos períodos de cronopotenciometria.

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para melhor sumarizar os principais reagentes e demais compostos químicos utilizados na execução deste trabalho, foi elaborada a **Tabela 1** contendo informações de procedência, pureza e massa molar.

Tabela 1: Lista de todos os composto químicos utilizados no trabalho, junto com fórmulas moleculares, grau de pureza e procedência e massa molar.

Reagente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Procedência	Massa molar (g mol ⁻¹)
Hidróxido de sódio	NaOH	97,0	Synth	40,00
Hidróxido de potássio	KOH	85,0	Synth	56,11
Ácido Clorídrico	HCl	37	Synth	36,46
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	99,0	Synth	278,02
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	CoCl ₂ .6H ₂ O	98,0	Baker	237,90
Cloreto de níquel (II) Hexahidratado	NiCl ₂ .6H ₂ O	98,0	Synth	237,69
PIPES	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₆ S ₂	99	Sigma Aldrich	302,37
Hexano	C ₆ H ₈	98,0	Synth	86,18
Acetona	C ₃ H ₆ O	99,5	Synth	58,08
Cloreto de potássio	KCl	99,0	Synth	74,55
Hexacianoferrato(III) de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	99,0	Merck	329,25
Éter etílico	C ₄ H ₁₀ O	98,0	Synth	74,12

Água ultrapura com resistividade elétrica de 18,2 MΩ.cm, a 25°C, obtida num purificador Millipore Direct-Q® 5 UV, foi utilizada no preparo de soluções e processos de lavagem.

Para a confecção dos eletrodos de pasta de grafite, utilizou-se óleo mineral fornecido pelo Laboratório Tayuyna LTDA, e grafite em pó com granulometria <150 μm e pureza de 99,99% da Sigma Aldrich.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 *Obtenção das octa-carboxi-ftalocianinas*

Ambas as octa-carboxi-ftalocianinas foram obtidas pela hidrólise alcalina de um precursor de tetra-diimido-ftalocianina, com grupamentos imida pré-hidrolizados, fornecido pela Golden Technology Ltda.

A ftalocianina de ferro, fornecida em meio de ácido sulfúrico, foi lavada previamente diversas vezes por centrifugação com água para retirar o excesso de ácido, ferro não complexado e outros sub-produtos de síntese, antes da etapa de hidrólise. O processo de lavagem foi repetido até que o sobrenadante se apresentasse límpido e incolor.

A ftalocianina de cobalto foi disponibilizada em meio de óleo mineral, sendo necessária uma etapa de centrifugação para retirar o excesso de óleo, seguido da lavagem por filtração a vácuo com hexano alternado com acetona, até que ao final da passagem do solvente o material se apresentasse na forma de um pó seco. Então o sólido também foi lavado por centrifugação com água para remover os demais resíduos.

O procedimento de hidrólise para ambas as ftalocianinas foi efetuado da mesma forma, no qual aproximadamente 50 g do material a ser hidrolisado foram dispersados em 250 mL de solução aquosa de NaOH 4 mol L⁻¹, e então submetido à agitação vigorosa com barra magnética em um sistema de refluxo (100 °C) por 2 horas.

Após a mistura esfriar à temperatura ambiente, as octa-carboxi-ftalocianinas (FeOcPc e CoOcPc) formam precipitados com ácido clorídrico concentrado em pH entre 1 e 2. O material foi centrifugado e submetido a diversas etapas de lavagem com água e centrifugação até que o sobrenadante se mostrar límpido e incolor, para eliminar eventuais subprodutos da reação e íons metálicos liberados por possíveis ftalocianinas que sofreram decomposição durante o processo. As ftalocianinas foram lavadas mais três vezes com acetona e secas em estufa à 75 °C durante a noite.

Os materiais obtidos apresentaram aspecto de pequenos grãos de coloração verde (FeOcPc) e azul (CoOcPc) intensos, solúveis em meio aquoso alcalino, devido à desprotonação dos grupamentos ácido carboxílico periféricos. As massas molares teóricas calculadas foram de 920,44 g mol⁻¹ (FeOcPc) e 923,53 g mol⁻¹ (CoOcPc).

3.2.2 Síntese dos materiais $M_aOcPc-M_b$

Com base nas tendências prévias apresentadas na literatura de se utilizar ferro, cobalto e níquel como principais metais do período 3d promissores para catálise de OER [23], optou-se por utilizar íons destes três metais para a coordenação com os grupos carboxilatos periféricos das FeOcPc e CoOcPc e gerar os materiais do tipo $M_aOcPc-M_b$. Assim, foram preparados seis polímeros de coordenação com base nas possibilidades de combinação das duas ftalocianinas (FeOcPc e CoOcPc) com os três íons metálicos (Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺).

Para cada uma das sínteses destes compostos, soluções das ftalocianinas foram preparadas dissolvendo-se 200 mg de MOcPc ($\approx 0,2$ mmol) e 242 mg de tampão PIPES ($\approx 0,8$ mmol) em 40 mL de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação magnética vigorosa. Em seguida, o pH foi corrigido para 7 pela adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o valor de pH constantemente monitorado com um pHmetro Digimed DM-22.

Também foram preparadas soluções aquosas contendo aproximadamente 0,545 mmol do sal do íon metálico, correspondente a 2,5 vezes ao de ftalocianina em número de mol, ou seja foram utilizados 150 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 129,7 mg de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 129,5 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 10 mL de água.

As soluções contendo os íons metálicos foram adicionadas gota a gota à solução de MPc sob agitação vigorosa, sendo a mistura realizada logo após o preparo da solução do sal de metal de transição, com a intenção de evitar a formação de hidróxidos insolúveis decorrentes de sua hidrólise. Em todos os casos, imediatamente após a mistura das soluções foi observado a formação de um sólido de coloração escura.

A mistura foi mantida sob agitação e refluxo ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) por 3 horas e então resfriada à temperatura ambiente. O material sólido foi separado por centrifugação, lavado três vezes com água, seguido de acetona e seco em estufa à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a noite. Após a secagem os materiais foram obtidos na forma de grãos que foram macerados com um pistilo em almofariz de ágata e armazenados no dessecador para uso posterior. Os seis materiais obtidos foram denominados FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co, FeOcPc-Ni, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 *Espectroscopia eletrônica no UV-Vis*

Os espectros eletrônicos das ftalocianinas foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Hewlett Packard modelo 8453A, na faixa de 190 a 1100 nm.

Tomando como exemplo o procedimento de análise da FeOcPc, em uma cubeta de quartzo (caminho óptico de 1,0 cm) foram adicionados 2 mL da solução de KOH 0,01 mol L⁻¹ como solução de referência. Para a determinação da absorvidade molar, foram efetuadas seis adições de 20 µL de uma solução de ftalocianina 0,1 mmol L⁻¹ em solução de KOH 0,01 mol L⁻¹, sendo realizadas três medidas consecutivas de espectro UV-Vis após cada uma das adições.

As concentrações resultantes de cada adição foram calculadas levando em consideração a diluição provocada pelo volume de solução adicionado. O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação da absorvidade molar da CoOcPc.

3.3.2 *Análise Térmica*

As medidas de análise térmica foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG-60. As ftalocianinas de ferro e de cobalto foram submetidas a análises termogravimétricas sob atmosferas de ar sintético e N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900 °C.

Visando constatar a formação dos polímeros de coordenação, foram realizadas análises termogravimétricas utilizando-se amostras de 5 mg de FeOcPc puro e após reação de metalação periférica com Ni(II) gerando FeOcPc-Ni. Os ensaios termogravimétricos foram realizados sob atmosfera de N₂ (vazão de 50 mL min⁻¹) com

rampas de aquecimento de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 800 °C.

3.3.3 *Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)*

As análises por espectroscopia infravermelho foram realizadas em um equipamento Bruker Alpha com módulo de transmissão, programado para determinar a média de 24 espectros por análise e resolução de 4 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr grau espectroscópico (Sigma Aldrich) preparadas com as amostras de FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni.

3.3.4 *Espalhamento de raio-X em alto ângulo (WAXS)*

As medidas de espalhamento de raio-X WAXS foram efetuadas no IF-USP, em colaboração com a Prof^a. Dra. Márcia Fantini, em um equipamento Xenocs Xeuss 1.0, utilizando uma fonte de raios-X ($\lambda = 1,54189 \text{ \AA}$) GeniX com alvo de cobre (~8 keV) e detector Dectris Pilatus 100kn sendo as amostras analisadas na forma de sólido.

3.3.5 *Análise elementar por fluorescência de raio-X (EDX)*

As análises de EDX das amostras de FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni, foram obtidos à 25 °C em um equipamento Shimadzu EDX-720, equipado com tubo de Rh como fonte de raio-X, voltagem aplicada de 15-50 kV e detector de semicondutor de Si(Li) refrigerado a nitrogênio líquido. As amostras foram analisadas na forma de pó usando porta amostras com filme de Mylar®.

3.3.6 *Análise de área superficial por adsorção de N₂, BET*

A amostra para análise de área superficial por adsorção de nitrogênio foi preparada na forma de sólido e submetida a um pré-tratamento sob vácuo a 200 °C por 4 horas, antes da análise num equipamento Nova 1200e a 77 K (em N₂ líquido).

3.3.7 *Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS)*

Os espectros de fotoelétrons excitados por raio-X foram obtidos num equipamento ThermoFisher Scientific K-Alpha. As medidas foram realizadas em condições de ultra-alto vácuo ($\sim 6 \times 10^{-9}$ mBar), utilizando fonte de radiação monocromática de Al-K α (1486,68 eV), com feixe de 400 μ m de diâmetro, varredura em intervalos de 0,05 eV, e passagem constante de energia de 50 eV. As amostras foram analisadas na forma de pó pressionado sobre fita adesiva de carbono previamente posicionado no porta amostras de aço do equipamento.

3.3.8 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As imagens de MEV foram obtidas no IQUSP, num equipamento JEOL FEG-SEM JSM 7401F, na faixa de magnificação de até 20 mil vezes, usando amostras preparadas diretamente sobre substrato de latão, e aplicando-se voltagem de aceleração de 5.0 kV, no modo SEI.

3.3.9 *Estudos eletroquímicos*

Todos os estudos eletroquímicos deste trabalho foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30, utilizando um sistema convencional de três eletrodos constituído de um eletrodo de trabalho de pasta de grafite, um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ e um fio de platina como contra eletrodo.

3.3.9.1 Construção e teste dos eletrodos de pasta de grafite

Os eletrodos de pasta de grafite foram construídos utilizando-se uma pasta preparada com 90% de grafite em pó e 10% de óleo mineral (proporção em massa), misturados vigorosamente por 5 minutos utilizando almofariz e pistilo de ágata, enquanto algumas gotas de éter etílico foram adicionadas para promover dispersão mais homogênea do óleo no material.

A pasta foi deixada em repouso por mais 5 minutos para garantir a total evaporação do éter e transferida para a ponta de uma seringa de insulina com diâmetro do orifício de 2 mm. Uma haste de latão foi inserida no outro lado da seringa até tocar a pasta de grafite, servindo de contato elétrico. A ponta contendo a pasta de grafite foi apoiada contra uma placa de vidro limpa e plana, e a haste de latão pressionada por alguns segundos de modo a compactar a pasta. Em seguida foi realizado o movimento de polimento em “8” por 5 minutos sobre uma superfície de vidro, de modo a se obter um eletrodo do tipo disco com superfície plana e lisa. Uma foto do eletrodo montado é mostrada na **Figura 5** como exemplo.

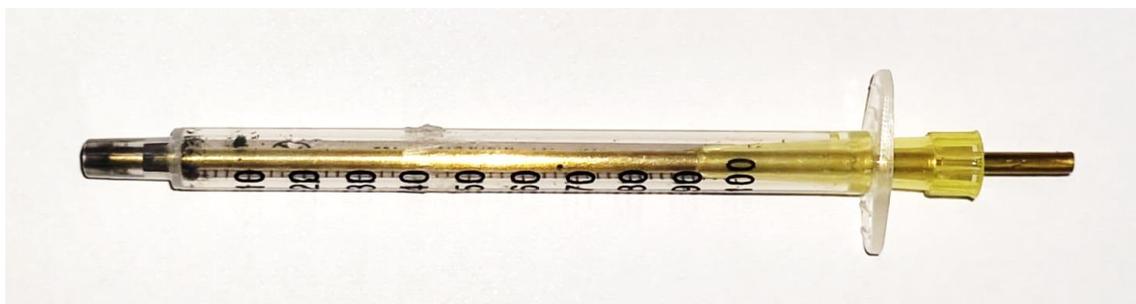


Figura 5: Fotografia de um eletrodo de pasta de grafite montado em seringa.

Visando verificar a reprodutibilidade do processo de construção, foram preparados oito eletrodos denominados GfE n^o, os quais foram separados em três grupos a fim de verificar a variabilidade dos parâmetros eletroquímicos:

Grupo controle: três eletrodos (GfE 1, 2 e 3) montados na mesma seringa (seringa A) e com uma pasta única (pasta A). Os detalhes dos eletrodos preparados especificando-se os tipos de seringas e pastas com suas respectivas composições são mostradas na **Tabela 2**.

Grupo experimental 1: os eletrodos foram montados mantendo-se a mesma pasta de grafite (pasta A) mas utilizando-se três seringas diferentes. Os eletrodos foram montados combinando-se o GfE 3 com a seringa A, e os GfE 4 e 5 com as seringas B e C, respectivamente.

Grupo experimental 2: os eletrodos foram montados utilizando-se apenas a seringa A utilizando-se três lotes diferentes de pasta. Deste modo, os eletrodos GfE 6, 7 e 8 foram preparados utilizando-se respectivamente as pastas B, C e D.

Tabela 2: Lista dos eletrodos testados, dispostos de acordo com seus respectivos grupos, seringa e pastas de grafite e composição de cada pasta.

Grupos	Eletrodo	Seringa	Pasta	Massa de grafite (mg)	Massa de óleo mineral (mg)
1	GfE1	A	A	172,7	19,2
	GfE 2				
	GfE 3				
2	GfE 4	B			
	GfE 5	C			
3	GfE 6	A	B	85,8	9,5
	GfE 7		C	34,4	3,8
	GfE 8		D	70,5	7,8

Previamente às medidas, cada eletrodo de pasta de grafite foi condicionado realizando-se 10 ciclos voltamétricos sucessivos na faixa de -1,0 a 1,5 V, a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o condicionamento, os eletrodos foram avaliados por voltametria cíclica em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 mmol L^{-1} , em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Os voltamogramas foram registrados de 0,6 a -0,2 V, com velocidades de varredura de 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200 e 300 mV s^{-1} .

3.3.9.2 Avaliação da atividade para OER

Para os estudos electrocatalíticos, foram montados oito eletrodos de pasta de grafite com os compostos FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Fe, FeOcPc-Co,

CoOcPc-Co FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni, além de um nono eletrodo que serviu como branco (controle).

Os eletrodos foram preparados utilizando-se 600 mg de uma pasta de grafite com óleo mineral nas condições descritas anteriormente, denominada de “pasta mãe”. Então, alíquotas de 57 mg da pasta mãe foram misturadas com 3 mg das MPcs ou dos polímeros de coordenação do tipo $M_1OcPc-M_2$, gerando oito misturas contendo 5% deste material ativo, ao final de um processo de homogeneização com pistilo em almofariz de ágata por 5 minutos. A montagem dos oito tipos de eletrodos contendo as amostras, mais o eletrodo branco (com pasta pura), foram realizadas seguindo o protocolo apresentado na seção 3.3.9.1, utilizando-se nove seringas diferentes recém retiradas da embalagem.

A atividade electrocatalítica dos materiais gerados foi avaliada por LSV em solução de KOH saturada com $N_{2(g)}$. Devido à natureza higroscópica do KOH e sua reatividade com CO_2 , a solução de hidróxido de potássio preparada foi titulada com H_2SO_4 utilizando como indicadores inicialmente fenolftaleína e em seguida alaranjado de metila, visando a identificação da concentração real de KOH e K_2CO_3 conforme especificado na literatura [72]. Deste modo obteve-se que a concentração real da solução de KOH foi igual a $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 13,9) com concentração de CO_3^{2-} desprezível, pois apenas uma gota do titulante foi suficiente para provocar a viragem utilizando-se alaranjado de metila como indicador.

Para cada eletrodo foram registrados cinco voltamogramas de -0,20 a 1,7 V (vs. Ag/AgCl|KCl 3 mol L^{-1}) com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} sob agitação com barra magnética a 900 rpm, para minimizar oscilações hidrodinâmicas e auxiliar na dissipação de bolhas de $O_{2(g)}$ formadas na superfície do eletrodo.

Todos os dados de corrente obtidos nas voltametrias dos eletrodos de $M_aO_cPc-M_b$ foram convertidos para densidade de corrente (j) considerando-se a área eletroativa média do eletrodo de pasta de grafite puro que será discutida na seção 4.3.1, e o potencial ajustado considerando-se como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) por meio da **Equação 1**.

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

onde, E_{RHE} é o potencial convertido para referência em RHE; $E_{Ag/AgCl}$ é o potencial aplicado no experimento tendo o eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ como eletrodo de referência; $E^0_{Ag/AgCl}$ o potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ a 25 °C (0,197 V); e o pH da solução de KOH (13,8).

3.3.9.3 Teste de estabilidade

Após a avaliação da atividade eletrocatalítica, o eletrodo contendo o composto que apresentou o menor η_{10} foi submetido a um teste de estabilidade através da técnica de cronopotenciometria por 15 horas a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², mantendo-se agitação constante de 900 rpm.

3.3.9.4 Espectro de impedância eletroquímica

O espectro de impedância eletroquímica foi registrado no potencial de 0,5 V, com $\Delta E = 10$ mV, na faixa de frequências de 100 kHz a 60 Hz, em solução de KOH 1 mol L⁻¹ saturada com N₂ sem agitação, sob atmosfera de ar, utilizando o eletrodo de trabalho modificado contendo o material que apresentou melhor atividade eletrocatalítica antes e após o teste de estabilidade. As medidas foram realizadas em gaiola de Faraday aterrada pelo potenciostato, mantendo-se os demais parâmetros dos itens anteriores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a facilitar a compreensão deste trabalho, optou-se por uma estratégia de apresentação iniciando com a discussão dos resultados de caracterização das octa-carboxi-ftalocianinas, seguido dos resultados de caracterização dos materiais do tipo polímeros de coordenação resultantes da metalação periférica, os estudos eletroquímicos e testes de atividade catalítica e, por fim apresentando as caracterizações mais específicas, com foco no material que apresentou os melhores resultados para eletrocatalise de OER.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS OCTA-CARBOXI-FTALOCIANINAS

4.1.1 *Espectroscopia eletrônica no UV-Vis das MOcPcs*

As ftalocianinas foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica na região UV-Vis, sendo também calculada a absorvidade molar (ϵ) no comprimento de onda das principais bandas de absorção, como mostrado na **Figura 6**.

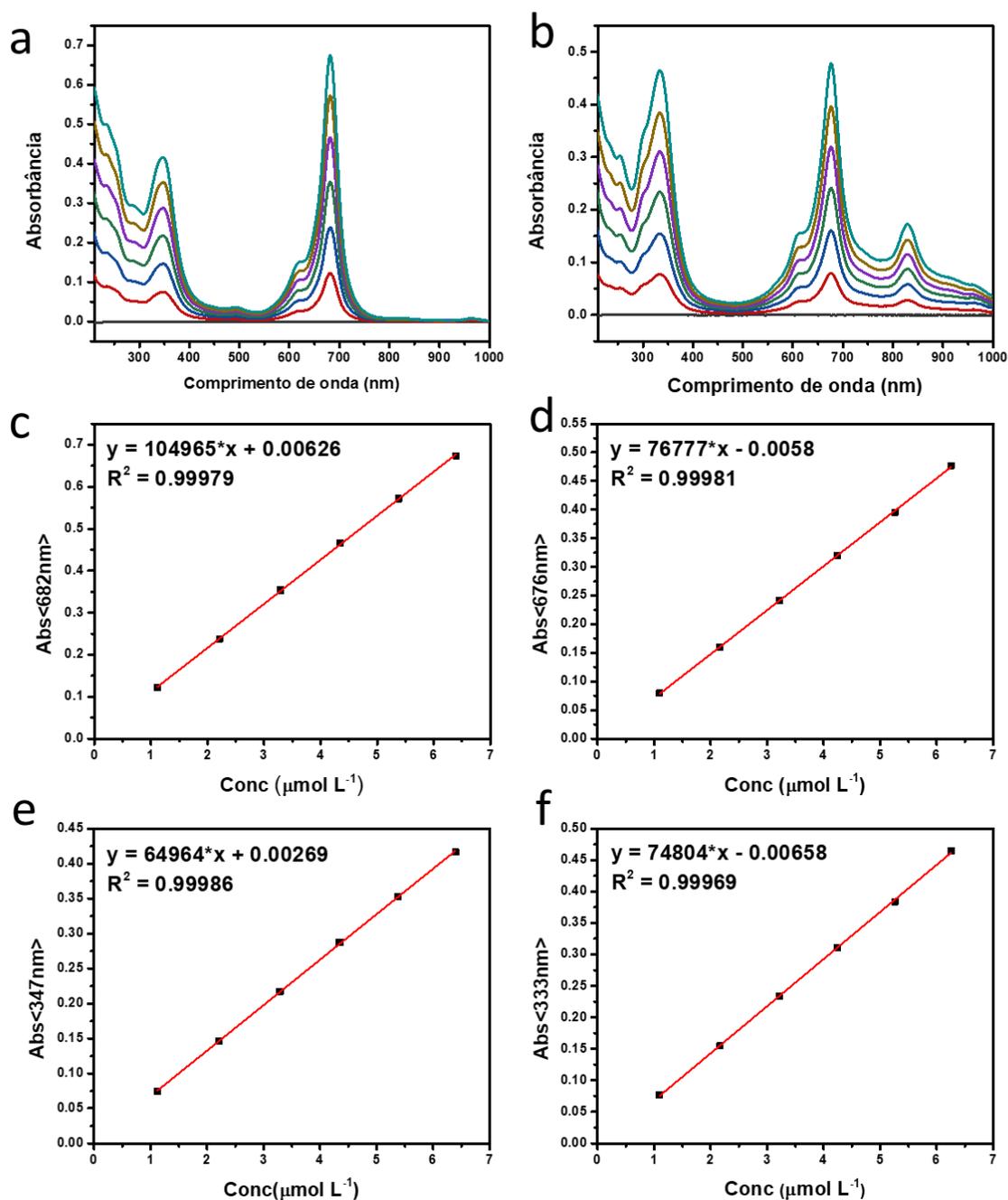


Figura 6: Espectros eletrônicos das FeOcPc (a) e CoOcPc (b) em solução de KOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em função da concentração, e correspondentes gráficos de absorbância em função da concentração das FeOcPc e CoOcPc nos comprimentos de onda correspondentes a banda-Q (c-d) e banda-B (Soret, e-f).

Nos espectros eletrônicos apresentados nas **Figuras 6a,b**, observa-se que ambas as ftalocianinas apresentam duas bandas de grande intensidade, características destas espécies químicas. A banda mais intensa, que ocorre em 682 nm no FeOcPc e 676 nm no CoOcPc, é denominada de banda-Q, sendo atribuída à

transição $1a_{1u}(\pi) \rightarrow 1e_g(\pi^*)$. Já a segunda banda que ocorre em 347 e 333 nm no FeOcPc e no CoOcPC respectivamente, é conhecida como banda-B ou Soret, sendo atribuída à transição $1a_{2u}(\pi) \rightarrow 1e_g(\pi^*)$. A banda-Q é acompanhada por outra banda de menor intensidade em 615 nm, vibrônica, cuja intensidade pode aumentar em decorrência da agregação das ftalocianinas por interação do tipo empilhamento π [73-77].

Assim, como esperado, ambas as bandas Q e B apresentaram coeficientes de absorvidade molar (ϵ) elevados, iguais a 104 965 e 64 964 L mol⁻¹ cm⁻¹ para FeOcPc (**Fig. 6c,e**) e 76 777 e 74 804 L mol⁻¹ cm⁻¹ para CoOcPc (**Fig. 6d,f**), nos comprimentos de onda correspondentes aos máximos daquelas bandas de absorção. Estes valores extremamente altos de absorvidade molar das ftalocianinas, da ordem de 10⁵, decorrentes de transições π - π^* permitidas, são consistentes com os reportados na literatura [78, 79] e são responsáveis por suas colorações intensas.

Por fim também é notável o fato do ϵ da banda-Q da CoOcPc ser menor que da FeOcPc e apresentar uma outra banda em 830 nm. Todavia, esta não corresponde a nenhuma banda característica de ftalocianinas monoméricas, indicando a possível presença de uma impureza residual na CoOcPc proveniente da hidrólise ou da presença de aglomerados.

No entanto, há exemplos na literatura de espectros de ftalocianinas com banda adicional na região de 700 nm, atribuída ao fenômeno de *red shift* da banda-Q decorrente de polimerização pelos grupos funcionais laterais [80]. Apesar da banda decorrente de *red shift* descrita estar em uma região um pouco distante da referida banda (830 nm), sugere que pode ter ocorrido algum fenômeno semelhante, pois apenas a região da banda-Q sofreu grandes alterações devido ao surgimento da

banda em 830 nm, enquanto a região da banda-B se manteve similar para ambas as ftalocianinas.

4.1.2 TGA das MOcPc

O perfil de degradação térmica das ftalocianinas foi estudado pela técnica de análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético (oxidante) e de nitrogênio (inerte), e os resultados são apresentados na **Figura 7**.

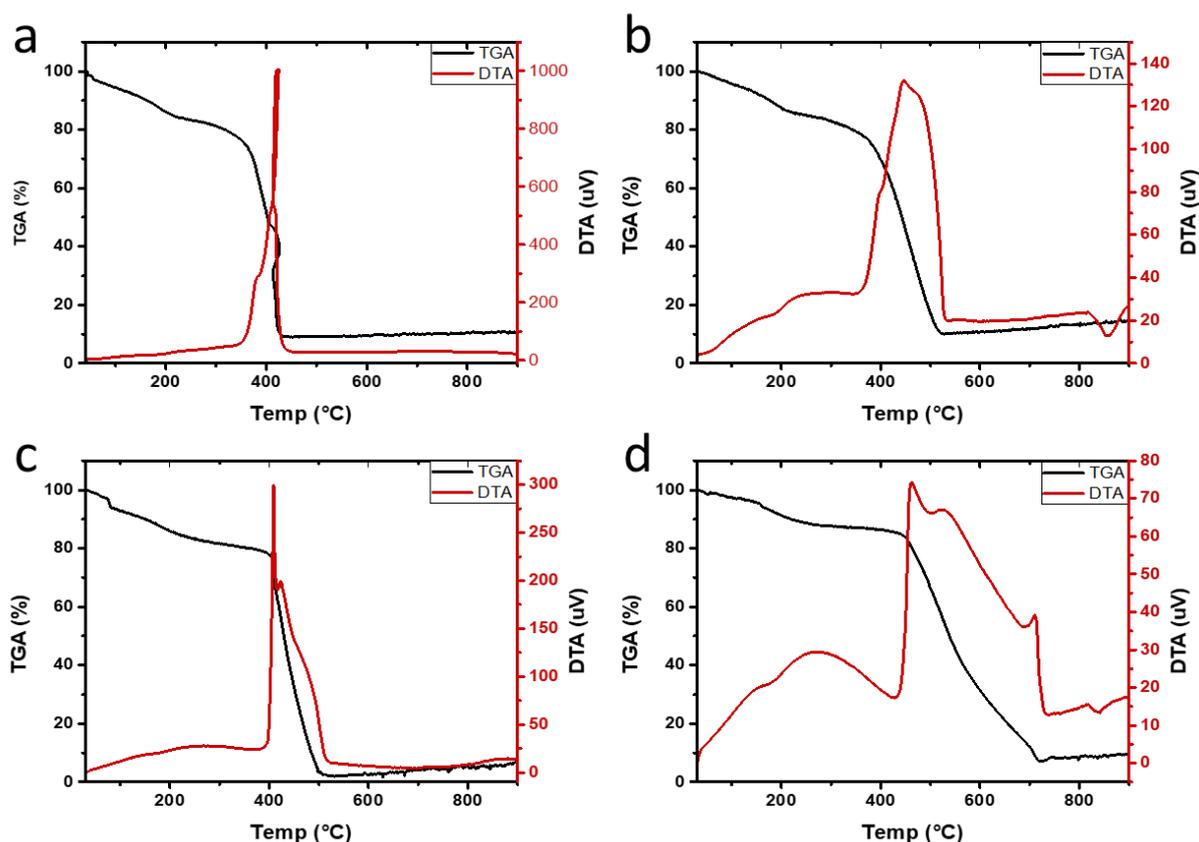


Figura 7. Curvas de análise termogravimétrica da FeOcPc em atmosfera de ar sintético (a) e de N₂ (b), e da CoOcPc em atmosfera de ar sintético (c) e de N₂ (d).

Observa-se em todos os casos uma perda de massa até aproximadamente 200 °C, que pode ser atribuído a eliminação da água que estava interagindo principalmente com os oito grupos ácido carboxílicos e os sítios axiais das ftalocianinas. Esta é seguida da decomposição das metaloftalocianinas na faixa de

400 a 700 °C quando ocorre uma perda de massa de 60 a 80%. Porém, essa reação de decomposição ocorreu muito mais rapidamente em ar (**Fig. 7a,c**) onde o gás oxigênio promove reações de combustão do material em contraste com o processo em atmosfera inerte (**Fig. 7b,d**) onde tal reação não é possível. Isto indica a eliminação do componente orgânico das ftalocianinas na forma de CO₂, NO_x e vapor de água, restando no final do processo 10 e 6% das massas iniciais da FeOcPc e da CoOcPc respectivamente, provavelmente na forma dos óxidos metálicos correspondentes. A reação de oxidação também é marcada por um pico alto e estreito na DTA, indicando alta densidade de energia liberada em curto período de tempo, consistente com uma reação de combustão. No caso da FeOcPc essa oxidação ocorreu de forma ainda mais intensa, de modo que por um momento a temperatura do sistema se elevou além da rampa de aquecimento, gerando uma distorção na curva de TGA. Este fato pode ser notado também pelo pico na curva DTA, que atingiu o limite da escala do equipamento devido ao grande fluxo de calor associado aquele processo.

Já no caso das medidas realizadas em atmosfera inerte (**Fig. 7b,d**) a degradação dos materiais ocorreu de forma mais gradativa com a liberação de energia de forma mais lenta, sendo que o processo de degradação da CoOcPC foi ainda mais lento que o da FeOcPc. Mesmo neste caso é observado grande perda de massa, sendo possível afirmar que os grupos carboxilato formaram principalmente CO₂ e, que a degradação das ftalocianinas resultaram em compostos voláteis. Apesar da grande perda de massa que também ocorreu nesta condição experimental, a massa residual final foi de 15 e 9% respectivamente para FeOcPc e CoOcPc a temperatura de 900 °C, ou seja, uma massa residual significativamente maior que em atmosfera de ar sintético, sugerindo a formação de material carbonáceo.

Além disso, nas medidas em N₂, é possível notar que logo após o evento de eliminação de água, em ambos os casos, há considerável liberação de energia sem variação de massa correspondente, indicando um possível processo de reorganização das ligações química, associado ao processo de descarboxilação e formação de anidridos, seguido de processos de polimerização característicos de ftalocianinas carboxi-substituídas [81].

Com base nesses dados de análise térmica, também pode-se presumir a possibilidade do preparo de produtos com estruturas poliméricas e outras estruturas grafíticas de carbono dopadas com metais de transição por meio da pirólise controlada até 600 °C.

4.1.3 FT-IR das MOcPc

A espectroscopia infravermelho é uma das principais técnicas de caracterização de ftalocianinas, devido ao fato destes complexos macrocíclicos apresentarem bandas de absorção características associadas aos diferentes ligações e funções químicas, principalmente relacionadas às ligações entre hidrogênio, carbono e nitrogênio, além do oxigênio presente nas ftalocianinas carboxiladas. Com isto em mente, foram registrados os espectros de FT-IR das amostras de FeOcPc e CoOcPc apresentados na **Figura 8**. Como esperado, os espectros de ambas MOcPcs apresentam perfis muito semelhantes, com bandas características desta classe de compostos.

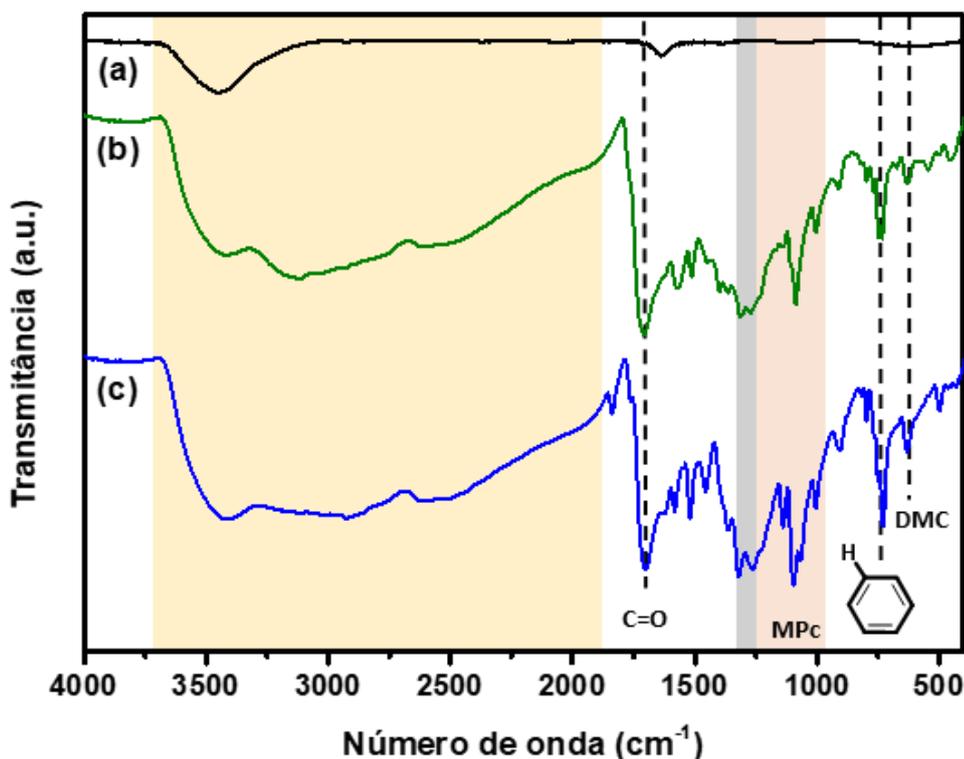


Figura 8: Espectros FT-IR de pastilha de KBr puro (a) e contendo amostras de FeOcPc (b) e CoOcPc (c).

A princípio nota-se que na região do espectro entre 3700 e 2000 cm^{-1} , aparecem bandas bastante alargadas características do estiramento da ligação O-H, que podem ser atribuídas aos grupos ácido carboxílico e moléculas de água eventualmente presentes. Destaca-se também a banda de grande intensidade em 1704 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação C=O de carboxilatos diretamente ligados a anéis aromáticos, sendo uma característica importante de carboxi-ftalocianinas. Complementando, há duas bandas próxima em 1317 e 1270 cm^{-1} , relativas ao estiramento da ligação simples C-O [74, 82, 83].

Considerando-se a estrutura geral de ftalocianinas também são esperadas bandas entre 3100 e 2800 cm^{-1} associadas a vibrações simétricas e assimétricas de C-H, que no entanto foram ocultadas pelo alargamento da banda de estiramento da

ligação O-H. No entanto, alguns aspectos comuns em ftalocianinas continuam presentes, como a banda fraca em 627 cm^{-1} decorrente da deformação do anel macrocíclico (DMC). Também são observadas bandas relativas a vibração C-H fora do plano de anéis aromáticos, com destaque para duas bandas muito próximas na região de 750 cm^{-1} [84].

Por fim, tem-se as bandas relativas ao estiramento das ligações C-N característica de pirrol e isoindol entre 1300 e 1000 cm^{-1} , de modo que apesar da região mais próxima à 1300 cm^{-1} ser mascarada pelas bandas de estiramento C-O, ainda é notável um grupo de bandas que se encontram em número de onda um pouco menores. Por exemplo, pode-se destacar a banda em 1088 cm^{-1} , que pode ser associado às ftalocianinas metaladas, dado as alterações que o metal coordenado ao nitrogênio gera nos modos de estiramento C-N.

4.2 Caracterização dos $M_a\text{OcPc}-M_b$

4.2.1 *Termoanálise de $M_a\text{OcPc}-M_b$*

Como uma das formas de constatar se houve formação de ligações coordenadas entre os precursores $M_a\text{OcPc}$ e os íons de metais de transição formando produtos do tipo $M_a\text{OcPc}-M_b$, foram realizadas análises comparativas utilizando-se amostras de FeOcPc e de FeOcPc-Ni . Estes foram utilizados como representantes dos grupos de precursores e de produtos para realizar análises de termogravimetria com rampas de aquecimento (β) de 1; 2,5; 5; 10 e $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, cujos resultados estão apresentados na **Figura 9**. Os termogramas resultantes foram utilizados de modo a se obter informações sobre a cinética de degradação térmica e determinação das energias de ativação dos processos pelo modelo de Ozawa-Flynn-Wall [85].

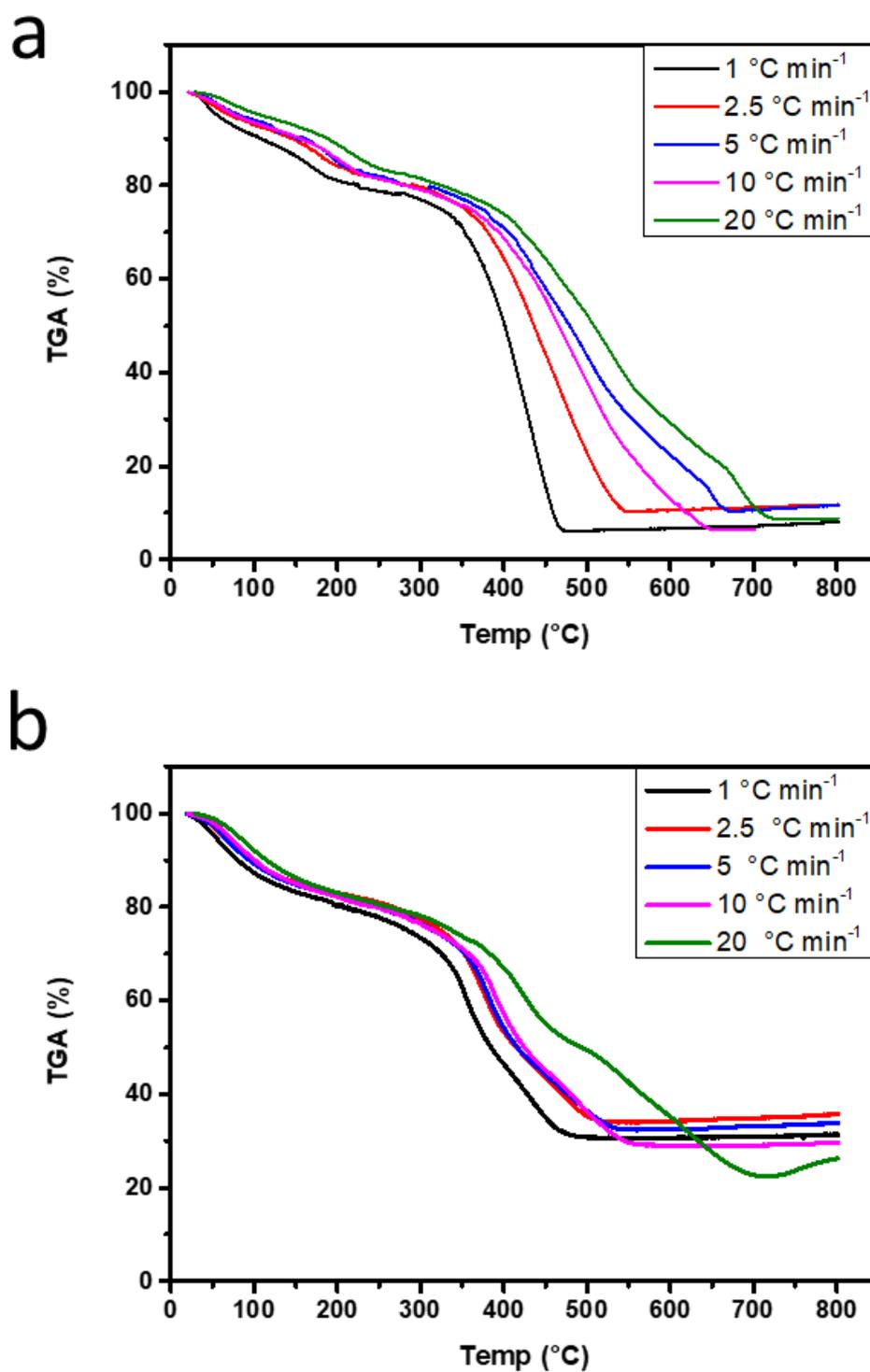


Figura 9: Curvas de análise térmica de FeOcPc (a) e FeOcPc-Ni (b) sob rampas de aquecimento de 1; 2,5; 5; 10 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂.

Comparando-se os conjuntos de termogramas mostrados na **Figura 9** pode-se observar que há uma menor separação das curvas a diferentes velocidades de aquecimento para as amostras de FeOcPc-Ni (**Fig. 9b**) em comparação a FeOcPc (**Fig. 9a**). Além disso, a baixas temperaturas de até 300 °C, a FeOcPc apresenta dois eventos de perda de massa, enquanto seu produto de reação com Ni²⁺ resulta em um evento, o que pode indicar uma diferença na forma como ocorre a interação com moléculas de água, sobretudo devido a alterações na vizinhança dos grupos ácido carboxílico.

Utilizando-se os dados das termogravimetrias, foram separadas regiões com taxas de perdas de massa (α) partindo de 5% e com acréscimos de 10% até o platô de estabilidade. Para cada valor de α , foram construídas curvas em função do logaritmo natural das velocidades de aquecimento ($\ln\beta$) no eixo das abcissas e $1/T$ nas ordenadas, onde T é a temperatura em Kelvin. As curvas resultantes para FeOcPc e FeOcPc-Ni são apresentadas na **Figura 10**.

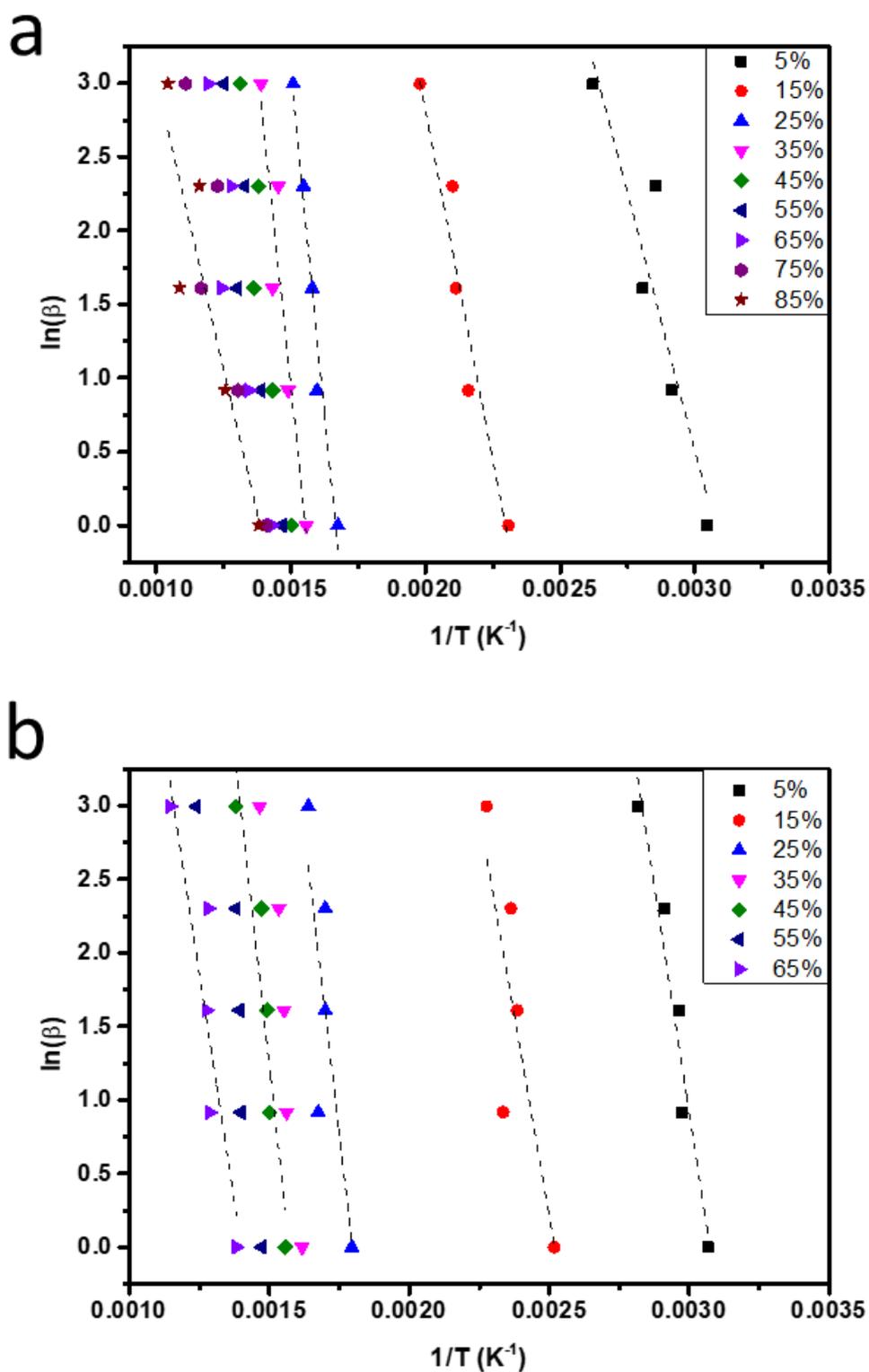


Figura 10: Curvas de $\ln\beta$ vs $1/T$ obtidas em diversas taxas de conversão com: a) FeOcPc e b) FeOcPc-Ni. Retas para algumas taxas de conversão selecionadas foram indicadas como linhas tracejadas.

A partir dos valores de coeficiente angular das curvas foi possível calcular a energia de ativação nos diversos estágios de conversão utilizando-se a **Equação 2**,

$$m = -1,052 \times E_a \div R, \quad \text{Eq. 2}$$

na qual m representa o coeficiente angular de $\ln(\beta)$ vs $1/T$, E_a (J mol^{-1}) é a energia de ativação e R a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Então os valores obtidos para energia de ativação nas diversas taxas de conversão foram utilizados para construir o gráfico mostrado na **Figura 11** comparando o comportamento da FeOcPc e FeOcPc-Ni.

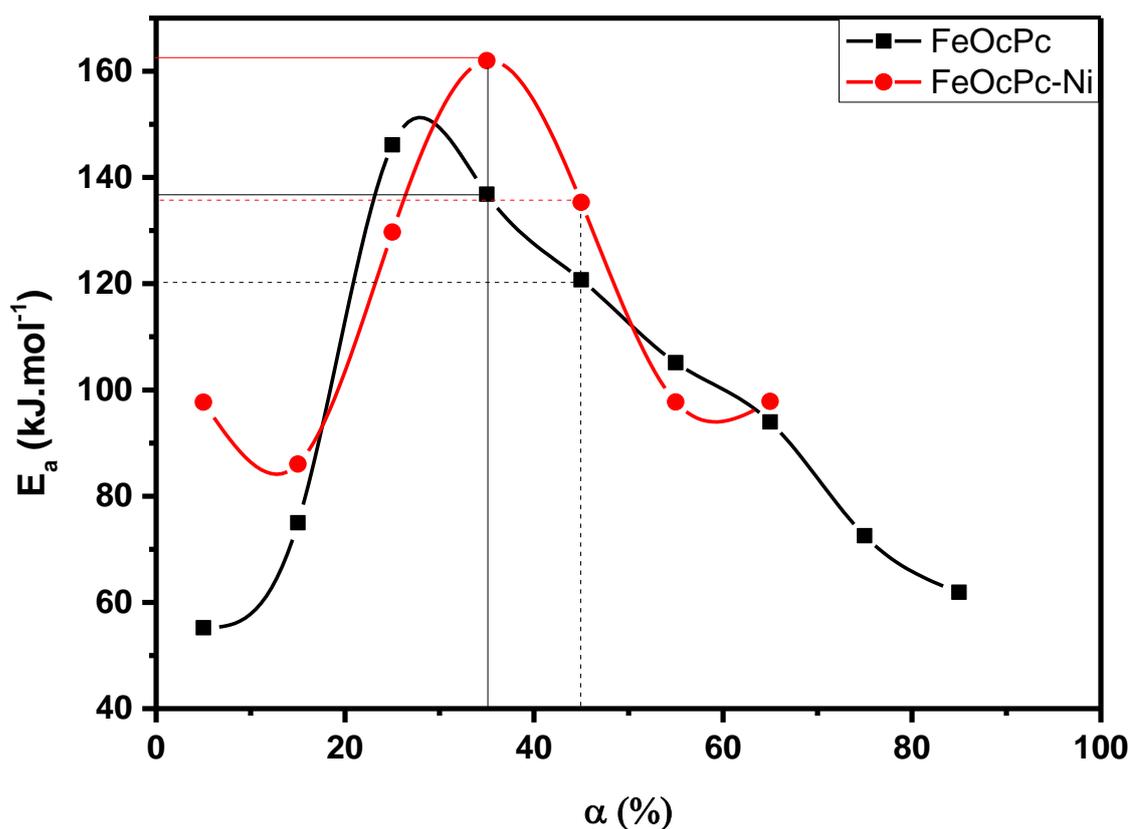


Figura 11: Gráfico comparativo de energia de ativação de processos de decomposição térmica da FeOcPc e FeOcPc-Ni em várias velocidades de conversão.

O principal resultado do tratamento dos dados termogravimétrico pode ser encontrado na região de α igual a 35 e 45%, onde ocorrem os principais eventos de degradação térmica das ftalocianinas, bem como a reação de descarboxilação. Nestas regiões, FeOcPc necessitou de respectivamente 136,8 e 120,7 kJ mol⁻¹ para as conversões de 35 e 45%, enquanto FeOcPc-Ni apresentou valores significativamente superiores, de 162,0 e 135,3 kJ mol⁻¹. Estes aumentos de aproximadamente 26 e 15 kJ mol⁻¹ nas energias de conversão durante a reação de descarboxilação das ftalocianinas são um forte indicativo de que houve interações com os grupos carboxilatos que levaram a sua estabilização, tal qual seria esperado pela formação de ligações coordenadas com os íons Ni²⁺.

4.2.2 FT-IR de $M_aOcPc-M_b$

Tendo-se em vista verificar o tipo de interação que os íons de metais de transição tiveram com as MOcPc, foram realizados espectros de infravermelho de todos os seis materiais preparados (FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co, FeOcPc-Ni, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni), os quais foram comparados com os espectros dos respectivos precursores, tal qual exemplificado na **Figura 12**.

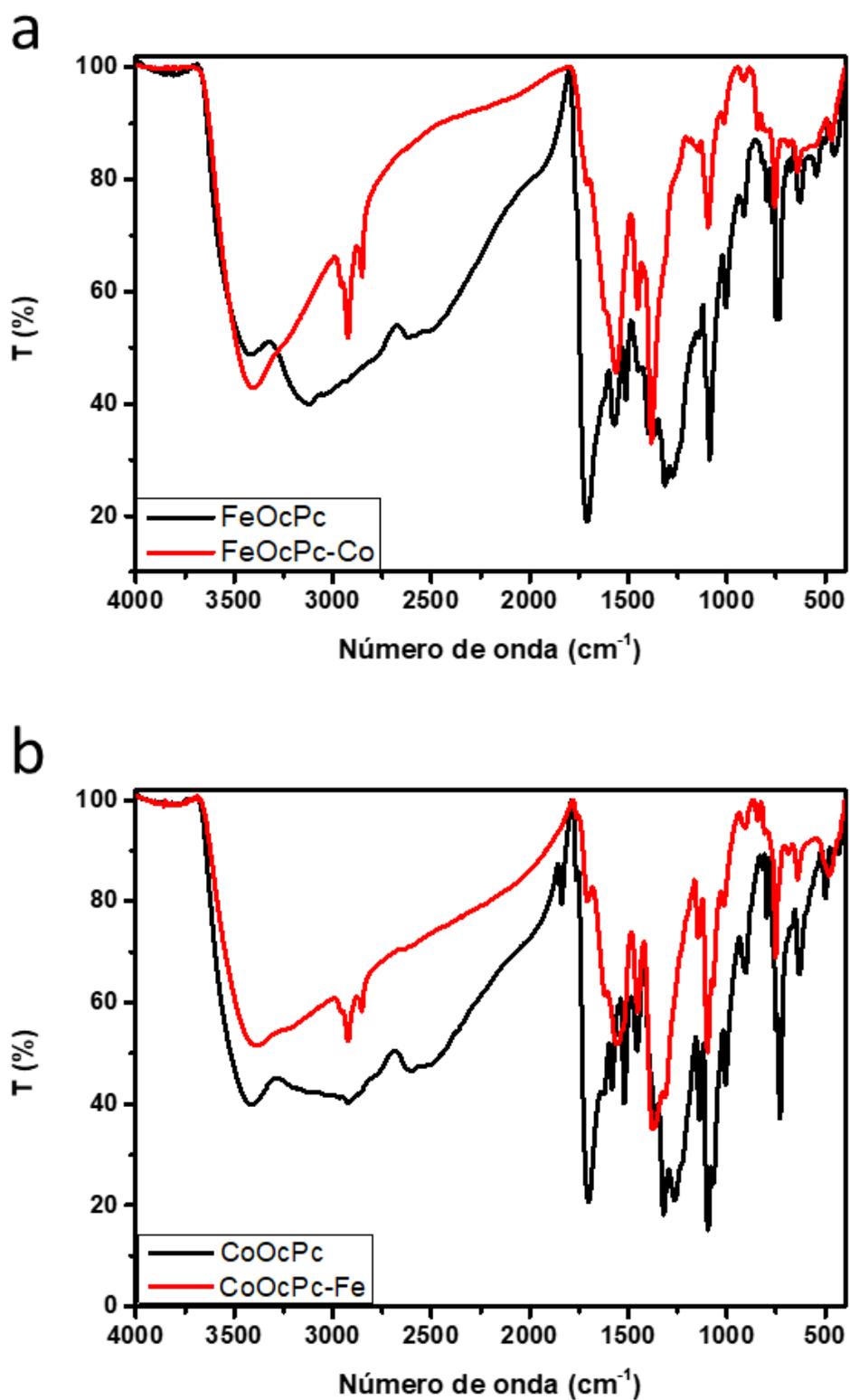


Figura 12: Espectros FT-IR comparativo de: a) FeOcPc e FeOcPc-Co, e b) CoOcPc e CoOcPc-Fe, na faixa de 450 a 4000 cm⁻¹.

Foram tomados como exemplos os espectros de FT-IR de FeOcPc-Co e CoOcPc-Fe sobrepostos aos espectros de seus respectivos precursores, de modo a possibilitar uma comparação direta. Deste modo é notável as alterações na forma e posição de algumas bandas bem características, como a diminuição da largura da banda entre 3700 e 2000 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H, devido a desprotonação de grupos de ácido carboxílico, reduzindo consideravelmente a formação das ligações de hidrogênio que geram o alargamento daquela banda.

Como consequência da desprotonação e estreitamento da banda de estiramento O-H, tornou-se então possível a observação das bandas características de estiramentos assimétricos C-H em 2921 e 2854 cm^{-1} . Porém as alterações mais importantes se encontram na região do espectro inferior a 1900 cm^{-1} na qual é possível observar as alterações nos modos vibracionais dos grupos carboxilatos após serem coordenados com os íons de metais de transição. Deste modo foram construídas as **Figuras 13 e 14** contendo os espectros de infravermelho respectivamente da FeOcPc e CoOcPc bem como dos respectivos polímeros de coordenação obtidos pela coordenação de Fe(III), Co(II) e Ni(II).

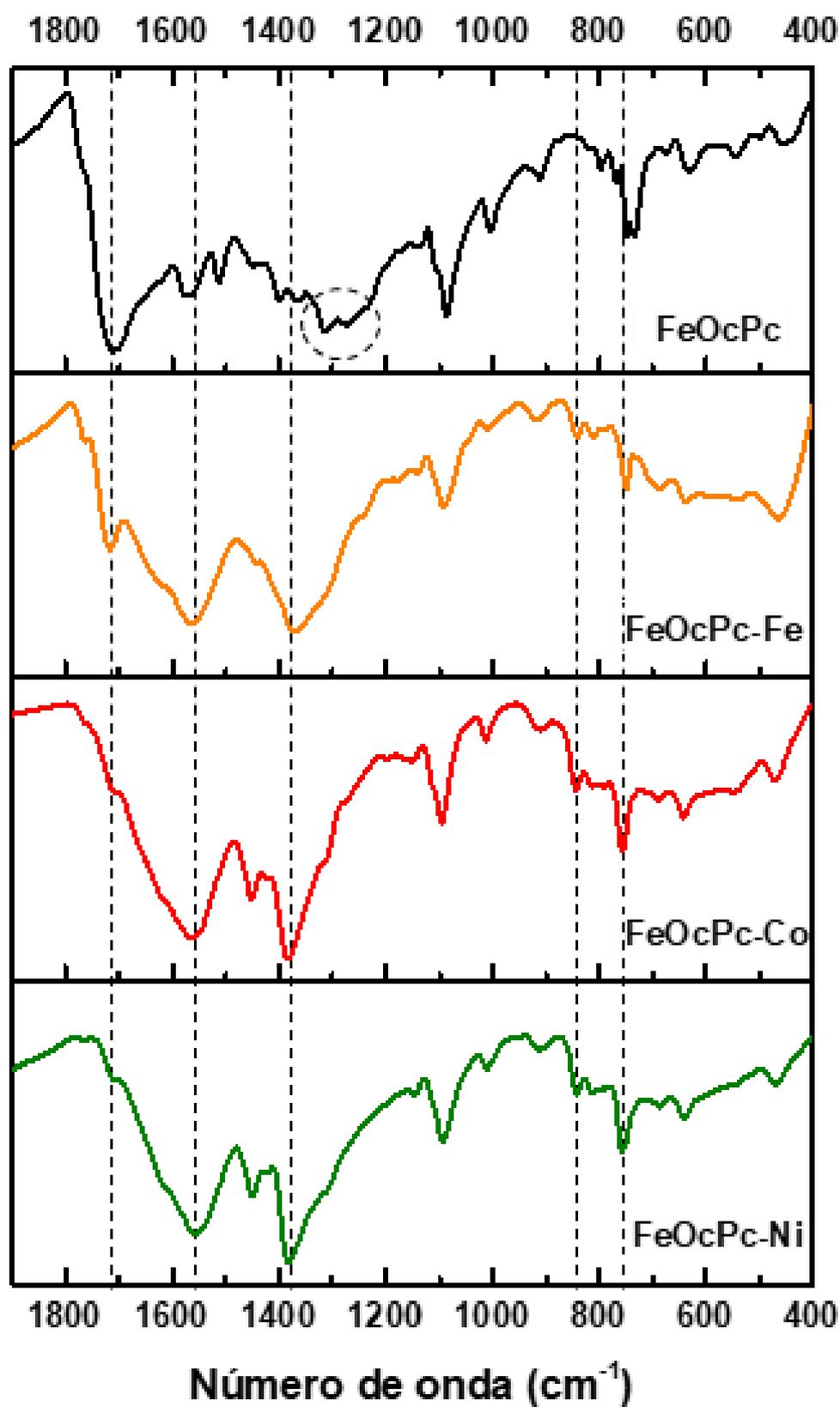


Figura 13: Espectros FT-IR comparativo de FeOcPc, FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni.

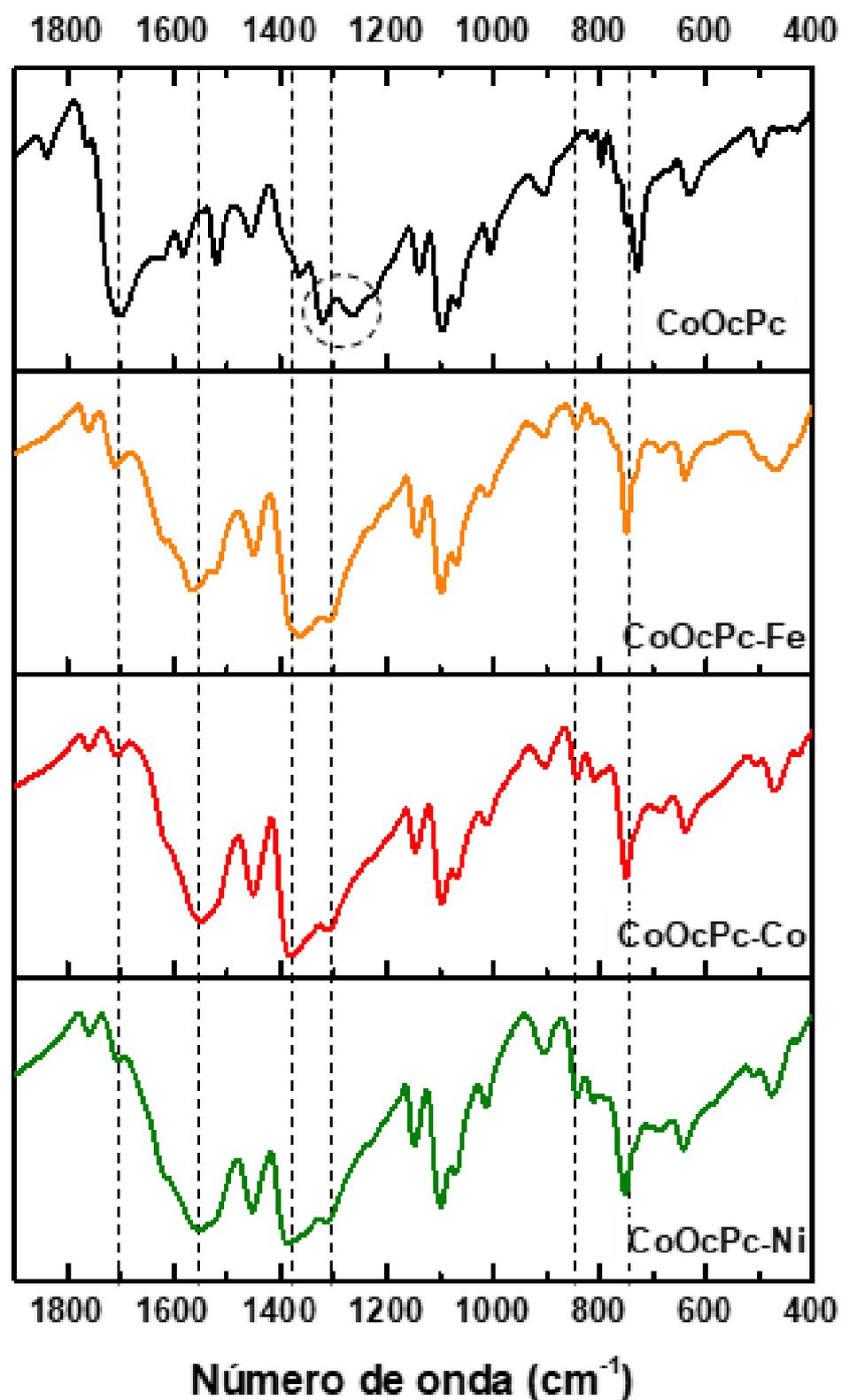


Figura 14: Espectros FT-IR comparativo de CoOcPc, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni.

Os espectros dos FeOcPc-M_b e CoOcPc-M_b muito semelhantes dentro de seus respectivos grupos, indicando que a reação de metalização periférica levando a formação de polímeros de coordenação ocorre com diferentes íons de metais da primeira série de transição. Além disso, com base na comparação dos espectros infravermelhos mostrados nas **Figuras 13 e 14** observa-se, de modo geral, a ocorrência de alterações espectrais similares nos M_aOcPc-M_b em relação aos seus respectivos precursores (FeOcPc e CoOcPc).

Considerando-se a estrutura molecular das MOcPcs, fica claro que o principal sítio de coordenação dos íons metálicos de transição são os grupos carboxilatos periféricos, por conseguinte sendo os seus modos vibracionais os mais afetados pela coordenação. De fato, em ambas as séries, têm-se um deslocamento da banda de estiramento da ligação C=O para uma região de menor número de onda. FeOcPc e CoOcPc apresentavam suas bandas em 1709 e 1701 cm⁻¹ respectivamente, que foi deslocado para 1562±5 cm⁻¹ nos FeOcPc-M_b e para 1554±13 cm⁻¹ nos CoOcPc-M_b. Esta redução no número de onda pode ser associada a coordenação de um íon metálico ao grupo carboxilato com duas ligações C \cdots O equivalentes, cuja deslocalização eletrônica e simetria são perdidas quando ocorre ligação do íon metálico a um dos átomos de oxigênio, substituindo o hidrogênio por um elemento que atrai mais densidade eletrônica para si, provavelmente devido a formação de interações mais covalentes, assim levando a diminuição da frequência do modo de estiramento C=O.

É importante notar também que as bandas próximas a 1700 cm⁻¹ não desapareceu completamente, ainda sendo possível notá-las como um ombro no FeOcPc-Co e no FeOcPc-Ni, e como uma banda fraca no FeOcPc-Fe e nos CoOcPc-M_b, indicando que nem todos os grupos carboxilatos presentes nos materiais finais

foram metalados. Isso já seria esperado dado a provável estrutura amorfa e impedimento estérico, fazendo com que nem todos os carboxilatos possam se ligar aos íons de metal de transição.

Considerando-se as bandas referentes ao estiramento da ligação C-O, as duas bandas de intensidade semelhante em 1313 e 1273 cm^{-1} do FeOcPc foram transformadas em uma única banda mais intensa em $1380 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ com um ombro próximo a 1312 cm^{-1} . E no caso do CoOcPc, as duas bandas em 1319 e 1263 cm^{-1} foram substituídas por uma banda em $1375 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ e outra um pouco menos intensa em $1311 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Neste caso nota-se o aumento da frequência vibracional indicando o aumento da constante de força da ligação C-O, em decorrência da coordenação do íon metálico, formando assim uma estrutura do tipo C-O-M.

Outra forma recorrente de se analisar espectros de infravermelho de complexos formados por carboxilatos consiste em considerar que após a desprotonação, as bandas antes associadas as vibrações de C=O e C-O são substituídas por bandas decorrentes dos modos vibracionais assimétrico e simétrico do grupo COO^- (ν_{asCOO^-} e ν_{simCOO^-}). Desta forma, pela diferença de energia entre esses modos vibracionais, $\Delta\nu = (\nu_{\text{asCOO}^-} - \nu_{\text{simCOO}^-})$, pode-se determinar como os grupos carboxilatos se ligam aos íons metálicos no polímero de coordenação.

Neste sentido, três possibilidades principais são apresentadas, como ilustrado na **Figura 15**: (I) quando $\Delta\nu$ do complexo ($\Delta\nu_{\text{complexo}}$) for maior que $\Delta\nu$ apresentada pelo composto iônico do carboxilato ($\Delta\nu_{\text{iônico}}$), ocorre a coordenação de modo monodentado entre o carboxilato e o metal (**Fig. 15a**); (II) se $\Delta\nu_{\text{complexo}}$ for significativamente menor que $\Delta\nu_{\text{iônico}}$, considera-se que ambos os oxigênios do carboxilato se ligam a um íon metálico de forma bidentada (**Fig. 15b**); e (III) caso

$\Delta v_{\text{complexo}}$ seja próximo a $\Delta v_{\text{iônico}}$ isso indica que os átomos de oxigênio do carboxilato estão ligados a dois sítios metálicos diferentes, com o carboxilato agindo como ligante-ponte entre os metais (**Fig. 15c**) [86-89].

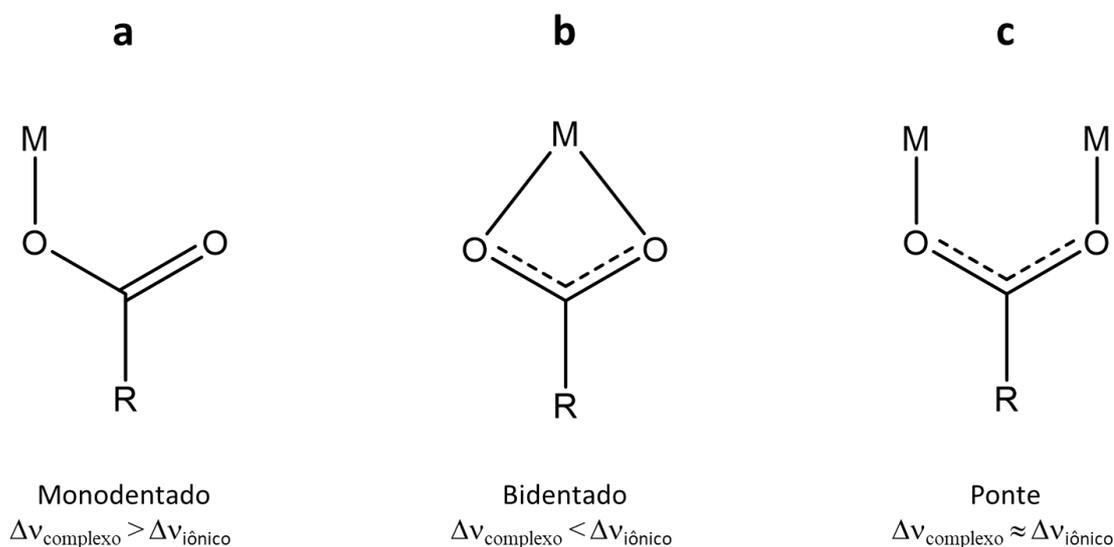


Figura 15: Ilustração das possibilidades de modos de coordenação com grupo carboxilato: a) monodentado, b) bidentado e c) em ponte.

Com isto, realizou-se a análise de FT-IR do $K_8[CoOcPc]$ (**Fig. 16**), composto resultante da desprotonação da forma ácida do $CoOcPc$ com KOH , o qual apresentou $\Delta v_{\text{iônico}} = 210 \text{ cm}^{-1}$, valor este consideravelmente maior que $\Delta v_{\text{complexo}} = 179 \text{ cm}^{-1}$ obtido para os compostos $CoOcPc-M_b$. Logo, a forma de interação predominante entre carboxilatos e íons metálicos deve ser a exemplificada na **Figura 15b**, onde o grupo carboxilato atua como um ligante bidentado com ambos os átomos de oxigênio se ligando ao mesmo íon metálico.

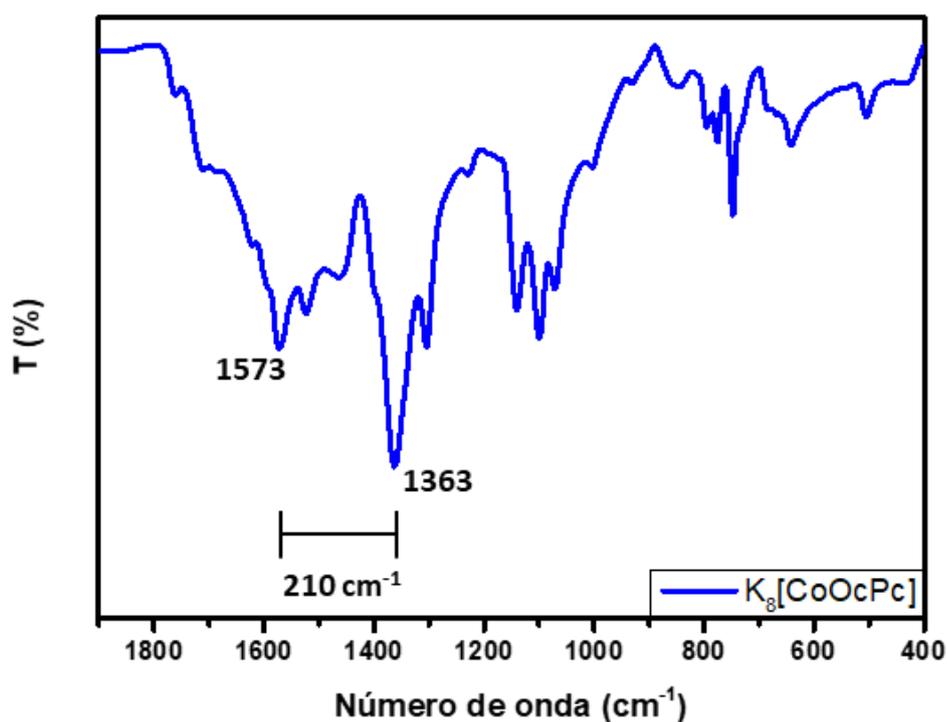


Figura 16: Espectro FT-IR do composto iônico $K_8[CoOCPc]$.

Por fim, nas **Figuras 13** e **14** também podem ser observadas alterações na região do espectro referente a vibração fora do plano das ligações C-H de anel aromático, onde inicialmente $FeOCPc$ apresentava duas bandas de mesma intensidade em 749 e 734 cm^{-1} , os compostos $FeOCPc-M_b$ apresentaram uma banda em $754\pm 6\text{ cm}^{-1}$ e outra em $841\pm 1\text{ cm}^{-1}$. Esta alteração também foi apresentada pelos derivados de $CoOCPc$, o qual inicialmente apresentava uma banda em 728 cm^{-1} com outra banda menos intensa em 751 cm^{-1} , enquanto os compostos $CoOCPc-M_b$ apresentaram bandas em $753\pm 1\text{ cm}^{-1}$ e $842\pm 1\text{ cm}^{-1}$.

Esta alteração na energia da vibração C-H fora do plano pode ser uma informação valiosa, dado que as ftalocianinas puras na forma sólida tendem a se empilhar devido a estrutura planar altamente conjugada, possivelmente interferindo nas vibrações fora do plano assim possibilitando uma ressonância dos modos de vibração C-H de moléculas de ftalocianinas próximas. A partir do momento em que

ocorre a polimerização, as estruturas das moléculas de ftalocianinas provavelmente se reorganizam no espaço induzindo a perda de interação entre as camadas planares da ressonância de vibração entre as ftalocianinas, gerando um deslocamento na energia vibracional associada.

4.2.3 Espalhamento de raio-x em alto ângulo (WAXS)

As técnicas de espalhamento de raio-X se baseiam no ângulo de espalhamento elástico que ocorre quando um feixe de radiação monocromática incide em um material, permitindo obter informações a respeito da organização estrutural de amostras cristalinas, com organização semi-periódicas ou amorfas. Estas técnicas se fundamentam na lei de Bragg, que descreve o ângulo de espalhamento sendo inversamente proporcional à distância dos planos atômicos. Deste modo, análises de espalhamento em baixo ângulo ($<2,3^\circ$) provêm informações de estruturas com distância na ordem de dezenas ou centenas de nanômetros, assim como em sistemas de empilhamento de lamelas cristalinas, enquanto que medidas em alto ângulo são relacionadas com estruturas na escala sub-nanométrica, tal qual ocorre em estruturas amorfas [90-92].

Visando investigar de forma qualitativa as alterações estruturais que ocorreram entre os as ftalocianinas precursoras e seus produtos da reação com os íons metálicos, foram realizadas análises de espalhamento de raio-X em alto ângulo com amostras de FeOcPc e CoOcPc, bem como com os produtos obtidos FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co, FeOcPc-Ni, CoOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni, cujos resultados são mostrados nas **Figuras 17 e 18**.

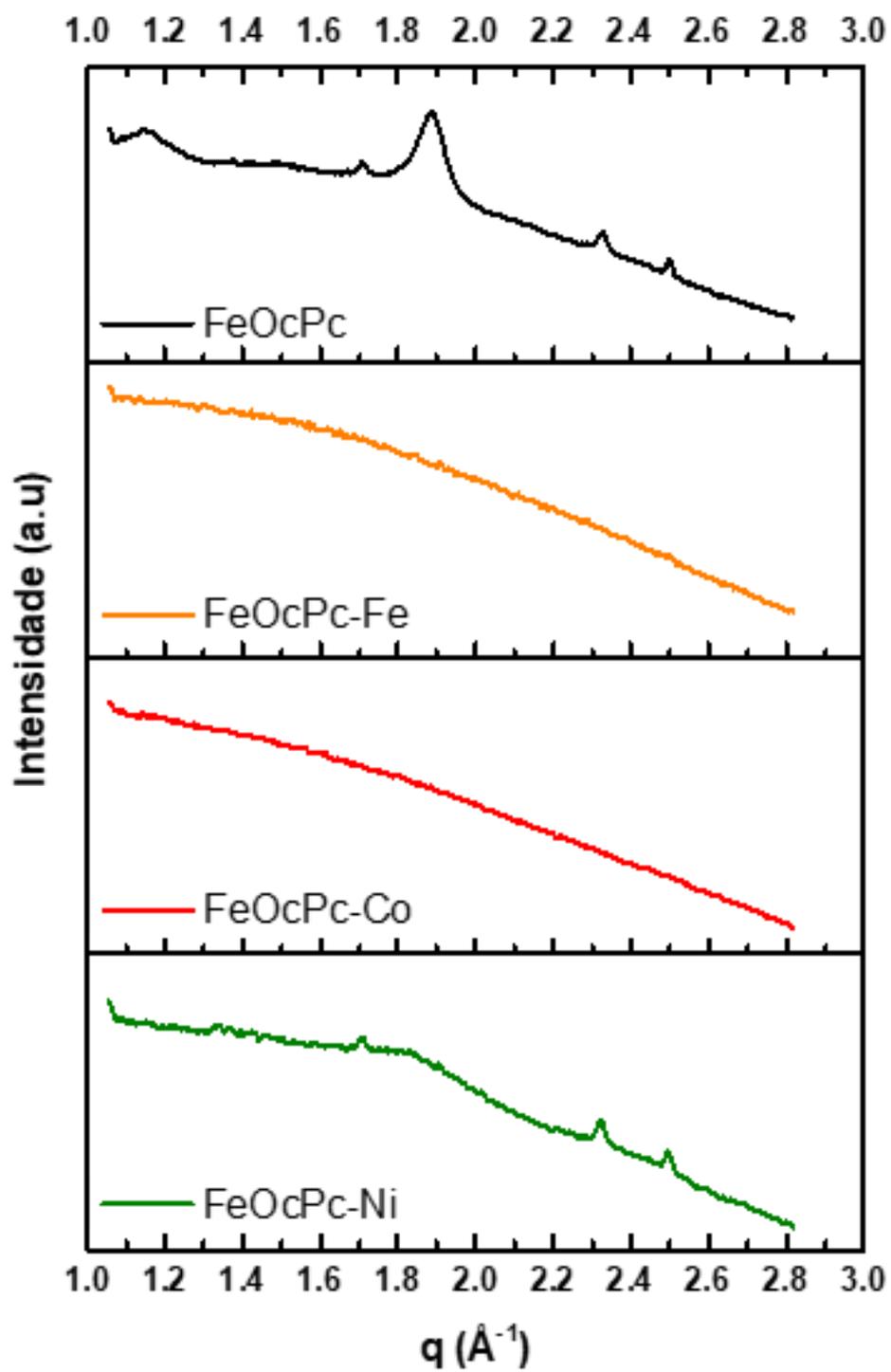


Figura 17: WAXS obtidos com amostras s33lidas de FeOcPc, FeOcPc-Fe, FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni.

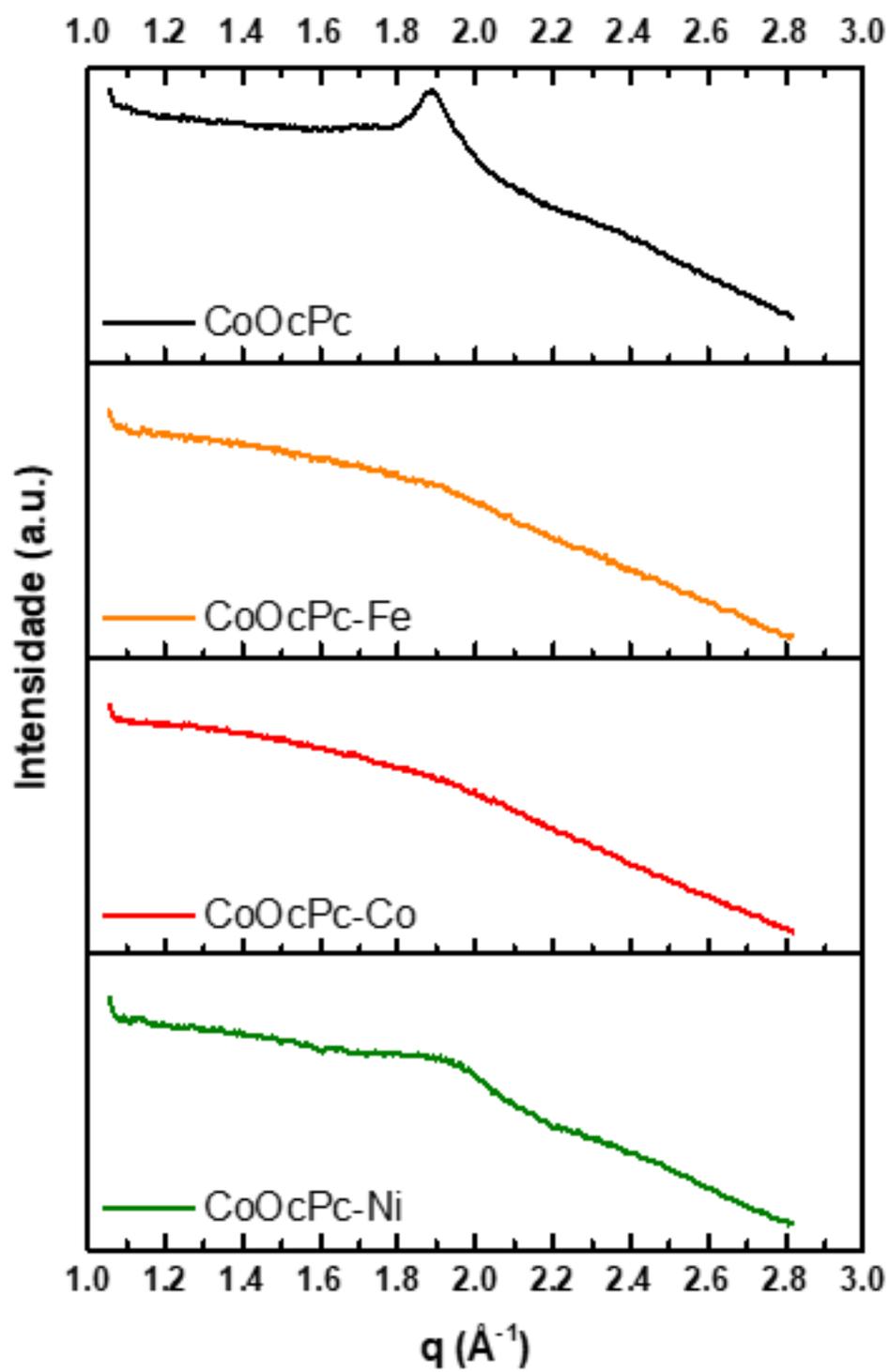


Figura 18: WAXS obtidos com amostras s33lidas de CoOcPc , CoOcPc-Fe , CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni .

Ao se analisar as **Figuras 17 e 18**, é perceptível um pico bem definido com q próximo a $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ para as amostras dos precursores FeOcPc e CoOcPc, que pode ser atribuído a organização gerada pela tendência das moléculas de ftalocianina de se empilharem, devido a sua estrutura planar com alta densidade de elétrons π conjugados. Porém, este pico não aparece nos polímeros de coordenação obtidos com ferro e cobalto, indicando que a formação das ligações entre os carboxilatos e os íons metálicos interligando as ftalocianinas impossibilitou o empilhamento das ftalocianinas, provocando uma desorganização estrutural.

Todavia, algo um pouco diferente ocorreu no caso dos polímeros de coordenação com níquel, pois não ocorreu o completo desaparecimento dos picos antes apresentados pelos precursores FeOcPc e CoOcPc, em contraste com os produtos gerados com ferro e cobalto. Neste caso, verifica-se a formação de bandas mais largas, característica atribuída a uma estrutura com maior grau de organização. Tal fenômeno indica que, apesar da desordem estrutural, os centros metálicos de níquel coordenados aos carboxilatos das moléculas de ftalocianina, preservaram um grau significativo de organização no plano, permitindo o emparelhamento das ftalocianinas.

Assim, as alterações estruturais induzidas pela coordenação de íons Fe(II), Co(II) e Ni(II) a MOcPcs reveladas pela técnica de espalhamento WAXS sugerem alterações na forma como as moléculas de ftalocianina interagem entre si e se empilham nos precursores em relação aos produtos formados. Esses resultados indicam a formação de polímeros amorfos que reduzem as interações interplanares das ftalocianinas, e corroboram os resultados de espectroscopia infravermelho

referentes as mudanças geradas nas bandas decorrentes da vibração fora do plano das ligações C-H de anéis aromáticos.

4.2.4 Análise elementar por fluorescência de raio-X

Como uma forma de conhecer a proporção entre os metais adicionados periféricamente e coordenado ao anel das ftalocianinas, optou-se pela técnica de análise elementar por fluorescência de raio-X. Assim, as quantidades relativas de Fe, Co e Ni foram comparadas e foi calculada a relação M_b/M_a apresentadas na **Tabela 3**, sendo que M_b se refere ao metal coordenado periféricamente e M_a ao metal coordenado no centro do anel macrocíclico e, portanto, sendo diretamente relacionado a quantidade de ftalocianina no material final.

Tabela 3: Quantidade relativa de ferro, cobalto e níquel nos compostos $M_aOcPc-M_b$.

Quantidade relativa de metal (%)				
$M_aOcPc-M_b$	Fe	Co	Ni	Relação M_b/M_a
FeOcPc-Fe	94,03	-	-	-
FeOcPc-Co	30,89	63,24		2,05
FeOcPc-Ni	27,27	-	69,09	2,53
CoOcPc-Fe	57,95	21,86		2,65
CoOcPc-Co	-	91,53	-	-
CoOcPc-Ni	-	25,87	66,23	2,56

A princípio é importante notar que como esta técnica não permite diferenciar os metais dentro ou fora do anel macrocíclico e nem seu estado de oxidação, a relação M_b/M_a não pôde ser calculada para FeOcPc-Fe e CoOcPc-Co.

Em uma situação hipotética de um polímero organizado com proporção bem definida dos componentes e na qual cada íon metálico se ligasse a duas ftalocianinas através de um par de carboxilatos de cada uma delas, seria esperado que a taxa M_b/M_a fosse igual a dois. No entanto, os compostos $M_aOcPc-M_b$ obtidos apresentam estrutura amorfa e com a predominância de carboxilatos ligados de modo bidentado a um íon metálico, reforçando os resultados obtidos por espectroscopia FT-IR e medidas de WAXS.

Estas características estruturais dos $M_aOcPc-M_b$ então permitem que duas moléculas de $MOcPc$ sejam interligadas por um ou dois íons metálicos, o que acaba por ser corroborado pela análise de EDX, que em todos os casos apresentaram $M_b/M_a > 2$. Logo, na estrutura dos $M_aOcPc-M_b$ predominantemente, apenas um carboxilato de cada anel benzênico está ligado a um íon metálico, havendo pontos esporádicos nos quais dois íons metálicos se ligam a dois grupos carboxilato do mesmo anel benzênico.

Outro aspecto relevante considerando-se as informações obtidas pelo EDX pode ser notado ao se somar as percentagens (%) de metais de transição em cada material, onde o resultado da soma em todos os casos é consideravelmente menor que 100%. Neste momento devemos lembrar que há outros elementos considerados na análise EDX, sendo que esta diferença é preenchida pela presença de potássio que variou de 3,64% no $FeOcPc-Ni$ a 20,20% no $CoOcPc-Fe$. A presença de K^+ pode ser explicada pela necessidade de neutralizar as cargas negativas dos grupos carboxilatos desprotonados que não foram neutralizados pelos íons do metal de transição.

4.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

4.3.1 *Teste de eletrodos de pasta de grafite*

Cada eletrodo foi avaliado por voltametria cíclica em solução 2 mmol L⁻¹ de hexacianoferrato(III) de potássio e KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, em diversas velocidades de varredura. Na **Figura 19** são apresentados os voltamogramas cíclicos dos três eletrodos de cada grupo, na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, bem como um conjunto típico de voltamogramas em diferentes velocidades de varredura de cada grupo (com branco em KCl 0,1 mol L⁻¹, a 50 mV s⁻¹), assim como os seus respectivos gráficos de corrente de pico (*i*) vs raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

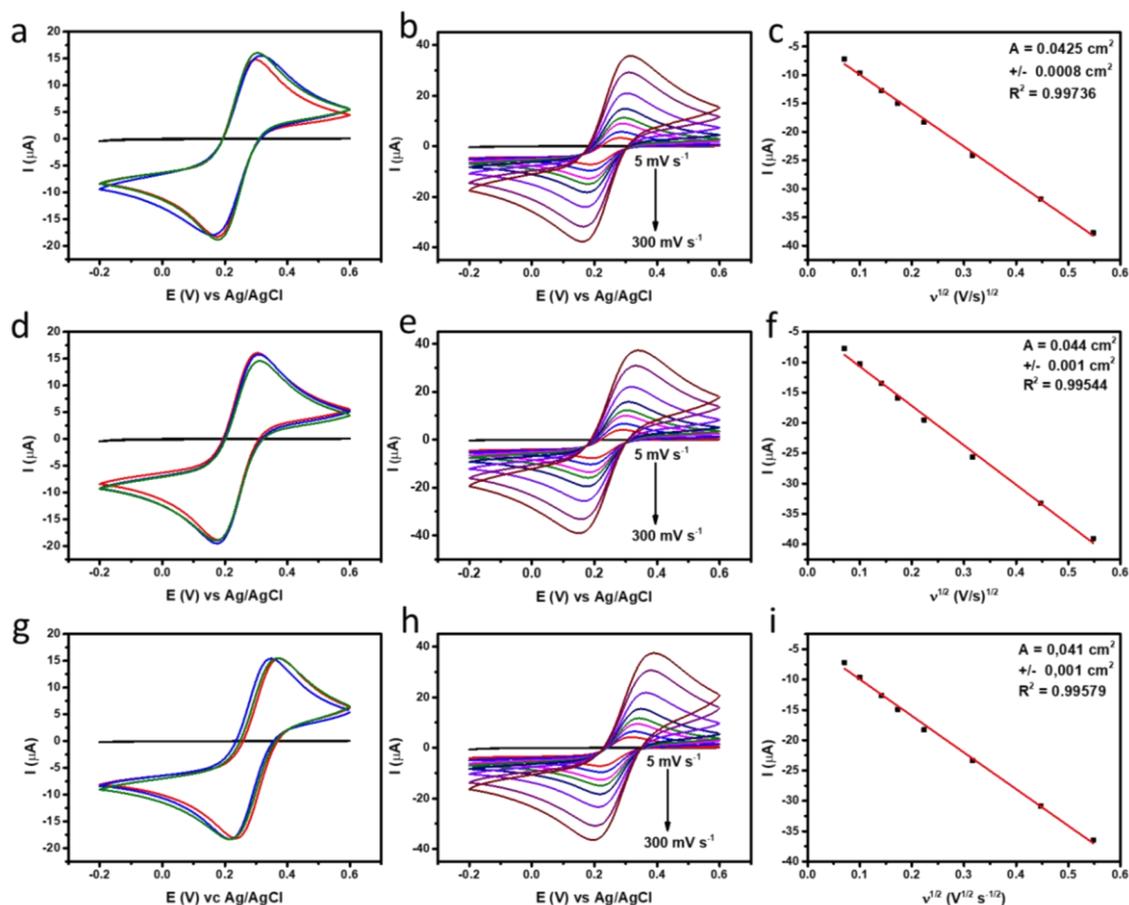


Figura 19: Voltamogramas cíclicos de 0,6 a -0,2 V vs Ag/AgCl em $K_3[Fe(CN)_6]$ 2 mmol L^{-1} com KCl 0,1 mol L^{-1} à 50 mV s^{-1} dos três eletrodos do grupo 1 (a), grupo 2 (d) e grupo 3 (g). Conjuntos de voltamogramas à 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200 e 300 mV s^{-1} utilizando eletrodos do grupo 1 (b), grupo 2 (e) e grupo 3 (h), e respectivos gráficos de i vs $v^{1/2}$ do grupo 1 (c), grupo 2 (f) e grupo 3 (i).

Inicialmente, para auxiliar a comparação simples dos três eletrodos de cada grupo, na **Figura 19** a,d,g são apresentados os voltamogramas cíclicos dos três eletrodos de cada grupo, onde percebe-se pouca variação no perfil voltamétrico de diferentes eletrodos. Assim, tomando-se a corrente de pico catódico (i_c), nas mesmas condições experimentais, todos apresentaram i_c próximas a $20 \mu\text{A}$, indicando boa reprodutibilidade na confecção dos eletrodos independentemente do parâmetro considerado.

No caso dos voltamogramas da **Figura 19g**, observa-se um deslocamento do potencial de pico no sentido positivo, ocorrência de causa desconhecida em um eventual pontual de análise. Como não houve a mesma ocorrência em outros dias e o foco destas medidas está nos valores das correntes de pico, que não foram alteradas, os dados foram mantidos para a presente discussão.

Para avaliar a estabilidade dos eletrodos, tomou-se como base o conjunto de voltamogramas da **Figura 19b,e,h** e a boa linearidade das retas apresentadas na **Figura 19b,e,h** ($R^2 > 0,995$), com os quais é possível afirmar que os eletrodos se mantêm estáveis ao longo do período de coleta dos diversos voltamogramas. De fato, mesmo após diversas varreduras de potencial, não foi observada alteração significativa da resposta voltamétrica e conseqüentemente da área eletroquimicamente ativa, demonstrando a manutenção da integridade do eletrodo de pasta de grafite.

Além do mais, como o teste foi realizado em todos os eletrodos construídos, variando-se as velocidades de varredura tal como apresentado nas figuras **Figura 19a,d,g**, foi possível calcular a área eletroativa de todos os eletrodos a partir do coeficiente angular dos gráficos de i vs $v^{1/2}$, de acordo com a equação de Randles–Sevcik (**Eq. 3**) simplificada para 25 °C ^[93] ^[94], utilizando como valor de coeficiente de difusão do $K_3[Fe(CN)_6]$ $7,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[95]. A área eletroativa de todos os eletrodos de pasta de grafite, bem como suas respectivas pastas, seringas e o desvio estimado para a área eletroativa estão listados na **Tabela 4**.

$$i_p = (2,69 \times 10^5)n^{3/2}aD^{1/2}Cv^{1/2} \quad \text{Eq .3}$$

Onde:

i_p - corrente de pico (A)

n - número de elétrons envolvidos na reação redox

a - área eletroativa do eletrodo (cm²)

D - coeficiente de difusão da espécie eletroquimicamente ativa em solução (cm² s⁻¹)

C - concentração da espécie redox em solução (mol L⁻¹)

v - velocidade de varredura (V s⁻¹)

Tabela 4: Lista de eletrodos de pasta de grafite com suas respectivas seringas, pastas e áreas eletroativas.

GfE	Seringa	Pasta	Área	
			eletroativa (cm ²)	Desvio (cm ²)
1	A	A	0,0425	0,0008
2	A	A	0,0417	0,0005
3	A	A	0,0430	0,0009
4	B	A	0,044	0,001
5	C	A	0,041	0,001
6	A	B	0,037	0,001
7	A	C	0,041	0,001
8	A	D	0,038	0,001
Média	-	-	0,041	±0,004

A princípio nota-se que a média das áreas eletroativas ($0,041 \text{ cm}^2$) é maior que a área geométrica, dado que um eletrodo de disco com $0,20 \text{ cm}$ de diâmetro tem uma área geométrica de aproximadamente $0,031 \text{ cm}^2$. Isso pode ser explicado pelo fato do eletrodo apresentar superfície rugosa/porosa, a qual não é completamente plana e livre de imperfeições, fato perfeitamente esperado para eletrodos de pasta de carbono. Além do mais, a área eletroativa poderia ser eventualmente ainda maior, caso a solução pudesse ter contato com toda a grafite presente no eletrodo. Porém, este contato é inibido pela presença do óleo mineral que possibilita a aglutinação/conformação do material ao mesmo tempo que impede a penetração da solução aquosa.

Ao se analisar cada um dos dados da **Tabela 4**, nota-se que as áreas eletroativas de todos os eletrodos se mantiveram próximas, independentemente da variável aplicada na preparação dos mesmos, sendo que a maior diferença de área em relação à média foi menor que 10% e ocorreu no grupo 3, no qual foram utilizadas pastas de grafite diferentes. Estes dados demonstram a ótima reprodutibilidade do processo de preparo dos eletrodos de pasta de carbono visando a aplicação em eletrocatalise, sobretudo nos testes utilizando uma única pasta (pasta A), com variação máxima de 3,7% em relação à média dos eletrodos preparados com a pasta A.

Com isto, pode-se concluir que para o desenvolvimento deste trabalho diferentes seringas (mantendo-se o mesmo modelo e fabricante) podem ser utilizadas sem provocar variações significativas nas respostas voltamétricas, principalmente quando uma única pasta de carbono for utilizada para a preparação dos eletrodos a serem utilizados nos estudos eletrocatalíticos.

4.3.2 Testes de atividade eletrocatalítica para OER

A atividade eletrocatalítica de cada material foi avaliada por meio dos valores de sobrepotencial, determinados por voltametria de varredura linear, a qual também foi utilizada para calcular as inclinações de Tafel. Também, foram realizados testes de estabilidade do melhor material por cronopotenciometria, tal como discutido a seguir.

4.3.2.1 Voltametrias de varredura linear

A técnica de voltametria de varredura linear foi utilizada como a principal técnica para se avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais para OER. Foram realizadas cinco varreduras para cada material $M_aO_cP_c-M_b$ preparado, bem como para as ftalocianinas precursoras de ferro e de cobalto. Na **Figura 20** são apresentados o primeiro e o quinto voltamograma obtido para cada um deles, ressaltando que os valores de corrente foram convertidos para densidade de corrente j utilizando-se a área eletroativa média dos eletrodos de pasta de grafite ($0,041 \text{ cm}^2$) e os valores de potencial convertidos para RHE por meio da **Equação 1**.

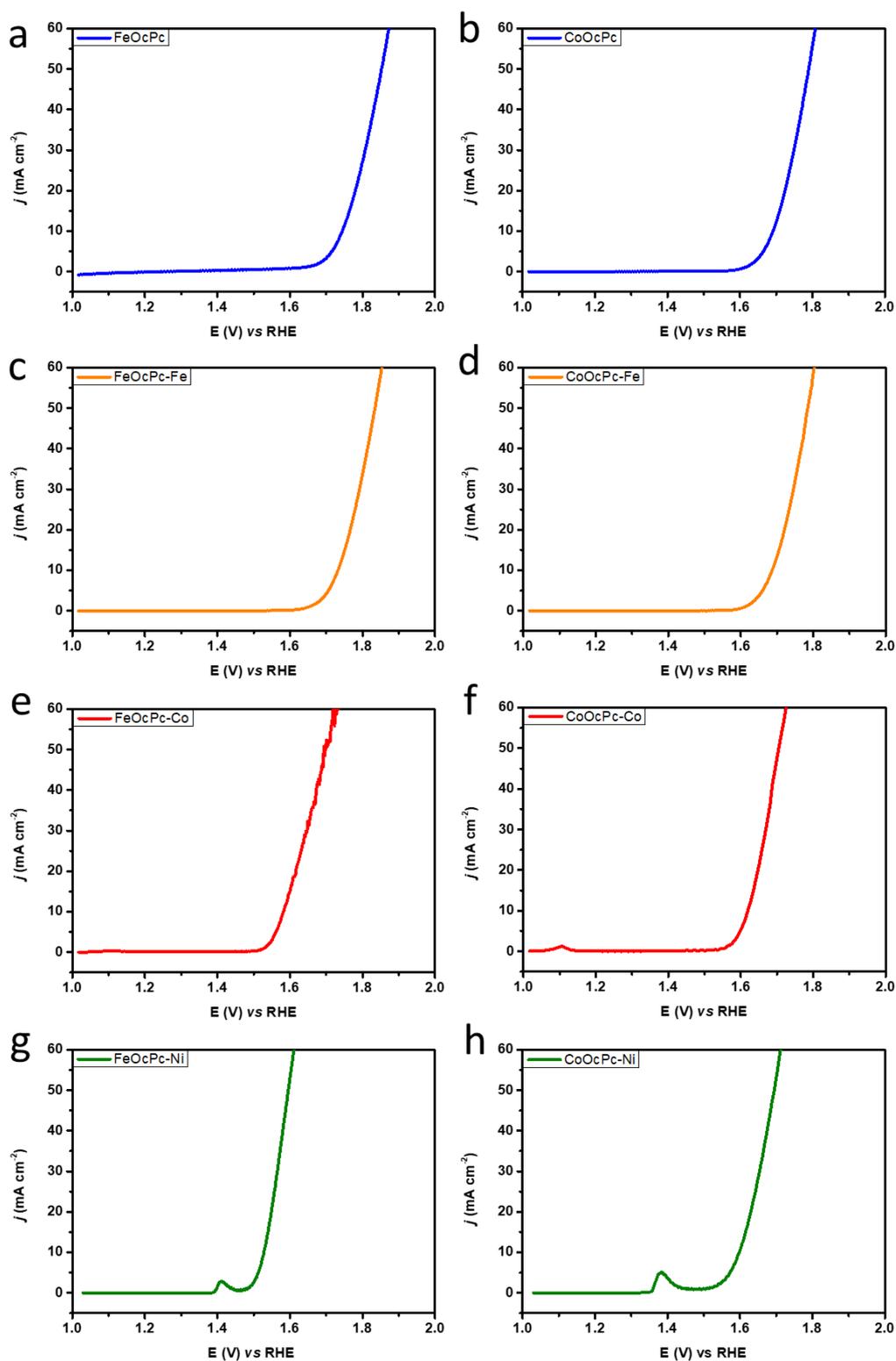


Figura 20: LSV na faixa de 1,0 a 2,0 V (vs RHE), a 10 mV s^{-1} , em solução de KOH $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 13,9$) saturada com N_2 , sob agitação a 900 rpm, obtidos com eletrodos de pasta de grafite contendo 5% (m/m) de: a) FeOcPc, b) CoOcPc, c) FeOcPc-Fe, d) CoOcPc-Fe, e) FeOcPc-Co, f) CoOcPc-Co, g) FeOcPc-Ni e h) CoOcPc-Ni.

Nos voltamogramas obtidos com FeOcPc (**Fig. 20a**) e CoOcPc (**Fig. 20b**), com exceção do sinal de corrente anódica decorrente da OER, não foi observado nenhum outro fenômeno de oxidação ou redução em potenciais menores que 1,65 V. Este resultado já era esperado pois os processos eletroquímicos que ocorrem com as ftalocianinas, ou seja oxidação e redução do anel macrocíclico e do íon metálico central N-coordenado, tendem a não serem observados em meio aquoso. Assim, normalmente os estudos eletroquímicos da MPc e seus derivados são realizados em solventes orgânicos como dimetilsulfóxido, dimetilformamida e diclorometano [69, 96, 97]. Esta tendência de sinais eletroquímicos alargados e pouco definidos reportado na literatura [98] também é esperada para os compostos contendo ferro coordenado aos carboxilatos, o que pode ser confirmado analisando-se o perfil voltamétrico do FeOcPc-Fe (**Fig. 20c**) e CoOcPc-Fe (**Fig. 20d**).

No entanto, quando se trata dos materiais sintetizados pela adição de íons cobalto (FeOcPc-Co e CoOcPc-Co), seus respectivos voltamogramas (**Fig. 20e,f**) apresentam um pico de oxidação próximo a 1,1 V (vs RHE) relativo ao par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, sendo que o pico obtido com FeOcPc-Co (**Fig. 20e**) quase imperceptível na escala de j apresentada. De forma semelhante, os voltamogramas de FeOcPc-Ni (**Fig. 20g**) e CoOcPc-Ni (**Fig. 20h**) apresentaram um pico próximo a 1,4 V (vs RHE) associado ao processo de oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} .

Visando a melhor observação dos pares redox obtidos com os materiais contendo Co e Ni coordenados aos carboxilatos, foram realizadas voltametrias cíclicas nas faixas de potencial próximas aos processos redox em regime estático, utilizando os eletrodos contendo CoOcPc-Co e FeOcPc-Ni, no mesmo eletrólito de KOH apresentadas na **Figura 21**.

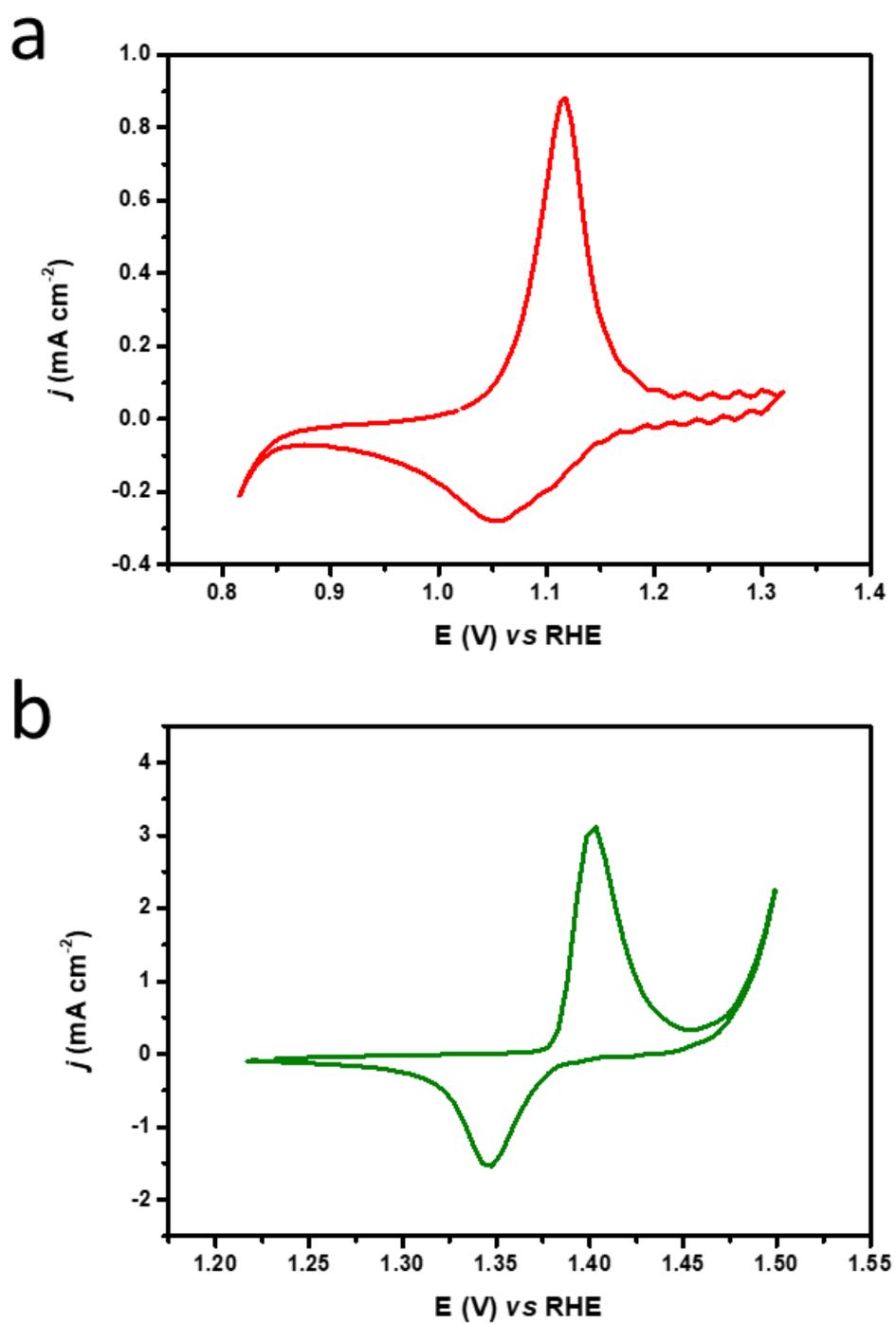


Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos sob regime estático em solução de KOH 0,82 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ utilizando eletrodos de: a) CoOcPc-Co de 0,81 a 1,32 V (vs RHE) e b) FeOcPc-Ni de 1,22 a 1,50 V (vs RHE).

Com base nos voltamogramas da **Figura 21** fica claro a presença dos pares redox $\text{Co}^{2+/3+}$ (**Fig. 21a**) e $\text{Ni}^{2+/3+}$ (**Fig. 21b**), sendo que em ambos os casos a densidade de corrente de pico anódica (j_a) foi consideravelmente maior que a densidade de corrente de pico catódica (j_c). De fato, o par $\text{Co}^{2+/3+}$ apresentou $j_a = 0,88 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j_c = - 0,28 \text{ mA cm}^{-2}$, e o par $\text{Ni}^{2+/3+}$ $j_a = 3,12 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j_c = - 1,53 \text{ mA cm}^{-2}$, indicando que em ambos os casos o processo é quasi-reversível.

A presença destes pares redox em materiais baseados em Co e Ni aplicados para catálise de OER em meio alcalino é esperada, com a formação de sítios contendo os íons metálicos em estado de oxidação mais elevado, na forma de CoOOH e NiOOH , os quais são considerados os verdadeiros sítios eletrocataliticamente ativos para OER [99].

Para a comparação e discussão da atividade eletrocatalítica de todos os materiais, foi construída a **Figura 22** contendo os voltamogramas de cada composto anteriormente discutido, bem como o voltamograma do eletrodo de pasta de grafite pura como branco, e os valores de sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} dos melhores catalisadores.

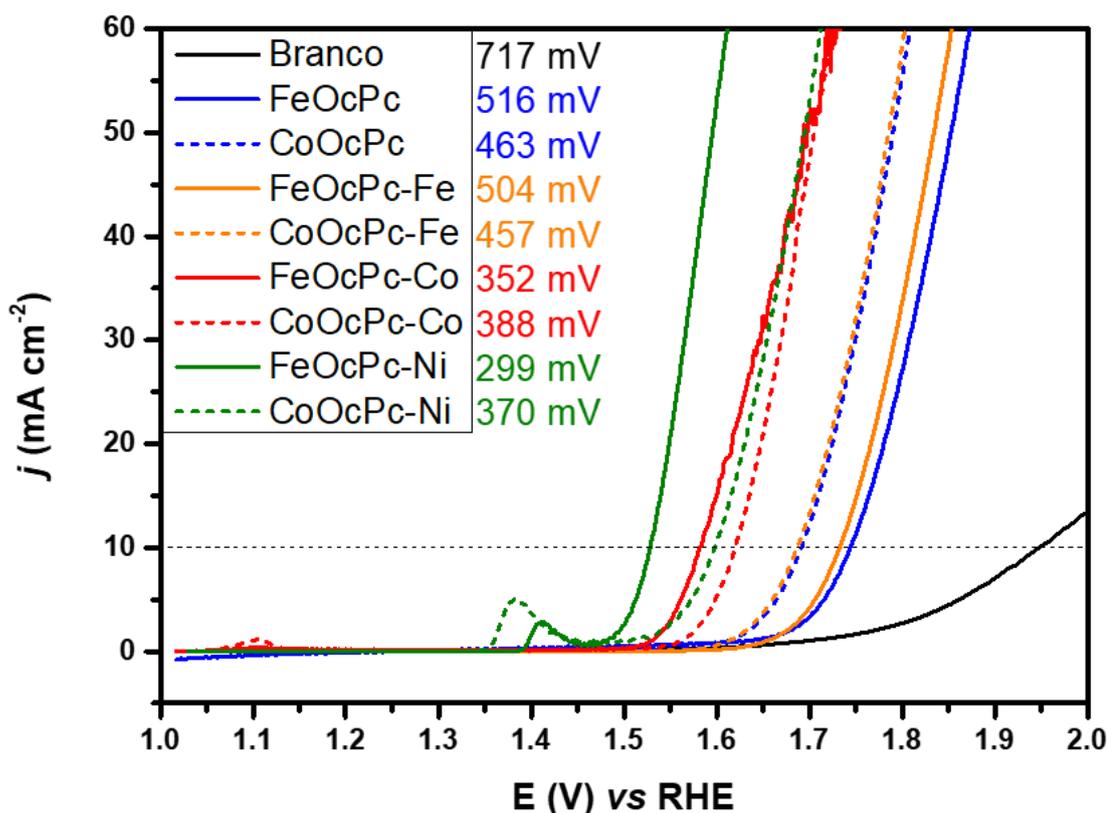


Figura 22: LSV de 1,0 a 2,0 V (vs RHE), a 10 mV s^{-1} , em solução de KOH $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 13,9$) saturada com N_2 , sob agitação de 900 rpm obtidos com eletrodos de pasta de grafite pura e outros oito contendo 5% (m/m) de FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co, FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni. Seus respectivos valores de sobrepotencial são apresentados a direita.

O primeiro ponto importante a destacar é o fato do eletrodo contendo apenas pasta de grafite (branco) não apresentar atividade eletrocatalítica relevante ($\eta_{10} > 600 \text{ mV}$), o que faz com que toda atividade dos demais eletrodos sejam decorrentes apenas dos materiais incorporados à pasta.

De início tem-se que ambos os materiais precursores (FeOcPc e CoOcPc) apresentam alguma atividade para OER, sendo a ftalocianina de cobalto a mais ativa dentre elas. Este resultado está de acordo com a ideia de o cobalto ser um sítio ativo mais eficiente para OER quando comparado ao ferro [30, 100].

Quando se volta a atenção para os materiais do tipo $M_aOcPc-Fe$, observa-se a pouca influência que o ferro coordenado ao carboxilato gera, com discreta redução no sobrepotencial do $FeOcPc-Fe$ (504 mV) em comparação ao $FeOcPc$ (517 mV). A coordenação de íons de ferro aos grupos carboxilato periféricos do $CoOcPc$ influenciou ainda menos no sobrepotencial, com os voltamogramas de $CoOcPc$ e $CoOcPc-Fe$ praticamente sobrepostos, ressaltando as observações apontadas na literatura de que íons de ferro apresentam baixa atividade como sítio catalítico para OER [30].

Seguindo para os materiais resultantes da adição de cobalto, que apresentam sítios capazes de gerar a espécie $CoOOH$, é notável o incremento na atividade eletrocatalítica tanto no $FeOcPc-Co$ como no $CoOcPc-Co$ atingindo η_{10} respectivamente de 352 e 388 mV. Estes valores são considerados excelentes para catalisadores de OER de acordo com a classificação de Tahir *et al* [14]. Além disso, pode-se notar que ocorre uma inversão nas atividades eletrocatalíticas das ftalocianinas de ferro e de cobalto, de modo que o composto derivado de $FeOcPc$ teve um melhor desempenho que o de $CoOcPc$.

O efeito da presença do íon $Fe(II)$ N-coordenado a ftalocianina também foi notado nos compostos de níquel, onde o $FeOcPc-Ni$ demonstrou o melhor desempenho com η_{10} de 299 mV, valor este que já começa a se enquadrar na faixa de sobrepotencial ideal, enquanto que o $CoOcPc-Ni$ ainda se mantém na classificação de catalisador excelente com sobrepotencial de 370 mV.

Existem algumas discussões a respeito do papel desempenhado pelo ferro no processo eletrocatalítico, mas as principais hipóteses consideram as propriedades do ferro nos estados de oxidação $3+$ ou $4+$, espécies que nas ftalocianinas não são possíveis de se alcançar por voltametria em meio aquoso, como já discutido

anteriormente. Um dos efeitos positivos aventados é o aumento da condutividade elétrica que a presença de Fe^{3+} causa no material catalisador e efeitos sinérgicos na presença de Co e Ni [101].

Os principais efeitos sinérgicos apontados para o ferro envolvem a sua influência positiva na formação de sítios ativos onde os demais íons metálicos alcançam estados de oxidação superiores na matriz do catalisador, bem como a supressão de etapas de oxidação do Co e do Ni, facilitam a etapa de evolução do O_2 com a redução do metal. Outra possibilidade que é mais apontada nos casos com níquel, sugere que a acidez de Lewis do íon Fe^{3+} ajuda o Ni a aumentar seu estado de oxidação de 3+ para 4+, sendo esta espécie mais oxidada na matriz de NiOOH mais ativa para OER. Também, foi aventada a possibilidade de Fe^{4+} e Ni^{4+} atuarem sinérgicamente, onde o Fe^{4+} estabiliza o radical oxil formado, enquanto o Ni^{4+} é o responsável pela formação da ligação O-O da molécula de O_2 [31].

É importante ressaltar que estas discussões sobre efeitos sinérgicos são principalmente voltadas para catalisadores baseados em óxidos e hidróxidos de metais de transição [102], com o ferro presente não como um complexo, mas na forma iônica na matriz do óxido/hidróxido. No entanto, estas ideias foram estendidas para este trabalho devido aos efeitos de deslocamento de cargas que a estrutura completamente conjugada das octa-carboxi-ftalocianinas podem proporcionar.

Como exemplo da conjugação de macrociclos viabilizando o sinergismo entre sítios metálicos distantes, podemos citar os MOFs do tipo $\text{M}^1\text{TPyP-M}^2$, dentre os quais FeTPyP-Co demonstrou a maior atividade para OER com a interação entre os íons de ferro no interior do anel macrociclo e de cobalto coordenados pelos grupos piridina. Outro caso a ser ressaltado é o do polímero orgânico bimetálico $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pc-CP}$, que apresentou efeito sinérgico entre Fe e Ni, superando os compostos monometálicos

FePc-CP e NiPc-CP, demonstrando a interação entre os centros metálicos de ftalocianinas distintas [70].

Após ter sido constatado o melhor desempenho de FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni, outro eletrodo foi preparado nas mesmas condições que os demais, com a diferença de que neste foram incorporados 2,5% de FeOcPc-Co e 2,5% de FeOcPc-Ni. Este eletrodo foi submetido as mesmas condições experimentais por 5 voltametrias de varredura linear para verificar quais seriam as alterações na atividade para OER. O primeiro e quinto voltamogramas são apresentados na **Figura 23**, bem como sua comparação com os eletrodos contendo apenas FeOcPc-Co ou FeOcPc-Ni.

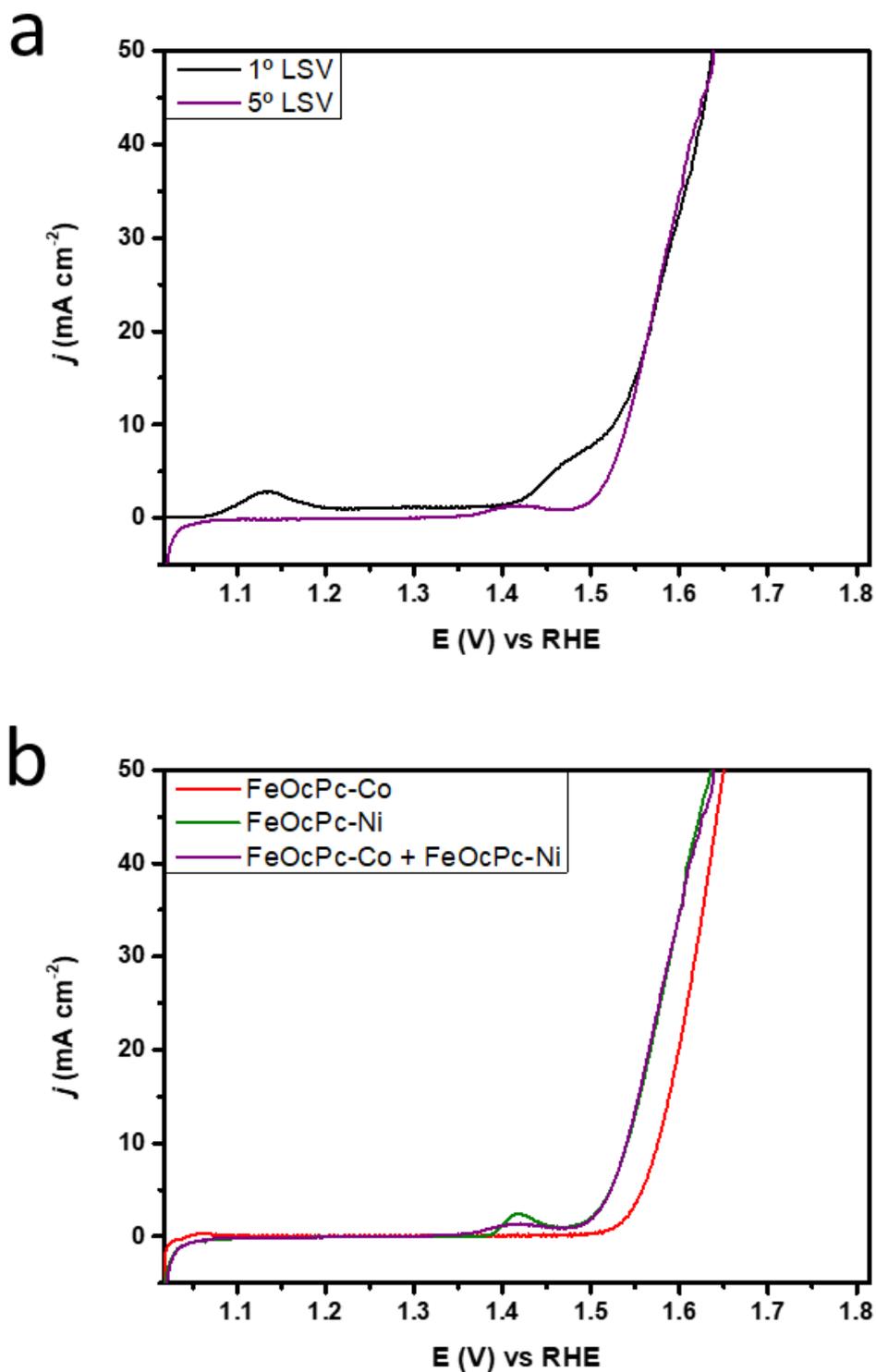


Figura 23: Voltamogramas de varredura linear na faixa de 1,0 a 1,8 V (vs RHE), a 10 mV s^{-1} , em solução de KOH $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 13,9$) saturada com N_2 , sob agitação de 900 rpm, sendo: a) primeiro e quinto LSV obtido com eletrodo de pasta de grafite contendo 2,5% de FeOcPc-Co e 2,5% de FeOcPc-Ni, e b) comparativo entre eletrodos distintos com FeOcPc-Co ou FeOcPc-Ni e eletrodo misto de FeOcPc-Co + FeOcPc-Ni.

O primeiro LSV do eletrodo com carga mista de FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni (**Figura 23a**), evidenciou os picos anódicos decorrentes da oxidação do cobalto e do níquel, respectivamente em 1,13 e 1,46 V, apresentando o mesmo perfil dos LSVs realizados com os eletrodos contendo apenas MaOcPc-Co ou MaOcPc-Ni (**Figura 20e,f,g,h**). O LSV da quinta varredura apresentou perfil semelhante, porém ocorreu um deslocamento e redução da intensidade do pico relativo ao Ni (1,41 V) e o quase desaparecimento do pico de oxidação do Co.

Além do mais, ao se comparar os voltamogramas obtidos com o eletrodo misto com os eletrodos contendo apenas FeOcPc-Co ou FeOcPc-Ni (**Figura 22b**), observa-se que FeOcPc-Co+FeOcPc-Ni apresentou o mesmo desempenho que FeOcPc-Ni, sendo os voltamogramas praticamente indistinguíveis, demonstrando que apenas a junção mecânica dos dois compostos não acarretou nenhuma interação significativa e/ou efeitos sinérgicos entre os dois catalisadores. Além do mais, é notável que a redução do sobrepotencial causada por FeOcPc-Ni foi tal, que no eletrodo com a mistura a atividade do FeOcPc-Co foi praticamente irrelevante, com a OER ocorrendo no potencial relativo ao catalisador de maior atividade eletrocatalítica e com o menor η .

4.3.2.2 Inclinação de Tafel

O gráfico de Tafel é construído a partir dos dados determinados por LSV, colocando-se os valores de sobrepotencial (η) no eixo das ordenadas e o logaritmo decimal da densidade de corrente ($\log(j)$) no eixo das abscissas. O coeficiente angular da porção linear do gráfico de Tafel, denominado inclinação de Tafel (b), fornece informações valiosas a respeito da cinética da reação eletrocatalítica ^[103]. Por este motivo, foi construído o gráfico apresentado na **Figura 24** contendo as seções lineares

de todas as amostras analisadas (FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Co-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co, FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni), bem como seus valores de inclinação de Tafel em milivolts por década (mV dec^{-1}).

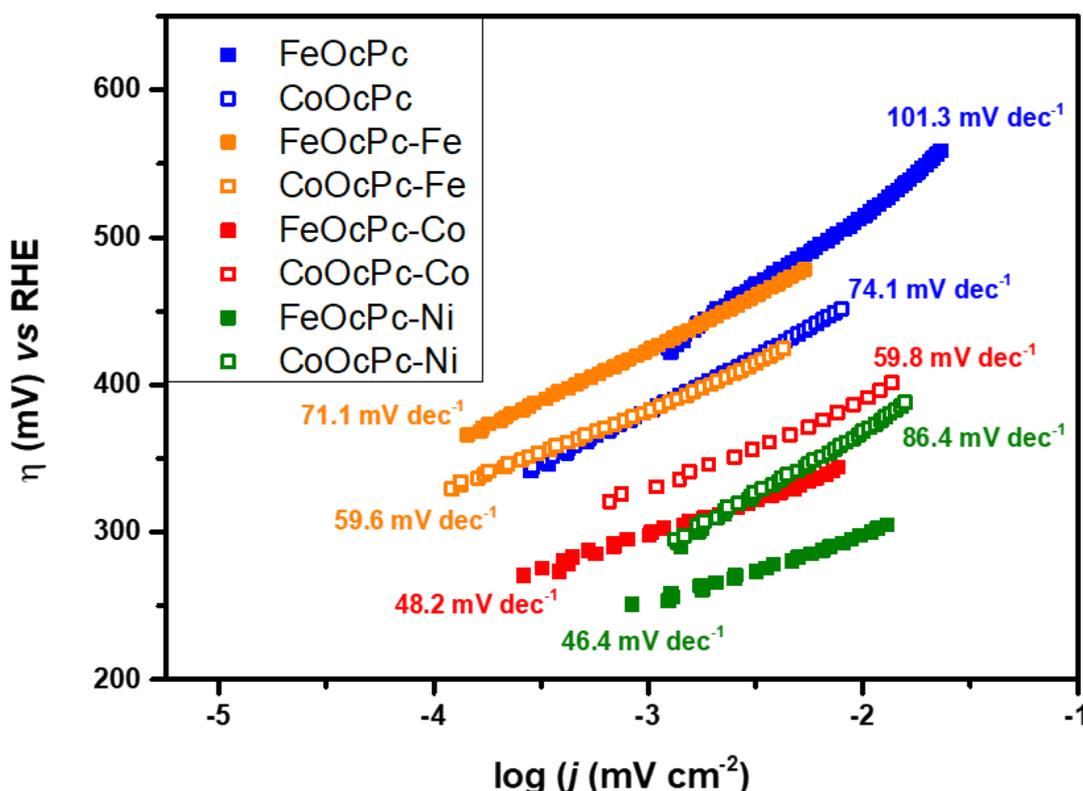


Figura 24: Gráfico de Tafel e respectivos valores de inclinação obtidos para FeOcPc, CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Co-Fe, FeOcPc-Co, CoOcPc-Co, FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni.

A inclinação de Tafel está relacionada com a cinética da reação eletrocatalítica sendo a reação mais rápida quanto menor for o coeficiente angular. Assim, uma diminuição da inclinação de Tafel pode indicar um aumento de condutividade e da velocidade de transferência de carga entre catalisador e eletrodo, e/ou ativação do sítio eletrocatalítico. De fato, a seção linear da curva de Tafel corresponde a seção curva da LSV, a qual corresponde aos pontos de potencial entre o início da reação a

ser catalisada e o ponto a partir do qual j varia linearmente em função de E , deste modo quanto maior a inclinação no LSV (j/E), menor a inclinação de Tafel ($b = \eta/\log j$).

Dentre os compostos apresentados, tem-se a FeOcPc novamente como o menos ativo para OER, apresentando inclinação de $101,3 \text{ mV dec}^{-1}$, valor este muito maior que o observado para a CoOcPc com inclinação de $74,1 \text{ mV dec}^{-1}$, demonstrando que além de menor sobrepotencial, a CoOcPc também proporcionou uma reação com cinética mais rápida que a FeOcPc.

No caso dos MaOcPc-Fe , diferentemente do observado apenas pelos voltamogramas, o gráfico de Tafel indicou significativa alteração na atividade para OER decorrente da adição de íons Fe^{2+} , levando à redução nos valores de b referentes a FeOcPc-Fe e CoOcPc-Fe para respectivamente $71,1 \text{ mV dec}^{-1}$ e $59,6 \text{ mV dec}^{-1}$, denotando uma cinética mais rápida para a OER em comparação às ftalocianinas precursoras, provavelmente por conta de uma maior disponibilidade de sítios ativos.

Além disso, os materiais derivados da ftalocianina de ferro também apresentaram menores inclinações de Tafel em relação aos de ftalocianina de cobalto, com FeOcPc-Co e FeOcPc-Ni resultando em b igual a respectivamente $48,2$ e $46,4 \text{ mV dec}^{-1}$, enquanto CoOcPc-Co apresentou $59,8 \text{ mV dec}^{-1}$ e CoOcPc-Ni se mostrou o MaOcPc-Mb com a maior inclinação de Tafel ($86,4 \text{ mV dec}^{-1}$). Estes resultados acabam por corroborar o fator citado anteriormente do Fe(III) aumentar a condutividade elétrica do catalisador e atuar como um cofator catalítico que auxilia os sítios ativos de Co e Ni a efetuar a oxidação de H_2O e/ou OH^- a O_2 .

Não obstante, os valores da inclinação de Tafel também podem trazer informações sobre qual é a etapa limitante da reação eletrocatalítica. Porém, pelo fato da OER ser uma reação relativamente complexa com transferência de quatro elétrons, que ocorre em diversas etapas sucessivas nem sempre muito bem definidas, é pouco comum a inclinação de Tafel ser empregada para discussão da etapa limitante da reação. Apesar disso, na literatura de revisão há tendências de valores de inclinação Tafel próximos a 30 mV dec^{-1} , 40 mV dec^{-1} , 60 mV dec^{-1} e 120 mV dec^{-1} , que passaram a ser utilizadas para sugerir o mecanismo de reação [29].

Neste contexto, considera-se que quando a inclinação de Tafel é próxima ou maior que 120 mV dec^{-1} a etapa limitante da reação de evolução de oxigênio em meio alcalino é a reação entre OH^- e os sítios catalíticos M ou M-O com transferência de um elétron, formando M-OH ou M-OOH. Dentre essas possibilidades, é geralmente aceito como etapa limitante o primeiro passo da OER, ou seja o ataque do íon hidróxido ao sítio metálico com a formação de M-OH [103], resultando em processos com maiores valores de sobrepotencial, o que pode ser o caso da FeOcPc ($101,3 \text{ mV dec}^{-1}$).

Em contraste, inclinações de Tafel próximos a 60 mV dec^{-1} , tais como os apresentados por CoOcPc, FeOcPc-Fe, CoOcPc-Co e CoOcPc-Ni, foram relacionados a reações em que a etapa limitante não envolve transferência de elétrons, sendo geralmente associadas a saída do próton dos intermediários M-OH e M-OOH, formando M-O^- ou M-OO^- , como proposto por Krasil'shchikov [104, 105], Doyle e Lyons [106] e Shinagawa [103].

Neste trabalho, ainda é importante discutir a situação na qual b é próximo a 40 mV dec^{-1} , como no caso do FeOcPc-Co ($48,2 \text{ mV dec}^{-1}$) e FeOcPc-Ni ($46,4 \text{ mV dec}^{-1}$). Aqui há algumas possibilidades de etapas limitantes propostas pelos mecanismos

anteriormente citados. A primeira envolve a transferência de um elétron na conversão de $M-OH^-$ para $M-OH$ [104, 105]. Outra possibilidade é que na presença de OH^- e por meio da transferência de um elétron, $M-O$ pode formar $M-OOH$, ou $M-OOH$ pode ser convertido em $M-OO$ e H_2O [103, 106]. A terceira possibilidade ocorre com a última transferência de elétrons do $M-OO^-$ e a liberação de O_2 . Por fim também há outra possibilidade na qual não ocorre transferência de elétrons com a saída de um próton do $M-OOH$ gerando $M-OO^-$, ou pelo mecanismo de Conway e Bourgault onde $M-OH$ é convertido em $M-O^-$ [107].

As relações entre os valores da inclinação de Tafel mais relevantes neste trabalho com suas possíveis etapas limitantes e respectivos mecanismos de reação, segundo Suen e colaboradores, [29] são apresentadas na **Tabela 5**, na qual as cargas apresentadas são apenas uma representação dos elétrons transferidos do oxigênio e não refletem as cargas reais do complexo ativado com o sítio metálico.

Tabela 5: Resumo dos principais valores de inclinação Tafel associados às possíveis etapas limitantes de acordo com os respectivos mecanismos propostos.

Mecanismos	Inclinação de Tafel (mV dec ⁻¹)
(1) Krasil'shchikov ^[104, 105]	
$M + OH^- \rightarrow M-OH + e^-$	120 mV dec ⁻¹
$M-OH + OH^- \rightarrow M-O^- + H_2O$	60 mV dec ⁻¹
$M-O^- \rightarrow M-O + e^-$	40 mV dec ⁻¹
(2) Doyle e Lyons ^[106]	
$M + OH^- \rightarrow M-OH + e^-$	120 mV dec ⁻¹
$M-OH + OH^- \rightarrow M-O^- + H_2O$	60 mV dec ⁻¹
$M-OOH + OH^- \rightarrow M-OO + H_2O + e^-$	40 mV dec ⁻¹
(3) Shinagawa ^[103]	
$M + OH^- \rightarrow M-OH + e^-$	120 mV dec ⁻¹
$M-O + OH^- \rightarrow M-OOH + e^-$	120 ou 40 mV dec ⁻¹
$M-OOH + OH^- \rightarrow M-OO^- + H_2O$	60 mV dec ⁻¹
$M-OO^- \rightarrow M + O_2 + e^-$	40 mV dec ⁻¹
(4) Conway e Bourgault ^[107]	
$M-OH + OH^- \rightarrow M-O^- + H_2O$	40 mV dec ⁻¹

A partir destes estudos de mecanismos associados aos valores da inclinação de Tafel é possível sugerir que, exceto no caso do FeOcPc onde provavelmente o primeiro passo do mecanismo é a etapa limitante, os demais catalisadores aqui analisados apresentam como etapa limitante a primeira etapa de desprotonação sem

a transferência de elétrons dado que esta é uma etapa comum a outros mecanismos citados para valores de b próximos a 40 ou 60 mV dec^{-1} , se enquadrando nos valores obtidos experimentalmente para CoOcPc e todos os $\text{M}_a\text{OcPc-M}_b$.

4.3.2.3 Teste de estabilidade

A estabilidade é uma das características mais importantes de um catalisador, e que pode definir sua viabilidade para aplicação real, pois está diretamente relacionada com a durabilidade do mesmo em condições de uso. Portanto escolheu-se o eletrodo com o material que apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico para um teste de cronopotenciometria por 15 horas. A corrente foi fixada ao equivalente a densidade de 10 mA cm^{-1} , e ao fim foi realizado outra voltametria de varredura linear para determinação do sobrepotencial, sendo os resultados apresentados na **Figura 25**.

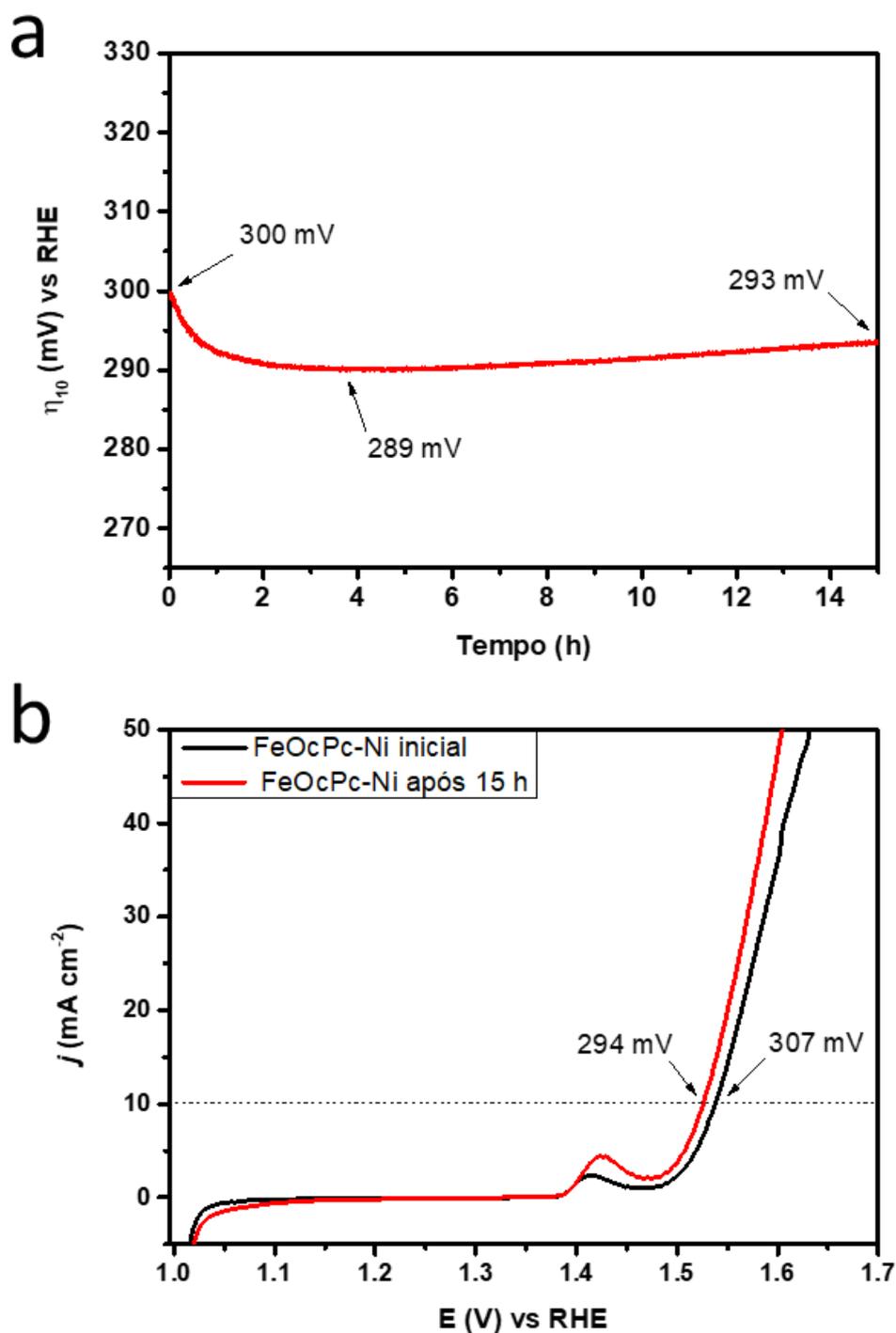


Figura 25: Cronopotenciometria de um eletrodo pasta de grafite contendo 5% (m/m) de FeOcPc-Ni por 15 h com densidade de corrente fixa em 10 mA cm⁻² (a), e LSV antes e após 15 h de teste na faixa de 1,0 a 1,8 V (vs RHE) a 10 mV s⁻¹ (b). Experimentos realizados em solução de KOH 0,85 mol L⁻¹ (pH = 13,8) saturada com N₂, sob agitação a 900 rpm com barra magnética.

Por meio da cronopotenciometria (**Fig. 25a**) tem-se que o sobrepotencial nas primeiras 4 horas caiu de 300 mV para 289 mV, redução esta que pode ser atribuída ao aumento da interação da solução com o eletrodo e, principalmente, a formação de sítios ativos de NiOOH. A partir de então o sobrepotencial se manteve mais ou menos constante, com pequeno aumento para 293 mV ao final das 15 horas.

Pela comparação dos voltamogramas de varredura linear antes e após as 15 horas de trabalho (**Fig. 25b**), constatou-se que o FeOcPc-Ni incorporado ao eletrodo não só se manteve estável por 15 horas, mas também reduziu discretamente o sobrepotencial (aumentou proporcionalmente a atividade para OER), podendo ser classificado como um excelente catalisador.

A diferença de estabilidade entre FeOcPc-Ni e seu precursor (FeOcPc) como materiais de eletrodo para OER em meio alcalino, também foi verificada por espectroscopia UV-Vis das soluções de KOH utilizadas como eletrólito nos testes eletroquímicos. O espectro da solução do eletrodo de FeOcPc após as cinco LSVs e do eletrodo de FeOcPc-Ni após as 15 horas de cronopotenciometria, são apresentados na **Figura 26**.

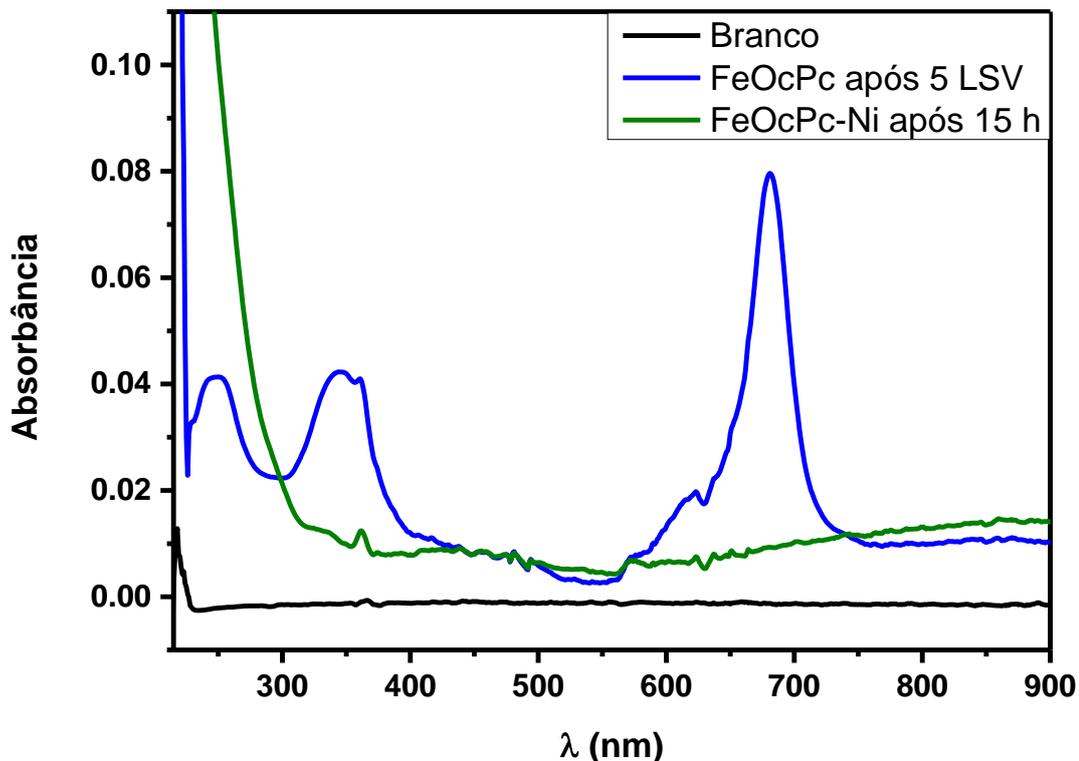


Figura 26: Espectro UV-Vis comparativo da solução de KOH 0,85 mol L⁻¹ pura, após 5 LSV com eletrodo de FeOcPc e após 15 horas de cronopotenciometria com eletrodo de FeOcPc-Ni.

A FeOcPc tem forte tendência de se solubilizar em meio alcalino, e foi lixiviada do eletrodo pela solução de KOH, mesmo após apenas 5 LSVs, como pode ser constatado pelo aparecimento de uma banda intensa característica em 680 nm, correspondente a banda Q da ftalocianina. Em contraste, o polímero de coordenação FeOcPc-Ni se mostrou muito mais estável pois mesmo após 15 horas de exposição e trabalho na solução alcalina, não houve lixiviação significativa de ftalocianina para a solução eletrolítica. Este resultado mostra claramente que as moléculas de FeOcPc estão firmemente ligadas pelos grupos carboxilato aos íons Ni(II), diminuindo sua solubilidade. De fato, as bandas largas que surgiram no espectro eletrônico não apresentam qualquer semelhança com as bandas de absorção das ftalocianinas,

podendo ser atribuídas a solubilização do óleo mineral ou de substâncias eventualmente adsorvidas na grafite.

4.3.2.4 Espectro de impedância eletroquímica

Para verificar as possíveis alterações no comportamento eletroquímico do eletrodo contendo FeO_cPc-Ni em decorrência das 15 horas do ensaio de cronopotenciometria, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica sob regime estático, no potencial de 1,5 V (vs RHE) e $\Delta E = 10$ mV com o eletrodo antes e após o teste de estabilidade. Os gráficos de Nyquist correspondente e seu circuito equivalente simulado estão apresentados na **Figura 27**.

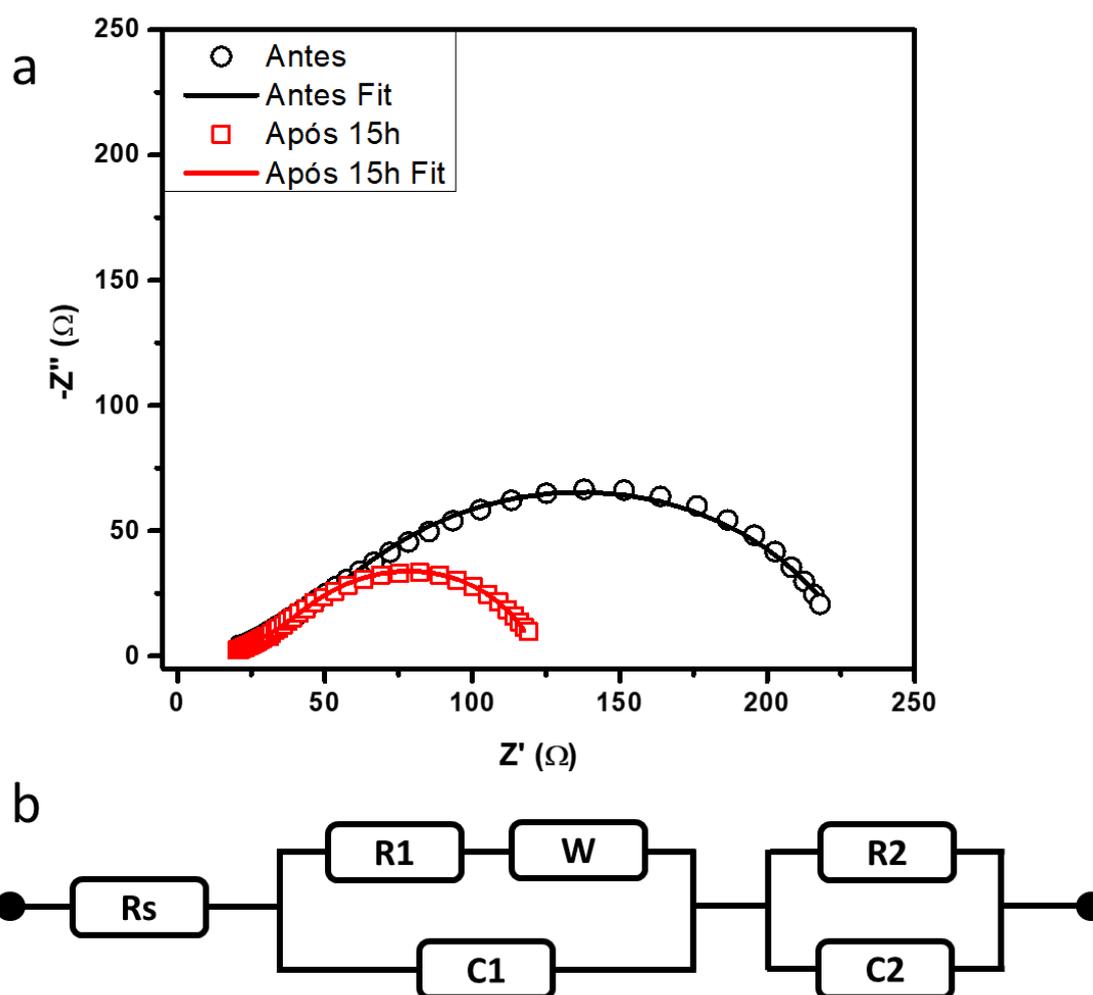


Figura 27: Gráfico de Nyquist com a respectiva curva simulada para o eletrodo de FeO_cPc-Ni em pasta de grafite, antes e após 15 hora de cronopotenciometria (a) e seu circuito equivalente simulado (b).

No gráfico de Nyquist (**Fig. 27a**) observa-se que os arcos formados não são exatamente simétricos. Isso ocorre pois ao arco do evento principal referente a OER está sobreposto outro arco menor relativo ao processo Ni^{2+}/Ni^{3+} , que ocorre em maiores frequências. Estes processos estão representados no circuito simulado (**Fig. 27b**), onde C_1 e R_1 em paralelo representam a capacitância da dupla camada elétrica e resistência a transferência de elétrons no processo de oxidação do níquel, enquanto R_2 e C_2 em paralelo simulam o processo electrocatalítico de oxidação da água, onde R_s é a resistência da célula eletroquímica e W (Warburg) o controle difusional do

processo de transporte de cargas no material, sendo todos os parâmetros simulados a partir das curvas obtidas antes e depois da cronopotenciometria apresentados na

Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de resistência e capacitância (R_s , R_1 , R_2 , C_1 e C_2) do circuito equivalente simulado a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. (Valor de W constante com $Y_0 = 1.10 \text{ TMoh}$)

	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	C_1 (μF)	R_2 (Ω)	C_2 (μF)
inicial	20.0	30.0	59.6	180.0	575
Após 15 h	18.0	40.0	334	66.0	1470

As curvas simuladas utilizando-se esse circuito equivalente foram consistentes com os gráficos de Nyquist experimentais, como pode ser verificado pela ótima sobreposição dos mesmos, indicando a validade do modelo. Os parâmetros R_1 calculados foram $30,0 \Omega$ e $40,0 \Omega$ sugerindo um pequeno aumento de resistividade após as 15h de cronopotenciometria, provavelmente devido a umidificação da pasta de carbono.

Considerando-se a reação de evolução de oxigênio, apenas pelo gráfico de Nyquist é perceptível que houve uma redução considerável no diâmetro do arco referente a R_2 após as 15 horas de atividade. Isso é confirmado pelo valor de R_2 inicial de 180Ω comparado com $66,0 \Omega$ após as 15 horas de cronopotenciometria, indicando que a resistência do processo de OER diminuiu após a aplicação de potencial. Este comportamento, que se reflete na redução do sobrepotencial para OER, pode ser atribuído ao aumento da concentração superficial de sítios de NiOOH , mais eletrocataliticamente ativos.

Outro aspecto observado foi o aumento das capacitâncias C1 e C2 do eletrodo após as 15 horas em relação ao eletrodo inicial, ocorrência que pode ser atribuída à lixiviação do óleo mineral da superfície do eletrodo, tal como apresentado na discussão da **Figura 26**, expondo a superfície condutora da grafite e assim aumentando a área eletroativa do eletrodo, sendo este um fator diretamente proporcional à capacitância.

4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A superfície do eletrodo de pasta de grafite é relativamente frágil e susceptível de modificações em sua morfologia em função do processo eletroquímico e principalmente o estresse mecânico provocado pela formação de bolhas durante a OER. Assim, o eletrodo foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (**Figuras 28**) antes e após o experimento de cronopotenciometria, sendo tomada a precaução de lavar cuidadosamente o eletrodo mergulhando-o em água desionizada por 15 min para retirar resíduos de eletrólito, de modo a avaliar o efeito das 15 horas de eletrólise sobre a morfologia do eletrodo.

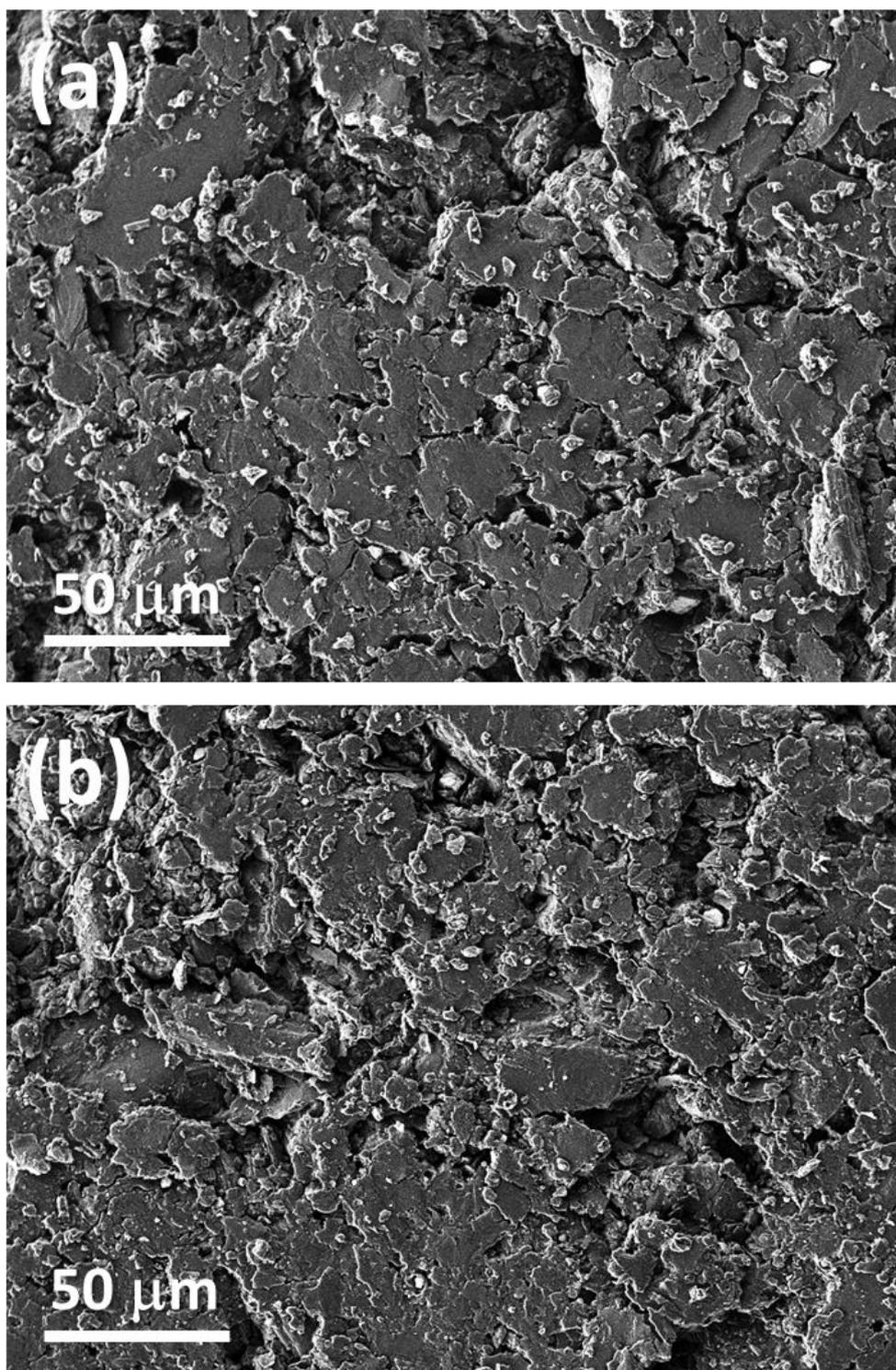


Figura 28: Imagens de MEV com ampliação de 500 vezes da superfície de um eletrodo de FeOcPc-Ni de pasta de grafite antes (a) e após (b) 15 horas de cronopotenciometria.

Na ampliação de 500 vezes, é perceptível que ambas as amostras, eletrodo de pasta de grafite com FeO_cPc-Ni antes (**Fig. 28a**) e após (**Fig. 28b**) o teste de estabilidade (cronopotenciometria), apresentam aspecto semelhante, com diversas partículas de FeO_cPc-Ni sem forma bem definida e tamanho de alguns micrômetros, indicando à primeira vista que não houve mudanças significativas no material. Apesar desta primeira impressão, também foram obtidas imagens com maior ampliação, as quais estão mostradas na **Figura 29**.

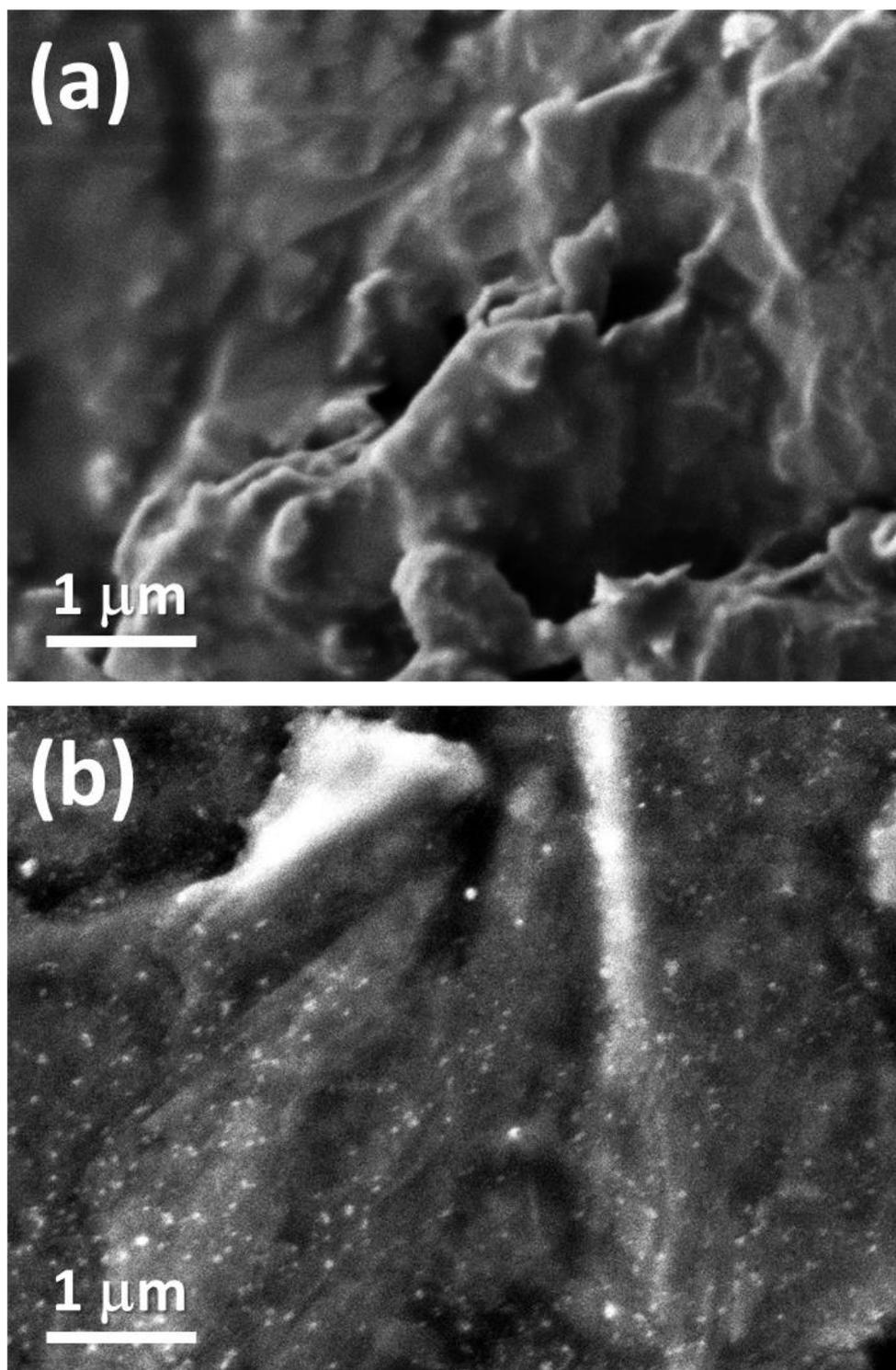


Figura 29: MEV com ampliação de 20 mil vezes da superfície de um eletrodo com FeOcPc-Ni antes (a) e após (b) 15 horas de cronopotenciometria.

Neste caso, com ampliação de 20 mil vezes e apesar da falta de foco decorrente da topologia irregular da amostra, é possível observar na imagem do eletrodo que passou por 15 horas de trabalho (**Fig. 29b**) a presença de pontos mais claros com diâmetro de algumas dezenas de nanômetros que não estavam presentes no eletrodo inicial (**Fig. 29a**). Esta alteração pode ser associada à exposição de pequenas porções das partículas de grafite ou de FeO_cPc-Ni após o filme de óleo mineral que os cobria ser lixiviado durante as 15 horas submetido a formação de bolhas e em contato com a solução sob agitação constante. Tais mudanças podem ser relacionadas com o aumento da capacitância e contribuem com a diminuição de sobrepotencial devido a disponibilização de mais sítios eletroquimicamente ativos em função do aumento da área superficial.

Outra hipótese para esta diferença entre as microscopias seria a formação de nanopartículas de Ni(OH)₂, decorrente da degradação do FeO_cPc-Ni durante as várias horas exposto à solução de KOH, onde algumas ligações entre os carboxilatos e os íons níquel(II) foram quebradas, possibilitando a formação de *clusters/agregados* de hidróxido de níquel. Com isto presume-se que o pequeno aumento no sobrepotencial notado entre as 4 e 15 horas da cronopotenciometria (**Fig. 25a**) pode ser decorrente da degradação de pequena fração do FeO_cPc-Ni, levando a formação de hidróxido de níquel, que também apresenta notável atividade para OER, sendo este um fator que contribui para a estabilidade da atividade eletrocatalítica do eletrodo.

No entanto, apenas as imagens de MEV não são suficientes para afirmar ou descartar nenhuma das duas propostas, sendo necessário a aplicação de outra técnica complementar para a caracterização da superfície dos eletrodos. A principal proposta para a resolução deste problema é a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) acoplado ao MEV, que permitiria realizar um

mapeamento da superfície do eletrodo e identificar as áreas de maior ocorrência dos elementos analisados, permitindo identificar se os pontos observados na **Figura 29b** são porções expostas de grafite, FeOcPc-Ni ou partículas de Ni(OH)₂ formadas devido a degradação do catalisador.

4.4 CARACTERIZAÇÕES ESPECÍFICAS DO FeOcPc-Ni

O FeOcPc-Ni, tendo demonstrado ser o melhor material para a eletrocatalise de OER, foi objeto de caracterização mais aprofundada por meio de técnicas como XPS e área superficial por análise de adsorção de nitrogênio (BET).

4.4.1 Análise de adsorção de N₂

A área superficial de um polímero de coordenação é uma das características mais importantes a serem avaliadas, pois materiais com alta área superficial são justamente os que tendem a apresentar os melhores desempenhos nas diversas aplicações de CP, especialmente em catálise/eletrocatalise, pois apresentam maior densidade de sítios ativos disponíveis.

Devido ao excelente desempenho apresentado pelo FeOcPc-Ni para a eletrocatalise da reação de oxidação da água, decidiu-se determinar sua área superficial específica com o intuito de verificar se este foi um dos fatores responsáveis pela elevada atividade catalítica apresentada pelos materiais baseados em FeOcPc e CoOcPc. A isoterma de adsorção de nitrogênio correspondente, com perfil do tipo H2(b), segundo a classificação da IUPAC das curvas de histerese, é apresentado na **Figura 30**.

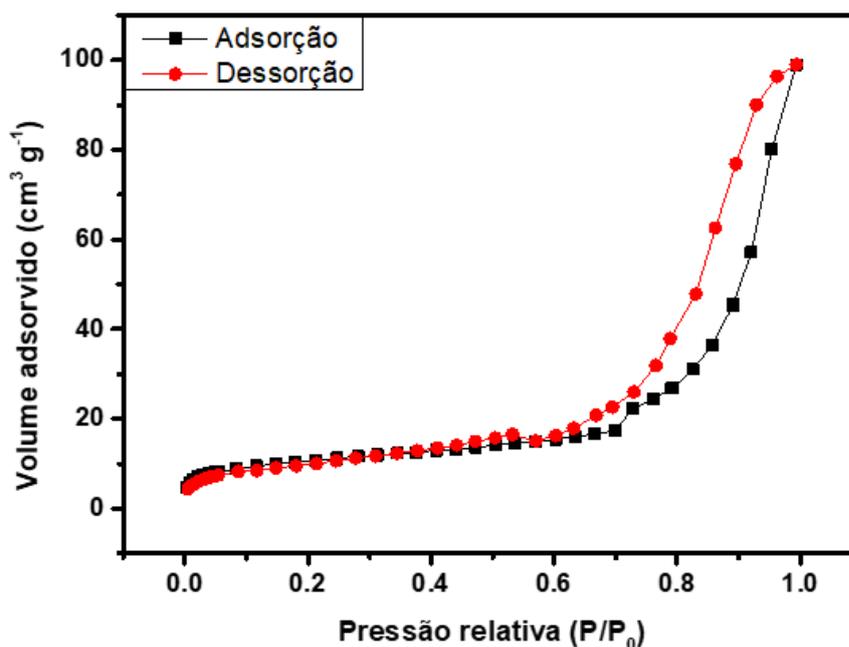


Figura 30: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ em FeOcPc-Ni, a 77 K.

A área superficial específica de 36,4 m² g⁻¹ foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N₂, com o auxílio do software de operação do equipamento. Este valor de área superficial específica é extremamente baixo em relação ao esperado pois materiais similares como NiPc-MOF^[71] e PcCu-O8-Co^[68] apresentam áreas superficiais de 593 m² g⁻¹ e 412 m² g⁻¹ respectivamente. Por este motivo, apesar do FeOcPc-Ni ainda poder ser considerado um polímero de coordenação, é pouco provável que possa ser enquadrado na classificação de MOF, já que o uso deste termo vem com a forte expectativa de área superficial bem maiores que a do material aqui considerado.

No entanto, a baixa área superficial específica do FeOcPc-Ni torna ainda mais notável seu desempenho, visto que mesmo com aparente baixa exposição de sítios catalíticos, ainda mostrou ser um excelente catalisador, o que ressalta suas propriedades eletroquímicas.

4.4.2 Análise de XPS

A composição química da amostra pura de FeOcPc-Ni foi determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X, XPS, cujo espectro no modo análise (survey) do material, bem como os espectros de alta resolução nas regiões do C, N, O, Fe e Ni estão apresentados na **Figura 31**.

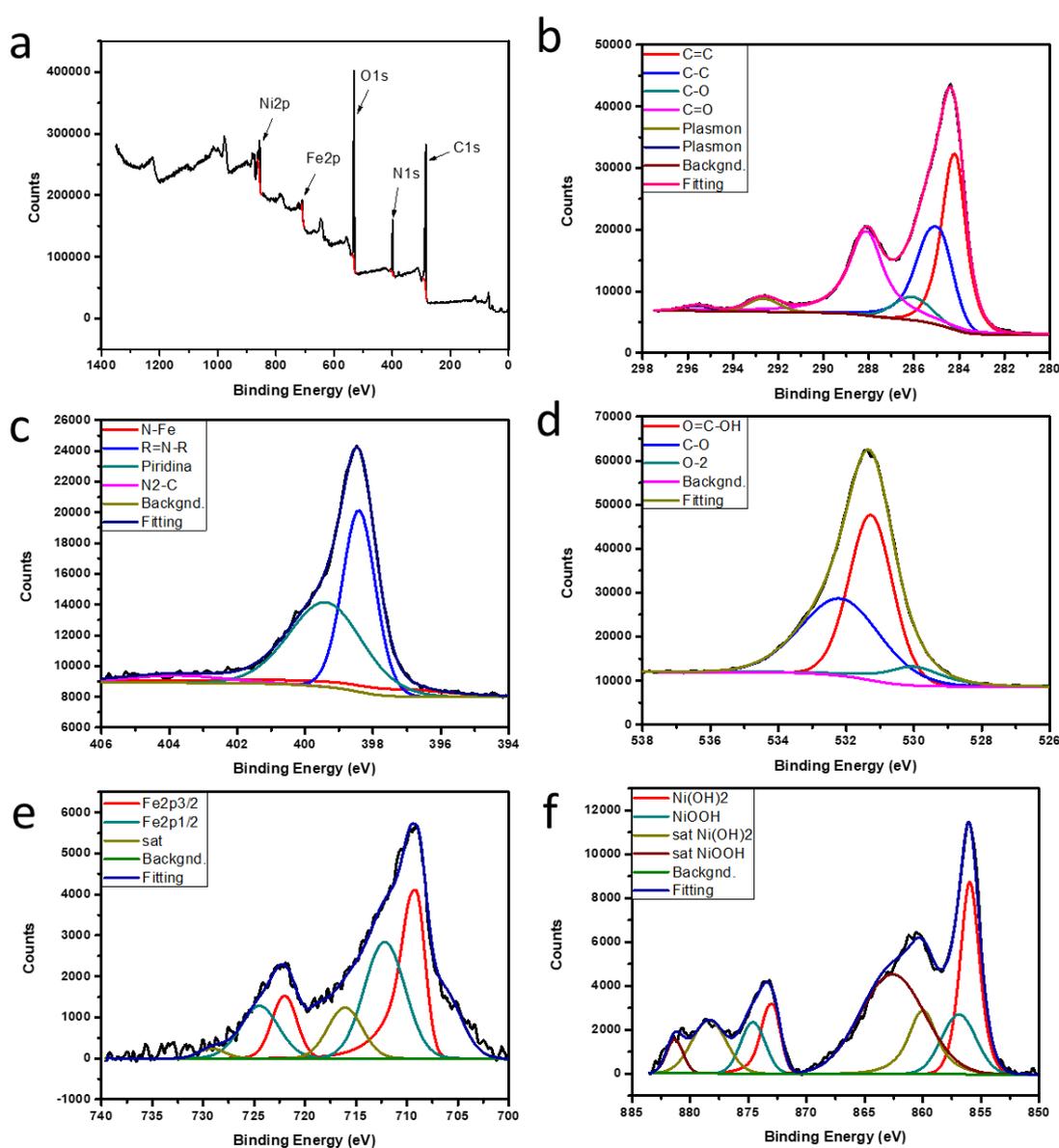


Figura 31: Espectro no modo análise de XPS (a) e espectro de alta resolução para carbono (b), nitrogênio (c), oxigênio (d), ferro (e) e níquel (f) do FeOcPc-Ni.

O espectro de XPS no modo análise, “survey”, é mostrado na (**Fig. 31a**) onde pode ser confirmada a presença dos elementos C, N, O, Fe e Ni esperados para o FeOcPc-Ni. O espectro de carbono de alta resolução (**Fig. 30b**) apresentou picos relativos à ligações C=C (284,37 eV) e C-C (285,01 eV) esperados para os anéis aromáticos da ftalocianina, assim como os picos em 286,06 e 288,10 eV atribuídos respectivamente a C-O e C=O dos grupos carboxilatos. O espectro do nitrogênio (**Fig. 31c**) também foi correspondente ao esperado, com os picos de R=N-R de sistema aromático em 398,41 eV, sendo o sinal em 397,00 eV atribuído a N-Fe. Esta última atribuição é confirmada pelo espectro do ferro (**Fig. 31e**) com os picos característicos referentes a Fe2p_{1/2} e Fe2p_{3/2} em 710,41 e 722,34 eV.

A presença dos grupos carboxilatos na periferia do anel da ftalocianina foi confirmada pelo espectro do oxigênio apresentando picos característicos relativos a ligações com carbono em 531,27 eV (O=C-OH) e 532,17 eV (C-O), além de um pico para outra espécie de oxigênio em 530,00 eV (O-2), geralmente associado a ligação O-M de óxidos e hidróxidos^[108, 109], mas que também pode estar relacionado a oxigênio de carboxilato coordenado COO-Ni.

O espectro de alta resolução na região do níquel (**Fig. 31f**) apresentou picos característicos de Ni(OH)₂ em 855,90 e 872,90 eV, atribuídos a Ni2p_{1/2} e Ni2p_{3/2} sugerindo que os centros metálicos ligados aos carboxilatos podem também estar coordenados a íons hidróxido para completar sua esfera de coordenação. Além do mais, também estão presentes sinais bem definidos em 856,80 e 874,46 eV que indica fortemente a presença de NiOOH, que deve estar contribuindo para a alta atividade eletrocatalítica do material para OER, ou a eventual complexo de níquel com uma esfera de coordenação diferente.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram preparados com sucesso seis materiais do tipo $M_aO_cPc-M_b$ através de uma rota sintética simples em meio aquoso, pela reação dos carboxilatos das octa-carboxi-ftalocianinas com íons da primeira série de transição.

Os dados auferidos utilizando-se as técnicas de caracterização empregadas indicaram que os materiais obtidos são provavelmente polímeros de coordenação com estrutura amorfa, ou com baixo grau de cristalinidade, formados por moléculas de M_aO_cPc interligadas por *íons metálicos coordenados aos carboxilatos de forma bidentada*.

Todos os materiais apresentaram maior atividade para eletrocatalise de OER que suas respectivas ftalocianinas precursoras, com destaque para os materiais oriundos da adição de cobalto(II) e níquel(II). Além do mais, se mostrou notável a interação entre os sítios metálicos coordenados aos carboxilatos e os metais N-coordenados no centro das ftalocianinas, que foi possibilitada pela estrutura formada por ligações π conjugadas. Este efeito se mostrou ainda mais proeminente nos produtos gerados pela reação de FeO_cPc com Ni(II) e Co(II), nos quais ocorreu um sinergismo especial com o ferro N-coordenado agindo como um cofator importante para intensificar a atividade catalítica dos materiais frente a semi-reação de oxidação da água. Tal efeito sinérgico fez com que o FeO_cPc-Ni se apresentasse como o catalisador mais ativo para OER, com baixo sobrepotencial e alta estabilidade após longos períodos de aplicação, podendo classificá-lo como um catalisador excelente segundo Tahir *et al.*

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a constatação da possibilidade de polimerização de octa-carboxi-ftalocianinas através da coordenação de centros metálicos nos grupos funcionais periféricos, bem como o grau de sinergia que pode ser alcançado pelas interações das diferentes espécies metálicas, visamos aprofundar os estudos no sentido de compreender melhor a natureza dos $M_aOcPc-M_b$. Além do mais, pretende-se estudar outras condições de síntese e verificar a possibilidade de gerar materiais com estruturas e propriedades físico-químicas diferenciadas.

Também visamos a possibilidade de empregar técnicas de degradação parcial dos polímeros de coordenação derivados de ftalocianinas, usando-os como base para a preparação de catalisadores a base de materiais de carbono gerando novos catalisadores do tipo single-atom para reações de evolução de oxigênio, evolução de hidrogênio e redução de oxigênio.

REFERÊNCIAS

1. Quadrelli, R. and S. Peterson, *The energy–climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion*. Energy Policy, 2007. **35**(11): p. 5938-5952.
2. Barbir, F., T.N. Veziroğlu, and H.J. Plass, *Environmental damage due to fossil fuels use*. International Journal of Hydrogen Energy, 1990. **15**(10): p. 739-749.
3. Nicoletti, G., et al., *A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels*. Energy Conversion and Management, 2015. **89**: p. 205-213.
4. Demirbas, A., *Future hydrogen economy and policy*. Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy, 2017. **12**(2): p. 172-181.
5. Abe, J.O., et al., *Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(29): p. 15072-15086.
6. Conte, M., et al., *Hydrogen as Future Energy Carrier: The ENEA Point of View on Technology and Application Prospects*. Energies, 2009. **2**(1).
7. Safari, F. and I. Dincer, *A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production*. Energy Conversion and Management, 2020. **205**: p. 112182.
8. You, B. and Y. Sun, *Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting*. Accounts of Chemical Research, 2018. **51**(7): p. 1571-1580.
9. Li, Y., et al., *Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials*. Advanced Energy Materials, 2020. **10**(11): p. 1903120.
10. Mahmood, N. and Y. Hou, *Electrode Nanostructures in Lithium-Based Batteries*. Advanced Science, 2014. **1**(1): p. 1400012.
11. Tu, Y., et al., *Low charge overpotential of lithium-oxygen batteries with metallic Co encapsulated in single-layer graphene shell as the catalyst*. Nano Energy, 2016. **30**: p. 877-884.
12. Li, Q., et al., *Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications*. Nano Today, 2014. **9**(5): p. 668-683.
13. Gonçalves, J.M., et al., *Nanoporous Gold-Based Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion*. Energy Technology, 2021. **9**(5): p. 2000927.
14. Tahir, M., et al., *Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review*. Nano Energy, 2017. **37**: p. 136-157.
15. Jiao, Y., et al., *Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(8): p. 2060-2086.
16. Bandal, H., et al., *Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst*. Journal of Power Sources, 2018. **395**: p. 106-127.
17. Gong, M. and H. Dai, *A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts*. Nano Research, 2015. **8**(1): p. 23-39.

18. Pi, Y., et al., *Ultrathin Lamellar Ir Superstructure as Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst in Broad pH Range*. Nano Letters, 2016. **16**(7): p. 4424-4430.
19. Reier, T., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials*. ACS Catalysis, 2012. **2**(8): p. 1765-1772.
20. Cherevko, S., et al., *Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability*. Catalysis Today, 2016. **262**: p. 170-180.
21. Kötz, R., H.J. Lewerenz, and S. Stucki, *XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(4): p. 825-829.
22. Kötz, R., H. Neff, and S. Stucki, *Anodic Iridium Oxide Films: XPS-Studies of Oxidation State Changes and*. Journal of The Electrochemical Society, 1984. **131**(1): p. 72-77.
23. Lyons, M.E.G. and M.P. Brandon, *A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. **641**(1): p. 119-130.
24. Risch, M., et al., *Water oxidation by amorphous cobalt-based oxides: in situ tracking of redox transitions and mode of catalysis*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(2): p. 661-674.
25. Wang, Y., et al., *Reduced Mesoporous Co₃O₄ Nanowires as Efficient Water Oxidation Electrocatalysts and Supercapacitor Electrodes*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(16): p. 1400696.
26. Han, L., S. Dong, and E. Wang, *Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction*. Advanced Materials, 2016. **28**(42): p. 9266-9291.
27. Babar, P.T., et al., *Thermally oxidized porous NiO as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for electrochemical water splitting application*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. **60**: p. 493-497.
28. Mattos-Costa, F.I., et al., *Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(8): p. 1515-1523.
29. Suen, N.-T., et al., *Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(2): p. 337-365.
30. Smith Rodney, D.L., et al., *Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis*. Science, 2013. **340**(6128): p. 60-63.
31. Anantharaj, S., S. Kundu, and S. Noda, *"The Fe Effect": A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts*. Nano Energy, 2021. **80**: p. 105514.
32. Zhou, D., et al., *Layered double hydroxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: identification and tailoring of active sites, and superaerophobic nanoarray electrode assembly*. Chemical Society Reviews, 2021. **50**(15): p. 8790-8817.
33. da Silva, M.I., et al., *Recent progress in water-splitting and supercapacitor electrode materials based on MOF-derived sulfides*. Journal of Materials Chemistry A, 2022. **10**(2): p. 430-474.

34. Yu, L., et al., *Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis*. Nature Communications, 2019. **10**(1): p. 5106.
35. Tareen, A.K., et al., *Nickel-based transition metal nitride electrocatalysts for the oxygen evolution reaction*. ChemSusChem, 2019. **12**(17): p. 3941-3954.
36. Okamura, M., et al., *A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation*. Nature, 2016. **530**(7591): p. 465-468.
37. Schulze, M., et al., *A supramolecular ruthenium macrocycle with high catalytic activity for water oxidation that mechanistically mimics photosystem II*. Nature Chemistry, 2016. **8**(6): p. 576-583.
38. Kauffman, D.R., et al., *Electrocatalytic Oxygen Evolution with an Atomically Precise Nickel Catalyst*. ACS Catalysis, 2016. **6**(2): p. 1225-1234.
39. Ali, M., et al., *Recent advancements in MOF-based catalysts for applications in electrochemical and photoelectrochemical water splitting: A review*. International Journal of Energy Research, 2021. **45**(2): p. 1190-1226.
40. Biradha, K., A. Goswami, and R. Moi, *Coordination polymers as heterogeneous catalysts in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions*. Chemical Communications, 2020. **56**(74): p. 10824-10842.
41. Batten, S.R., et al., *Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. Pure and Applied Chemistry, 2013. **85**(8): p. 1715-1724.
42. Öhrström, L., *Let's Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them*. Crystals, 2015. **5**(1).
43. Bennett, T.D. and S. Horike, *Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal–organic frameworks*. Nature Reviews Materials, 2018. **3**(11): p. 431-440.
44. Spokoyny, A.M., et al., *Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1218-1227.
45. Han, D., et al., *Temperature-induced structural diversity of metal–organic frameworks and their applications in selective sensing of nitrobenzene and electrocatalyzing the oxygen evolution reaction*. RSC Advances, 2019. **9**(58): p. 33890-33897.
46. Meng, Q., et al., *A Porous Cobalt (II) Metal–Organic Framework with Highly Efficient Electrocatalytic Activity for the Oxygen Evolution Reaction*. Polymers, 2017. **9**(12).
47. Huang, N.-Y., et al., *An exceptionally stable octacobalt-cluster-based metal–organic framework for enhanced water oxidation catalysis*. Chemical Science, 2019. **10**(42): p. 9859-9864.
48. Zhang, X., et al., *Ambient synthesis of iron-nickel amorphous coordination polymer nanosheet arrays for highly efficient oxygen evolution electrocatalysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **868**: p. 159218.
49. Gao, W.-Y., M. Chrzanowski, and S. Ma, *Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(16): p. 5841-5866.
50. Day, N.U., C.C. Wamser, and M.G. Walter, *Porphyrin polymers and organic frameworks*. Polymer International, 2015. **64**(7): p. 833-857.

51. Feng, L., et al., *Catalytic Porphyrin Framework Compounds*. Trends in Chemistry, 2020. **2**(6): p. 555-568.
52. Usov, P.M., et al., *Cooperative electrochemical water oxidation by Zr nodes and Ni-porphyrin linkers of a PCN-224 MOF thin film*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(43): p. 16818-16823.
53. Wurster, B., et al., *Driving the Oxygen Evolution Reaction by Nonlinear Cooperativity in Bimetallic Coordination Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(11): p. 3623-3626.
54. Liao, M.-S. and S. Scheiner, *Comparative study of metal-porphyrins, -porphyrazines, and -phthalocyanines*. Journal of Computational Chemistry, 2002. **23**(15): p. 1391-1403.
55. Ogunsipe, A., *METALLOPHTHALOCYANINES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS—A REVIEW*.
56. de la Torre, G., C.G. Claessens, and T. Torres, *Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology*. Chemical Communications, 2007(20): p. 2000-2015.
57. Christie, R. and A. Abel, *Phthalocyanine pigments: general principles*. Physical Sciences Reviews, 2021. **6**(11): p. 671-677.
58. McKeown, N.B., *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*1998: Cambridge University Press.
59. Edrei, R., et al., *Sulfonated phthalocyanines: photophysical properties, in vitro cell uptake and structure–activity relationships*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 1998. **2**(3): p. 191-199.
60. Yakuphanoglu, F., et al., *Electrical transport and optical properties of an organic semiconductor based on phthalocyanine*. Physica B: Condensed Matter, 2007. **393**(1): p. 235-238.
61. Wang, P., et al., *Optical limiting properties of optically active phthalocyanine derivatives*. Chemical Physics Letters, 2001. **340**(3): p. 261-266.
62. Joseph, B. and C.S. Menon, *Studies on the Optical Properties and Surface Morphology of Cobalt Phthalocyanine Thin Films*. E-Journal of Chemistry, 2008. **5**: p. 102948.
63. Sorokin, A.B., *Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis*. Chemical Reviews, 2013. **113**(10): p. 8152-8191.
64. Huang, Z., et al., *Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **154-155**: p. 36-43.
65. Yang, J., et al., *A comparative study of iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction*. Carbon, 2019. **145**: p. 565-571.
66. Yuan, Y., et al., *Iron phthalocyanine supported on amino-functionalized multi-walled carbon nanotube as an alternative cathodic oxygen catalyst in microbial fuel cells*. Bioresource Technology, 2011. **102**(10): p. 5849-5854.
67. Wang, Y., et al., *Two-dimensional iron-phthalocyanine (Fe-Pc) monolayer as a promising single-atom-catalyst for oxygen reduction reaction: a computational study*. Nanoscale, 2015. **7**(27): p. 11633-11641.

68. Zhong, H., et al., *A Phthalocyanine-Based Layered Two-Dimensional Conjugated Metal–Organic Framework as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. **58**(31): p. 10677-10682.
69. Abbaspour, A. and E. Mirahmadi, *Electrocatalytic activity of iron and nickel phthalocyanines supported on multi-walled carbon nanotubes towards oxygen evolution reaction*. *Electrochimica Acta*, 2013. **105**: p. 92-98.
70. Qi, D., et al., *A Ni/Fe-based heterometallic phthalocyanine conjugated polymer for the oxygen evolution reaction*. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020. **7**(3): p. 642-646.
71. Jia, H., et al., *A novel two-dimensional nickel phthalocyanine-based metal–organic framework for highly efficient water oxidation catalysis*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(3): p. 1188-1195.
72. Morita, T. and R. Assumpção, *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos* 2007: Editora Blucher.
73. Sakamoto, K. and E. Ohno-Okumura, *Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines*. *Materials*, 2009. **2**(3).
74. Idowu, M. and T. Nyokong, *Photophysical and fluorescence quenching studies of tetra- and octa-carboxy substituted silicon and germanium phthalocyanines*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009. **204**(1): p. 63-68.
75. Atmaca, G.Y., et al., *Novel axially carborane-cage substituted silicon phthalocyanine photosensitizer; synthesis, characterization and photophysical properties*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. **137**: p. 244-249.
76. Minor, P.C., M. Gouterman, and A.B.P. Lever, *Electronic spectra of phthalocyanine radical anions and cations*. *Inorganic Chemistry*, 1985. **24**(12): p. 1894-1900.
77. Lee, L.K., N.H. Sabelli, and P.R. LeBreton, *Theoretical characterization of phthalocyanine, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and porphyrin electronic spectra*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982. **86**(20): p. 3926-3931.
78. Ghani, F., J. Kristen, and H. Riegler, *Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012. **57**(2): p. 439-449.
79. Camp, P.J., et al., *Aggregation of Copper(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Aqueous Salt Solutions*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(44): p. 10725-10732.
80. Roy, S. and E. Reisner, *Visible-Light-Driven CO₂ Reduction by Mesoporous Carbon Nitride Modified with Polymeric Cobalt Phthalocyanine*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. **58**(35): p. 12180-12184.
81. Shaposhnikov, G.P., V.E. Maizlish, and V.P. Kulinich, *Carboxy-substituted Phthalocyanine Metal Complexes*. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005. **75**(9): p. 1480-1488.
82. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectroscopic identification of organic compounds*. John Wiley and Sons, New York, 1981.
83. Pavia, D.L., et al., *Introduction to spectroscopy* 2014: Cengage Learning.

84. Seoudi, R., G.S. El-Bahy, and Z.A. El Sayed, *FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes*. Journal of Molecular Structure, 2005. **753**(1): p. 119-126.
85. Opfermann, J. and E. Kaisersberger, *An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis*. Thermochemica Acta, 1992. **203**: p. 167-175.
86. Szorcsik, A., et al., *Preparation and structural studies of organotin(IV) complexes formed with organic carboxylic acids*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003. **256**(1): p. 3-10.
87. Abd El-Wahab, Z.H., *Mononuclear metal complexes of organic carboxylic acid derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization, thermal investigation and antimicrobial activity*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **67**(1): p. 25-38.
88. Szorcsik, A., et al., *Preparation and structural studies on dibutyltin(IV) complexes with pyridine mono- and dicarboxylic acids*. Journal of Organometallic Chemistry, 2004. **689**(7): p. 1145-1154.
89. Li, Y., et al., *New Two-Dimensional Metal–Organic Networks Constructed from 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate and Chelate Ligands*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(9): p. 3119-3124.
90. Chu, B. and B.S. Hsiao, *Small-Angle X-ray Scattering of Polymers*. Chemical Reviews, 2001. **101**(6): p. 1727-1762.
91. Li, T., A.J. Senesi, and B. Lee, *Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research*. Chemical Reviews, 2016. **116**(18): p. 11128-11180.
92. Nozue, Y., Y. Shinohara, and Y. Amemiya, *Application of Microbeam Small- and Wide-angle X-ray Scattering to Polymeric Material Characterization*. Polymer Journal, 2007. **39**(12): p. 1221-1237.
93. Eftekhari, A., *Comments on “Li diffusion in LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition” by Xia et al.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(9): p. 3434.
94. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Fundamentals and applications*. Electrochemical methods, 2001. **2**(482): p. 580-632.
95. Konopka, S.J. and B. McDuffie, *Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry*. Analytical Chemistry, 1970. **42**(14): p. 1741-1746.
96. Sakamoto, K. and E. Ohno, *Synthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives*. Progress in Organic Coatings, 1997. **31**(1): p. 139-145.
97. Kamiloğlu, A.A., et al., *Peripherally tetra-{2-(2,3,5,6-tetrafluorophenoxy)ethoxy} substituted cobalt(II), iron(II) metallophthalocyanines: Synthesis and their electrochemical, catalytic activity studies*. Journal of Organometallic Chemistry, 2017. **828**: p. 59-67.
98. Wu, C., et al., *Iron-based binary metal-organic framework nanorods as an efficient catalyst for the oxygen evolution reaction*. Chinese Journal of Catalysis, 2021. **42**(4): p. 637-647.

99. Menezes, P.W., et al., *A Cobalt-Based Amorphous Bifunctional Electrocatalysts for Water-Splitting Evolved from a Single-Source Lazulite Cobalt Phosphate*. *Advanced Functional Materials*, 2019. **29**(32): p. 1808632.
100. Alzate-Carvajal, N., et al., *Oxygen Evolution Reaction on Single-Walled Carbon Nanotubes Noncovalently Functionalized with Metal Phthalocyanines*. *ChemElectroChem*, 2020. **7**(2): p. 428-436.
101. Gonçalves, J.M., et al., *Recent advances in ternary layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction*. *New Journal of Chemistry*, 2020. **44**(24): p. 9981-9997.
102. Gonçalves, J.M., et al., *Chapter Six - Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction*, in *Advances in Inorganic Chemistry*, R. van Eldik and C.D. Hubbard, Editors. 2019, Academic Press. p. 241-303.
103. Shinagawa, T., A.T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. *Scientific Reports*, 2015. **5**(1): p. 13801.
104. Da Silva, L.M., J.F.C. Boodts, and L.A. De Faria, *Oxygen evolution at $RuO_2(x)+Co_3O_4(1-x)$ electrodes from acid solution*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(9): p. 1369-1375.
105. Appleby, A.J., *Electrocatalysis*, in *Modern Aspects of Electrochemistry: No. 9*, B.E. Conway and J.O.M. Bockris, Editors. 1974, Springer US: Boston, MA. p. 369-478.
106. Doyle, R.L. and M.E.G. Lyons, *Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013. **160**(2): p. H142-H154.
107. Conway, B.E. and P.L. Bourgault, *ELECTROCHEMISTRY OF THE NICKEL OXIDE ELECTRODE: PART III. ANODIC POLARIZATION AND SELF-DISCHARGE BEHAVIOR*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962. **40**(8): p. 1690-1707.
108. Juodkazis, K., et al., *XPS studies on the gold oxide surface layer formation*. *Electrochemistry Communications*, 2000. **2**(7): p. 503-507.
109. Ali-Löyty, H., et al., *Ambient-Pressure XPS Study of a Ni-Fe Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. **120**(4): p. 2247-2253.

SÚMULA CURRICULAR

▪ DADOS PESSOAIS

Nome: Ítalo Reis Machado

Data de nascimento: 09/01/1997

Naturalidade: São Paulo – SP

e-mail: italo.machado.99@gmail.com / italo.machado@usp.br

▪ EDUCAÇÃO

Ensino Médio Integrado ao Técnico em Química, 2012 – 2014
Etec Irmã Agostina

Licenciatura em Química, 2015 – 2017
Bacharel em Química, 2015 – 2018
Universidade Presbiteriana Mackenzie

▪ ARTIGO CIENTÍFICO

DA SILVA, MATHEUS I. ; **MACHADO, ÍTALO R.** ; TOMA, HENRIQUE E. ; ARAKI, KOITI ; ANGNES, LUCIO ; GONÇALVES, JOSUÉ M. . Recent progress in water-splitting and supercapacitor electrode materials based on MOF-derived sulfides. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 10, p. 430-474, 2022.

HIGINO, GIANE ; **MACHADO, ÍTALO** ; NASCIMENTO, GABRIEL ; PEDROTTI, JAIRO . Arrays of Copper Microelectrodes from Disposable Chips: Fabrication and Characterization. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol. 32, No. 12, 2215-2221, 2021