

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Física

João Alves de Oliveira Neto

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE
FILMES BASEADOS EM REDES METALORGÂNICAS**

Belo Horizonte

2023

João Alves de Oliveira Neto

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE
FILMES BASEADOS EM REDES METALORGÂNICAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro

Coorientador: Dr. Maximiliano Jesús Moreno Zapata

Belo Horizonte

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48p Oliveira Neto, João Alves de.

Produção, caracterização estrutural e morfológica de filmes baseados em redes metalorgânicas / João Alves de Oliveira Neto. – 2023.

118 f. : il.

Orientador: Carlos Basílio Pinheiro.

Coorientador: Maximiliano Jesús Moreno Zapata.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 100-104.

1. Difração de raios X. 2. Cristalografia. 3. Polímeros. I. Título. II. Pinheiro, Carlos Basílio. III. Moreno Zapata, Maximiliano Jesús. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 548 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 699ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR JOÃO ALVES DE OLIVEIRA NETO, orientado pelo professor Carlos Basílio Pinheiro e coorientado pelo doutor Maximiliano Jesús Moreno Zapata, para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA. Às 14 horas de quatro de julho de 2023, no auditório 4117, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores Carlos Basílio Pinheiro (Orientador - Departamento de Física/UFMG), Edmar Avellar Soares (Departamento de Física/UFMG), Juan Carlos González Pérez (Departamento de Física/UFMG), Heitor Avelino de Abreu (Departamento de Química/UFMG) e o doutor Maximiliano Jesús Moreno Zapata (Coorientador - Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel JOÃO ALVES DE OLIVEIRA NETO à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "Produção, caracterização estrutural e morfológica de filmes baseados em redes metalorgânicas". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 04 de julho de 2023.

Prof. Carlos Basílio Pinheiro
Orientador do aluno
Departamento de Física/UFMG

Dr. Maximiliano Jesús Moreno Zapata
Coorientador do aluno
Departamento de Física/UFMG

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Juan Carlos González Pérez
Departamento de Física/UFMG

Prof. Heitor Avelino de Abreu
Departamento de Química/UFMG

Candidato: João Alves de Oliveira Neto



Documento assinado eletronicamente por Juan Carlos Gonzalez Perez, Professor do Magistério Superior, em 05/07/2023, às 09:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior, em 05/07/2023, às 09:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por João Alves de Oliveira Neto, Usuário Externo, em 05/07/2023, às 10:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2442196 e o código CRC A218C5B0.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida.

À minha família, em especial aos meus pais, Nilo e Isabel, por me apoiarem e por todo o suporte ao longo desses anos. Reconheço o esforço despendido por vocês e o investimento em minha educação. Agradeço também aos meus irmãos, Alan e Lucas, pelo apoio e pela parceria.

Ao professor Carlos Basílio Pinheiro, agradeço por todos esses anos de orientação, por acreditar em meu potencial e por me motivar ao longo de toda a minha formação. Sou grato pelos ensinamentos e pelas oportunidades proporcionadas. Sua trajetória é uma referência e uma fonte de inspiração para o meu trabalho na área.

Agradeço ao pesquisador Maximiliano Jesús Moreno Zapata pelos ensinamentos ao longo dos anos, pelos trabalhos em parceria, pelas discussões científicas e pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Sou muito grato à equipe técnica do LabCri-UFMG Alexandre Melo, Carla Pereira e Luciana Flávia, que, durante um período, também foram meus colegas de trabalho. Agradeço pela troca de conhecimentos vivenciada neste período.

Aos meus colegas Juliana Assunção, Lucas Olímpio, Fernando Jardim e Isadora Martins, agradeço pelas discussões científicas, parceria, cafés, cervejas, risadas e pela inspiração constante para seguir melhorando a cada dia. Valorizo profundamente a amizade de vocês e torço pelo sucesso de cada um.

Agradeço a todas as pessoas que fizeram parte da minha vida, estejam próximas ou que já tenham partido. Sou grato por cada contribuição, certamente, há um pouquinho de vocês em cada linha escrita aqui.

Por fim, reitero meus agradecimentos ao LabCri-UFMG e ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“It’s all really there. That’s what really gets you. But you gotta stop and think about it to really get the pleasure about the complexity... the inconceivable nature of nature.”

Mr. Richard Phillips Feynman.

Resumo

Atualmente, há uma busca constante por novos materiais funcionais a fim de atender às demandas da sociedade nos mais variados campos. No entanto, adjacente a isto há a preocupação com a redução dos impactos ambientais causados pelos seres humanos e a sustentabilidade dos processos. Nesse contexto, Redes Metalorgânicas (MOFs) têm despertado grande interesse na comunidade científica devido à sua diversidade de aplicações, entre as quais se destacam a adsorção e absorção de gases. MOFs são construídas a partir de íons ou clusters metálicos ligados a ligantes orgânicos, formando estruturas porosas rígidas estáveis. Este trabalho possui como foco a produção, caracterização estrutural e morfológica de filmes baseados em redes metalorgânicas conhecidas por MOF-74, que apresentam poro 1D infinito em forma de favo de mel. A MOF-74 é um material altamente versátil para aplicações em sensoriamento de gases do efeito estufa, armazenamento seletivo de gases, transporte de fármacos e catálise devido a flexibilidade na escolha de metais e ligantes, tamanho dos poros e possibilidade de funcionalização química. Sintetizamos filmes policristalinos de Me-MOF-74 Me= (Zn, Co, Ni, Mg) crescidos por método solvotérmico, sob vidro condutor revestido de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO, $\text{SnO}_2\text{:F}$) e comprovamos sua obtenção utilizando técnicas de difração de raio X convencional $\theta - 2\theta$ (DRX) pela presença dos picos característicos desses materiais nos difratogramas. Os parâmetros cristalográficos obtidos para os filmes são $a=b\approx 26\text{\AA}$ $c\approx 6.8\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$ (simetria $R\bar{3}$) e são condizentes com a literatura. O filme Ni-MOF-74 sobre FTO produzido usando solução mista de DMF: H_2O : EtOH (1:1:1 vol) contendo (0,29mmol) de ácido 2,5 dihidroxitereftálico e (1,2 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado, em autoclave mantido a 120°C por 20h, apresentou a melhor aderência ao substrato, uniformidade e conectividade de crescimento das partículas que o formam e foi selecionado para ser investigado pormenorizadamente variando parâmetros como: temperatura, concentração dos reagentes e o tempo de síntese. Todos filmes de Ni-MOF-74 produzidos tiveram parâmetros cristalinos determinados com ajuda de experimentos de difração de raio X em ângulo rasante (GIXRD) e a morfologia investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). De maneira geral, observamos novamente parâmetros estruturais próximos a literatura, porém, grande variação no formato e tamanho de partículas em função dos parâmetros escolhidos para a síntese.

Palavras Chave: Difração de raio X, Redes Metalorgânicas, Caracterização Estrutural, Caracterização Morfológica.

Abstract

There is a constant search for new functional materials to meet society's demands in various fields to reduce the environmental impacts caused by humans and the sustainability of processes. In this context, Metal-Organic Frameworks (MOFs) have sparked great interest in the scientific community due to their number of applications like greenhouse effect gas absorption and adsorption. MOFs are constructed from metal ions or clusters linked through organic ligands, forming rigid and stable porous structures. This work focuses on films' production, structural characterization, and morphological analysis based on Metal-Organic Frameworks known as MOF-74, which exhibit infinite 1D honeycomb-shaped pores. MOF-74 is a highly versatile material with applications in greenhouse gas sensing, selective gas storage, drug delivery, and catalysis due to its uniform porosity, flexibility in choosing metals and ligands, pore size, and chemical functionalization possibilities. We synthesized polycrystalline films of Me-MOF-74 where Me = (Zn, Co, Ni, Mg), using the solvothermal method, on a fluorine-doped tin oxide-coated glass substrate (FTO, SnO₂:F) and confirmed their formation using conventional θ -2 θ X-ray diffraction (XRD) techniques, by observing the characteristic peaks of these materials in the X-ray diffractograms. The crystallographic parameters obtained for the films are $a = b \approx 26\text{\AA}$, $c \approx 6.8\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, and $\gamma = 120^\circ$ ($R\bar{3}$ symmetry), which are consistent with the literature. The Ni-MOF-74 film on FTO, produced using a mixed solution of DMF: H₂O: EtOH (1:1:1 vol) containing (0.29 mmol) of 2,5-dihydroxyterephthalic acid and (1.2 mmol) of nickel hexahydrate nitrate, in an autoclave kept at 120°C for 20 hours, exhibited the best substrate adhesion, uniformity, and particle growth connectivity and was selected for further investigation by varying parameters such as temperature, reagent concentration, and synthesis time. Films of Ni-MOF-74 on FTO were produced at different temperatures, reagent concentrations, and synthesis times. The crystallographic parameters of all these Ni-MOF-74 films were determined using grazing-incidence X-ray diffraction (GIXRD) experiments, and their morphology was investigated using scanning electron microscopy (SEM). In general, we observed structural parameters similar to the literature. Nevertheless, we observed a significant particle shape and size variation depending on the chosen synthesis parameters.

Keywords: X-ray diffraction, Metal-Organic Frameworks, Structural Characterization, Morphological Characterization.

Lista de Figuras

Figura 1: Etapas de produção dos gases essenciais no fornecimento de energia. Setas coloridas representam o fluxo de diferentes vetores energéticos ou subprodutos: verde, metano; azul, hidrogênio; vermelho, combustíveis tradicionais com alto teor de carbono; preto, eletricidade; branco, dióxido de carbono. Fonte [4]	17
Figura 2: Distribuição de publicações referentes as MOFs de 1998 a 2017 e suas aplicações em absorção, adsorção e separação de gases. Fonte: [6].....	18
Figura 3: Esquema de construção para uma rede metalorganicas. Fonte: [5].	20
Figura 4: Exemplo de diferentes clusters metálicos (SBUs) e seus respectivos ligantes orgânicos gerando diferentes MOFs. Fonte: [11]	21
Figura 5: Estrutura da MOF-74, SBUs conectadas ao ligante orgânico ácido dihidroxitereftálico. Oxigênio em vermelho; átomos de carbono em cinza; átomos de metal com número de coordenação 5 são mostrados em azul. Átomos de hidrogênio foram omitidos. Fonte: Adaptado [19]	23
Figura 6: Vista superior da estrutura porosa unidimensional mostrado para cada membro da série IR-Me-MOF-74 começando pelo menor (topo esquerdo) e estrutura química dos ligantes utilizados em sua construção. Os átomos de carbono são mostrados em cinza, os átomos de oxigênio em vermelho, os átomos dos metais em azul. Fonte: Adaptado de [36,37].	24
Figura 7: Métodos de crescimento de filmes através do método de síntese solvotermal na direita in-situ (direita) e ex-situ (esquerda). (a) Crescimento direto, (b) Crescimento secundário, (c) camada por camada, (d) Eletrodeposição, (e) spin-coating, (f) dip-coating, (g) Deposição eletroforética. Fonte: Adaptado de [58].	26
Figura 8: Espectro eletromagnético. Fonte: [63].	28
Figura 9: Esquema de funcionamento Tubo de raios X. Fonte: Adaptado de [63].	29
Figura 10: (a) Espectro contínuo da distribuição de intensidades em função do comprimento de onda para um filamento de tungstênio; (b) Curva de intensidade de raios X para um tubo de molibdênio com tensão de trabalho de 35kV. Fonte: Adaptado de [64].	30
Figura 11: Diagrama de energia para um átomo multi-eletrônico, e esquema de excitação e emissão indicado pelas setas. Fonte: Adaptado de [64].	31
Figura 12: (a) Representação genérica de célula unitária; (b) Rede tridimensional de pontos da rede cristalina.	32
Figura 13: Arbitrariedade na escolha de célula unitária. (a) Exemplos de células unitárias primitivas e (b) exemplos de células múltiplas. Fonte [67].	33
Figura 14: (a) Representação dos planos cristalinos; (b) Alguns planos paralelos em uma rede bidimensional. Fonte: Adaptado de [64].	35
Figura 15: Exemplos de famílias de planos cristalográficos. Fonte [63]	36
Figura 16: Visualização do fenômeno da difração através da Esfera de Ewald de raio $1/\lambda$ e espaço recíproco bidimensional de vetores a^* e b^*	38
Figura 17: A origem do padrão de difração policristalino a partir dos cones de difração usando a construção de Ewald, produzindo os anéis de Debye em uma superfície plana (detector) resultantes da orientação randômica dos cristalitos. Fonte: Adaptado de [63].	39
Figura 18: Representação geométrica para construção da Lei de Bragg. Fonte: Adaptado de [63].	40
Figura 19: Espectro de raios X de filme de Al (sobre camadas com total de 830Å ou 415 camadas atômicas) sob substrato de GaAs. (a) Raios X incidiu sobre todas as camadas, juntamente ao substrato, (b) Comportamento do sinal espalhado quando há reflexão total na superfície do filme e a supressão do substrato devido à pequena penetração do feixe. Fonte: [73].	44
Figura 20: Representação das Geometrias de medida em a) ângulo rasante fora do plano (out-plane GIXRD) b) ângulo rasante no plano (in-plane GIXRD) c) Esquema de intensidade de um filme	

medido mudando o ângulo de incidência, evidenciando o caráter de controle de penetração do feixe, evidenciando o filme e suprimindo o substrato. Fonte: [75].	45
Figura 21: (a) Geometria para difração de ângulo rasante caracterizado pela incidência em um ângulo constante e muito pequeno; (b) Esquema de penetração do feixe de raio X na amostra, de tal forma que os planos da superfície e de sua vizinhança próxima geram o padrão de difração conhecido. Fonte: Adaptado de [76] e [77].	46
Figura 22: Montagem utilizada para caracterizar os filmes por difração de raios X de ângulo rasante fora do plano (out-plane GIXRD) Fonte: Adaptado de website LabCri [80].	46
Figura 23: Setup básico para um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [79].	47
Figura 24: Volume de interação e origem dos sinais. Fonte: Adaptado de [80].	48
Figura 25- Comparação micrografia utilizando modo elétrons secundários ES a esquerda e elétrons retroespalhados ER a direita. Na parte superior se trata de um cartão de visita, com uma letra escrita em carbono (centro da imagem), para ER é possível observar o contraste de composição química (parte clara). Na parte inferior imagem da superfície um conector eletrônico, detalhes topográficos do espécime são observados devido a um forte efeito de iluminação oblíqua (contraste topográfico. Fonte: Adaptado de [83].	49
Figura 26: (a) Estrutura do Óxido de estanho SnO_2 , sendo a mesma estrutura da Rutile, grupo espacial ($P4_2/mnm$). (b) Na parte superior. Imagem MEV mostrando a morfologia da superfície com formatos e tamanhos de grãos diversos, enfatizando o caráter do filme fino policristalino de FTO. Na parte inferior uma micrografia eletrônica de transmissão (MET) da seção transversal do filme de FTO, mostrando a presença de estruturas lamelares (101) germinadas dentro dos grãos do material. Fonte: Adaptado de [89].	53
Figura 27- Imagens referentes ao processo de montagem dos filmes dentro do reator. (a) autoclave e reator de teflon utilizado, (b) disposição dos filmes verticalmente auxiliados pelo anel suporte, (c) e (d) retirada do filme da solução mãe após realização da síntese.	55
Figura 28: Representação esquemática da síntese para Me-MOF-74.	57
Figura 29: Representação esquemática da síntese para Ni-MOF-74 em diferentes temperaturas.	57
Figura 30: Representação esquemática da síntese para Ni-MOF-74 variando a concentração de massa.	58
Figura 31: Representação esquemática Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese.	59
Figura 32: Filmes sintetizados utilizando nitratos metálicos variados sendo respectivamente. a) Zn-MOF-74, b) Co-MOF-74, c) Ni-MOF-74 e d) Mg-MOF-74.	61
Figura 33: Difrátogramas da Zn-MOF-74, Co-MOF-74, Ni-MOF-74, Mg-MOF-74 e do substrato FTO. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Zn-MOF-74 [34] é representada como referência.	63
Figura 34: Imagens dos 6 filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em (a) 90 °C, (b) 100 °C, (c) 110 °C, (d) 120 °C e (e) 130 °C.	67
Figura 35: Escolha do ângulo ω de incidência para Ni-MOF-74 120°C, certificando que o substrato seja totalmente suprimido.	68
Figura 36: Perfis de difração dos filmes de Ni-MOF-74 preparados a diferentes temperaturas. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Ni-MOF-74 [34] (CIF CCDC-288477) é representada com referência.	69
Figura 37: Escolha do ângulo ω de incidência para a amostra Ni-MOF-74 sintetizada em 80°C	70
Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura em filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em (a) 90°C, (b)100°C, (c)110°C, (d) 120°C e (e) 130°C. utilizando magnificação de x30, x800 e na x1500 respectivamente.	74
Figura 39: Micrografia utilizada e seu respectivo histograma de distribuição de tamanhos médios de partículas para Ni-MOF-74 crescida em (a) 90°C, (b) 100°C, (c) 110°C, (d) 120°C e (e)130°C.	76

Figura 40: Imagens dos 5 filmes de Ni-MOF-74 sintetizados com concentração (a) C0, (b) C0/2, (c) C0/4, (d) C0/8, e (e) C0/16 onde C0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74 em 120°C (seção 4.2.3).	79
Figura 41: Perfis de difração dos filmes de Ni-MOF-74 preparados a diferentes concentrações. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Ni-MOF-74 [35] (CIF CCDC-288477) é representada com referência.	80
Figura 42: Microscopia Eletrônica de Varredura em filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes concentrações, utilizando magnificação de x30, x800 e na x1500: (a) C0, (b) C0/2, (c) C0/4, (d) C0/8 e (e) C0/16, onde C0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74 em 120°C (seção 4.2.3).	84
Figura 43: Micrografia utilizada e seu respectivo histograma de distribuição de tamanhos médios de partículas para Ni-MOF-74 (a) C0, (b) C0/2, (c) C0/4, (d) C0/8 e (e) C0/16, onde C0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74 em 120°C (4.2.3).	85
Figura 44: Imagens dos 3 filmes de Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese, sintetizados em 120°C com concentração fixa C0 (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas.	88
Figura 45: Perfis de difração dos filmes de Ni-MOF-74 preparados variando o tempo de síntese. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Ni-MOF-74 [35] (CCDC-288477) é representada com referência.	89
Figura 46: Microscopia Eletrônica de Varredura em filmes de Ni-MOF-sintetizada em 120 °C e em diferentes tempos (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas utilizando magnificação de x30, x800 e na x1500. (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas.	92
Figura 47: Micrografia utilizada e seu respectivo histograma de distribuição de tamanhos médios de partículas para Ni-MOF-74 sintetizada em 120 °C e em diferentes tempos (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas.	93
Figura 48: Esquema difratômetro geometria parafocal Bragg-Brentano. Fonte: Adaptado de [69]. ..	105
Figura 49: Ilustração das contribuições para perfil de linha para uma função Gaussiana e uma função Lorentziana. Fonte: [63].	110
Figura 50: Exemplo de alinhamento correto da altura da amostra no difratômetro a) Varredura da altura em z b) Varredura em ω $2\theta=0^\circ$. As linhas pontilhadas mostram a posição em que o difratômetro deve ser colocado. Fonte: [69].	117

Lista de Tabelas

Tabela 1- As 14 Redes de Bravais- Fonte: Adaptado [64].	34
Tabela 2- Formula que relaciona a distância interplanar aos parâmetros de rede e índices de Miller para diferentes sistemas cristalinos.	41
Tabela 3 Lista de reagentes e solventes utilizados nas sínteses.	52
Tabela 4: Configuração do difratômetro Empyrean-Panalytical e parâmetros de medida para os filmes de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg).	59
Tabela 5-Configuração do difratômetro Empyrean-Panalytical usado na caracterização de filmes de Ni-MOF-74.	60
Tabela 6: Tabela de posição dos picos de Bragg responsáveis por gerar os principais picos presentes no difratograma para os filmes Me-MOF-74 extraídos dos dados experimentais, parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos usando as equações (5.1), (5.2) e (5.3) e parâmetros de rede verificados em referências.	65
Tabela 7-Parâmetros de rede e volume de célula unitária calculados para diferentes temperaturas.	71
Tabela 8 Cálculo para tamanho de grão para Ni-MOF-74 sintetizadas em diferentes temperaturas. β a largura a meia altura dos picos, e θ a metade do ângulo referente aos picos selecionados.	72
Tabela 9- Tamanho médio de partícula calculados utilizando o programa Image J.	78
Tabela 10-Parâmetros de rede e volume célula unitária calculados para diferentes concentrações.	82
Tabela 11-Cálculo para tamanho de grão para Ni-MOF-74 sintetizadas em diferentes concentrações. β a largura a meia altura dos picos, e θ a metade do ângulo referente aos picos selecionados.	82
Tabela 12- Tamanho médio de partícula calculados utilizando o programa Image J.	88
Tabela 13-Parâmetros de rede e volume de célula unitária calculados para diferentes temperaturas.	90
Tabela 14-Cálculo para tamanho de grão para Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes tempos. β a largura a meia altura dos picos, e θ a metade do ângulo referente aos picos selecionados.	91
Tabela 15- Tamanho médio de partícula calculados utilizando o programa Image J.	95
Tabela 16- Configuração do difratômetro Empyrean-Panalytical usado na escolha do ângulo de incidência ω ótimo para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizado variando temperatura, concentração e tempo.	118

Lista de Abreviaturas e Siglas

MOF-	Rede Metalorgânicas
DRX-	Difração de raios X
DHTA-	2,5-ácido di-hidroxitereftálico
EtOH-	Etanol
DMF-	N,N-Dimetilformamida
GIXRD-	Difração de raio X em ângulo rasante
MEV-	Microscopia eletrônica de varredura
FWHM-	Largura a meia altura
IUPAC-	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
CCDC-	Cambridge Crystallographic Data Center
SBU-	<i>Secondary Building unit</i>
IUCR-	<i>International Union of Crystallograph</i>
ES-	Elétrons secundários
ER-	Elétrons retroespalhados

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Objetivos	18
1.1.1	Geral	18
1.1.2	Específicos	19
2	Redes Metalorgânicas: Estrutura, Síntese e Aplicações.....	20
2.1	MOF-74.....	22
2.2	Filmes Baseados em MOFs.....	24
3	Difração de Raios X e Cristalografia: Conceitos, Aplicações e Técnicas Avançadas	27
3.1	Cristal	31
3.2	Difração de raios X e Fator de Estrutura	37
3.3	Difração de raios X por policristais.....	38
3.4	Posições dos picos de Bragg	39
3.5	Formas de perfil dos picos de difração.....	41
3.6	Difração de ângulo rasante (GIXRD).....	43
4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
5	Materiais e Métodos	51
5.1	Reagentes Utilizados	52
5.2	Substrato FTO e seu preparo	52
5.3	Produção de filmes de Me-MOF-74, Me= (Zn, Co, Ni, Mg).....	54
5.3.1	Zn-MOF-74	55
5.3.2	Co-MOF-74.....	55
5.3.3	Ni-MOF-74.....	56
5.3.4	Mg-MOF-74.....	56
5.4	Produção de filmes de Ni-MOF-74	57
5.4.1	Variação da temperatura de síntese	57
5.4.2	Variação da concentração.....	58
5.4.3	Variação do tempo de síntese	59
5.5	Difração de raio X	59
5.6	Microscopia eletrônica de varredura	60
6	Filmes de MOF-74 :Síntese de Filmes de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) sobre FTO	61
6.1	Caracterização Cristalográfica de Filmes de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) sobre FTO	62
7	Seleção e Escolha da Ni-MOF-74.....	66
7.1	Filmes de Ni-MOF-74 variando a temperatura de síntese.....	67
7.1.1	Síntese	67

7.1.2	Caracterização cristalográfica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes temperaturas	70
7.1.3	Caracterização morfológica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes temperaturas	73
7.2	Ni-MOF-74 variando a concentração da síntese	78
7.2.1	Síntese	78
7.2.2	Caracterização cristalográfica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes concentrações.	79
7.2.3	Caracterização morfológica dos filmes de Ni-MOF-74 em diferentes concentrações	83
7.3	Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese	88
7.3.1	Síntese	88
7.3.2	Caracterização cristalográfica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes tempos de síntese.....	90
7.3.3	Caracterização morfológica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes tempos de síntese.....	91
8	Conclusões	96
9	Sugestão para trabalhos futuros.....	98
	Referências	100
	APÊNDICE A- Correções e Modelagem em Difração de Raios-X	105
	Correções para as posições dos picos de Bragg	105
	Formas de perfil e correções dos picos de difração.....	107
	Intensidade do perfil de difração	111
	APÊNDICE B- Alinhamento e Configuração Experimental	116
	Alinhamento do difratometro Empyrean-Panalytical.....	116

1 Introdução

O aumento populacional mundial, estimado em cerca de 8 bilhões de pessoas em 2023, com projeções de um crescimento ainda maior nas próximas décadas, traz consigo a demanda de um desenvolvimento industrial e tecnológico capaz de atender a sociedade atual. Existe uma crescente preocupação com as mudanças climáticas e os impactos ambientais decorrentes da atividade [1]. É incontestável que a ação antrópica tem contribuído para o aquecimento global, através do aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), resultando em um aumento médio de 1,1°C na temperatura global da superfície terrestre durante o período de 2011-2020, em comparação com o período de 1850-1900 [2]. Algumas das principais causas são: uso insustentável de fontes de energia, principalmente advinda de combustíveis fósseis, desmatamento para uso da terra como campos de produção de alimentos ou pastagens, mudança de estilos de vida e padrões de consumo e produção entre regiões, expansão urbana e a exploração acelerada dos recursos naturais. Problemas estes inerentes à dinâmica da sociedade atual, porém, resultando em uma cadeia global de eventos que impactam diretamente as gerações futuras, comprometendo o meio ambiente, biodiversidade, qualidade do ar e da água, entre outros [3].

Atualmente, a principal fonte de energia mundial é proveniente dos combustíveis fósseis, responsáveis por aproximadamente 85% da matriz energética global, enquanto os outros 15% são distribuídos entre fontes como hidroelétrica, térmica, nuclear entre outras. No entanto, o uso desses combustíveis gera um aumento na emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, representando uma ameaça ao meio ambiente e contribuindo para o aquecimento global.

Diante desses desafios, surge a necessidade de adotar medidas que promovam o desenvolvimento sustentável, equilibrando o progresso econômico junto a conservação do meio ambiente. As redes metalorgânicas (MOFs), incluindo a MOF-74 utilizada neste trabalho, demonstram grande potencial como materiais promissores na captura de CO₂ e CH₄, bem como no armazenamento de hidrogênio, visando reduzir as emissões de gases do efeito estufa ao longo da cadeia energética atual e atender à crescente demanda por combustíveis mais limpos, como mostrado na Figura 1.

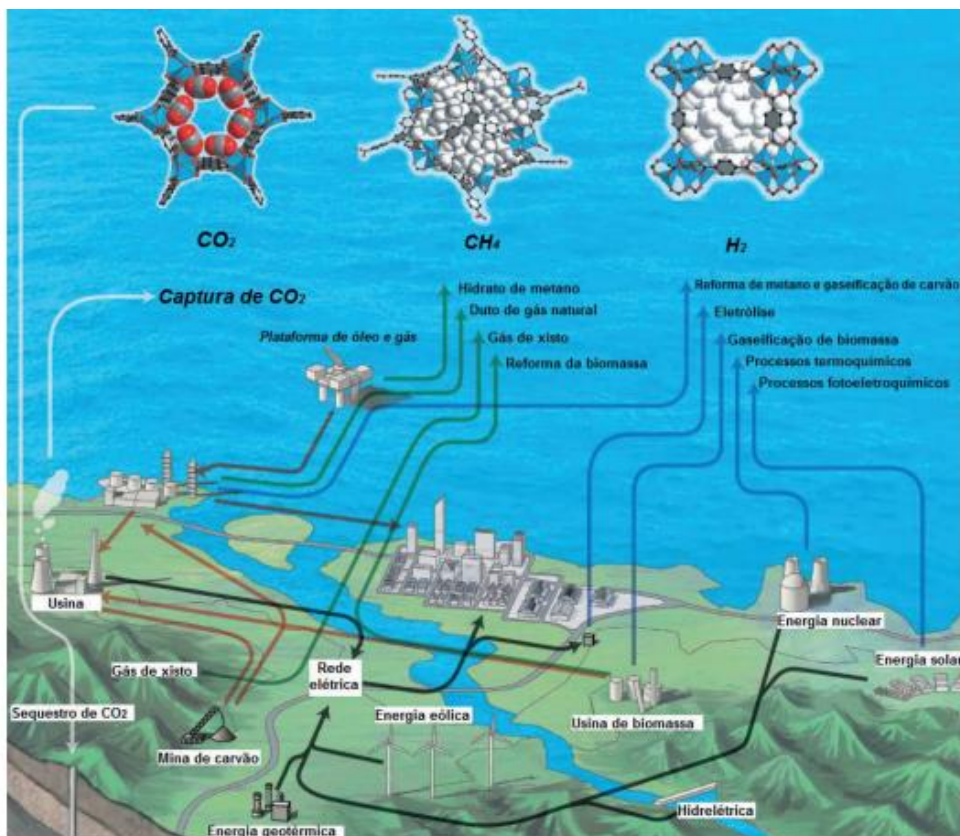


Figura 1: Etapas de produção dos gases essenciais no fornecimento de energia. Setas coloridas representam o fluxo de diferentes vetores energéticos ou subprodutos: verde, metano; azul, hidrogênio; vermelho, combustíveis tradicionais com alto teor de carbono; preto, eletricidade; branco, dióxido de carbono. Fonte [4]

A utilização das MOFs no segmento de energia limpa e renovável segue várias vertentes, sendo uma delas a aplicação em sensores de gases e processos de captura e separação de gases do efeito estufa em processos industriais de pré ou pós combustão, visando monitorar a emissão e mitigar o impacto ambiental.

Um dos principais meios de captura do gás de CO_2 é por meio de absorção química, fazendo uso de solventes, como soluções de monoetanolamina (MEA). Este processo possui alta seletividade e eficiência, porém, com algumas desvantagens, por exemplo: perda de eficiência com o tempo, pouca estabilidade térmica e demanda de grande quantidade de energia para regenerar o solvente. Há outros processos como adsorção física por meio das zeólitas, que são uma classe de materiais comumente constituídos por aluminossilicatos. As zeólitas compartilham características e aplicações similares as MOFs, sendo amplamente difundidas na indústria. A principal vantagem do uso de zeólitas é a sua excelente seletividade na adsorção de CO_2 à temperatura ambiente, além de sua estabilidade a altas temperaturas [5]. No entanto, é importante mencionar que seu uso também apresenta algumas desvantagens significativas. A

maior delas é alta afinidade por água e a alta demanda de energia para regenerá-la, o que pode representar um desafio considerável em certos cenários industriais.

Embora tenham sido relatadas diversas estruturas de redes metalorgânicas ao longo dos anos, são poucas as que foram realmente testadas quanto à sua aplicação na separação e adsorção de gases, ou no uso em sensores, conforme ilustrado na Figura 2.

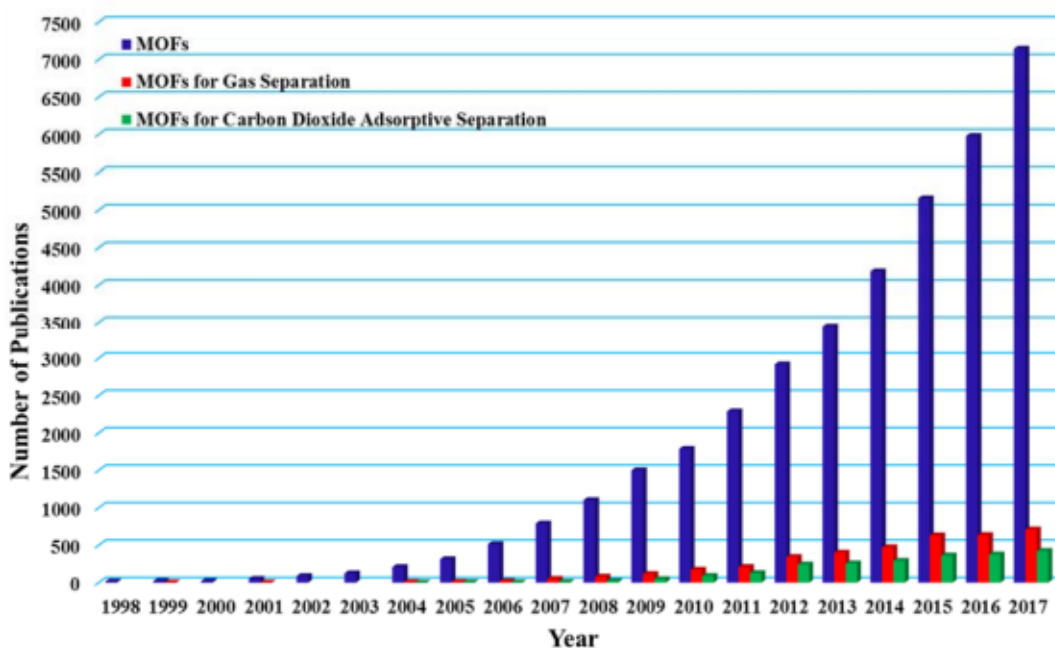


Figura 2: Distribuição de publicações referentes as MOFs de 1998 a 2017 e suas aplicações em absorção, adsorção e separação de gases. Fonte: [6]

Por essa razão, o presente trabalho tem como pretensão explorar a síntese de filmes baseados em MOF-74 variando parâmetros físicos e químicos, afim de investigar o impacto destas variações na estrutura e morfologia dos filmes, utilizando difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) como meios de investigação, fornecendo um panorama analítico sobre as condições apropriadas de síntese a fim de uma possível aplicação em dispositivos dos filmes de MOF-74 em sensores de gases do efeito estufa, contribuindo assim para o avanço da pesquisa nesta área de materiais em energia limpa e renovável.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Sintetizar filmes compactos, homogêneos livre de defeitos, baseados em redes metalorgânicas do tipo MOF-74 utilizando diferentes parâmetros químicos e físicos, investigando o efeito da mudança de tais parâmetros em sua estrutura e morfologia, sob

perspectiva de uma aplicação futura em um dispositivo de sensoriamento de gases do efeito estufa.

1.1.2 Específicos

- Preparar filmes utilizando diferentes precursores de sais metálicos Me-MOF-74, (Me = Zn, Co, Ni, Mg).
- Avaliar e selecionar filmes para uma possível aplicação/dispositivação futura.
- Investigar os efeitos da variação da temperatura, concentração e tempo de síntese nas propriedades dos filmes.
 - Caracterizar a estrutura cristalina dos filmes sintetizados utilizando técnicas de difração de raios X.
 - Caracterizar a morfologia dos filmes sintetizados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 Redes Metalorgânicas: Estrutura, Síntese e Aplicações

As redes metalorgânicas, do inglês *Metal Organic Frameworks* (MOFs), são compostos cristalinos porosos formados por íons ou clusters metálicos interconectados por ligantes orgânicos (Figura 3) cuja organização formam vazios potenciais (poros) em sua estrutura [7]. O termo MOF foi introduzido pela primeira vez por Omar Yaghi e seus co-autores em um trabalho reportando a síntese de um composto formado por Zn(II) e 1,4 benzeno-dicarboxilato, chamada MOF-5 [8]. Desde sua descoberta, o estudo das MOFs tem sido uma área de pesquisa amplamente explorada em diversas áreas, abrangendo a descoberta de novas estruturas, novos métodos de síntese, caracterizações e aplicações. As MOFs apresentam características únicas em comparação com outros materiais porosos, como uma ampla área superficial, estrutura projetável e tamanho ajustável de poros.



Figura 3: Esquema de construção para uma rede metalorgânicas. Fonte: [5].

Em 2003 Yaghi e O’Keneeffe publicaram o trabalho descrevendo uma metodologia conceitual de construção capaz de prever a topologia final das diferentes redes metalorgânicas, nomeada Síntese Reticular [10]. Nesse trabalho Yaghi descreve o processo de montagem das MOFs através dos blocos de construção moleculares rígidos, chamados unidades secundárias de construção, ou do inglês *secondary building units* SBUs, definidas como “complexos e/ou clusters moleculares nos quais os modos de coordenação do ligante e as geometrias de coordenação do metal podem ser utilizados na transformação desses fragmentos em redes estendidas porosas usando ligantes politípicos” [4]. A ligação das SBUs aos ligantes orgânicos é do tipo covalente podendo ser entendida como uma ligação do tipo ácido/base de Lewis, gerando assim uma série de possíveis estruturas com topologias multivariadas. A Figura 4 abaixo mostra alguns exemplos de construção de MOFs a partir das SBUs e os ligantes orgânicos.

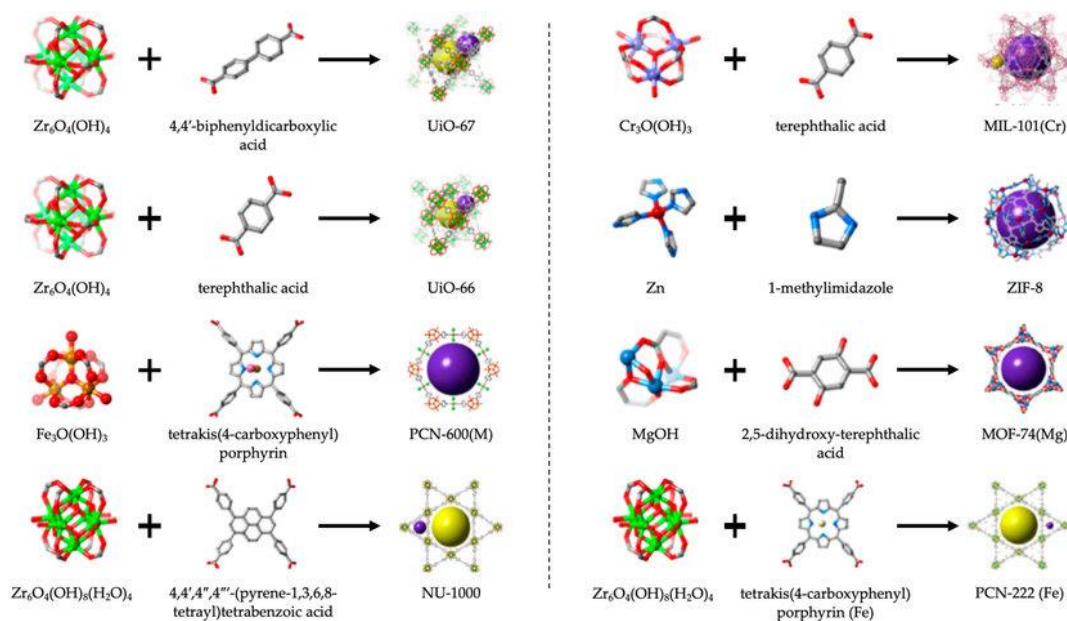


Figura 4: Exemplo de diferentes clusters metálicos (SBUs) e seus respectivos ligantes orgânicos gerando diferentes MOFs. Fonte: [11]

O interesse no estudo das MOFs vem aumentando devido as MOFs possuírem uma área superficial ultraelevada (normalmente entre ~ 1.000 a $\sim 10.000 \text{ m}^2/\text{g}$) e poros de volume considerável [12–14]. Vale ressaltar a versatilidade na construção das MOFs, sendo possível construir essas estruturas com cerca de 86 metais diferentes e aproximadamente 1.000 ligantes distintos [15] gerando assim cerca de mais de 20.000 possíveis estruturas [12]. Suas propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas a partir de mudanças nos processos sintéticos ou pós-sintéticos [12,16]. As estratégias de síntese abrangem a escolha criteriosa ou a modificação dos íons que compõem os sítios metálicos, bem como a seleção de diferentes espaçadores orgânicos. Essas abordagens permitem o controle do formato e da abertura dos poros, visando a sua utilização ou aplicação específica. Outra maneira de controlar as propriedades das MOFs é através da funcionalização dos poros, seja durante o processo de síntese ou em etapas pós-síntese. Esse procedimento geralmente envolve a abertura dos poros, permitindo acesso aos sítios metálicos insaturados, seguido ou não da inclusão de outras moléculas que contribuam para a eficiência seletiva desses sítios [17]. O controle criterioso do tamanho do poro, sua geometria e funcionalização interna abre caminho para uma ampla gama de possíveis aplicações. Por exemplo, adsorção de gases [18,19], armazenamento de hidrogênio e gás metano [20,21], sequestro de dióxido de carbono [22]. Há também a possibilidade de uso das MOFs explorando suas propriedades óticas e eletrônicas, catálise [23], separação de gases e moléculas [24], transporte de fármacos [25], sensores químicos [26], sensores de gases [27], propriedades luminescentes [28], ferroelétricas [29], magnéticas [30], por exemplo.

A nomenclatura utilizada para descrever MOFs ainda não é uniformizada e varia de acordo com o laboratório ou instituição de descoberta do material. No entanto a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) publicou em 2013 o projeto “*Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers*” [7] afim de unificar características comuns e minimizar divergências sobre nomenclatura dos materiais. Desde então, entende-se que as MOFs fazem parte de uma subclasse de materiais chamados polímeros de coordenação, sendo estes definidos pelo mesmo órgão como: “um composto de entidades de coordenação metal–ligante orgânico que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões gerando vazios potenciais em sua estrutura”, sem exigência de cristalinidade ou determinação da estrutura e morfologia. Como não há um consenso de nomenclatura dos materiais, é bastante comum ver descrições na literatura utilizando a própria fórmula empírica, como por exemplo: $[(\text{Fe}(\text{OH})\text{BDC})]$ ou $[\text{Zn}_4(\text{O})(\text{BDC})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ onde BDC= 1,4- benzenodicarboxilato, sendo possível distinguir o metal que constitui as SBUs e o ligante orgânico. É ainda mais usual a utilização de um acrônimo, normalmente a classificação para o material seguido de um número ou referência ao autor descobridor, laboratório ou instituição da descoberta. Alguns dos acrônimos muito citados são:

- MIL-n = material desenvolvido pelo Instituto Lavoisier [31];
- KHUST-n = Hong Kong University of Science and Technology [13];
- ZIF-n = Zeolitic Imidazole Framework [32];
- CPO-n = Coordination Polymer of Oslo [33];
- IRMOFs= Isorecticular Metal Organic Framework [10].

2.1 MOF-74

A MOF-74 faz parte de uma família de materiais reportados pela primeira vez em 2005 por Rosi e Yaghi [34] e sua nomenclatura na literatura pode variar, sendo também chamada de Me-MOF-74, onde Me = $(\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Ti}^{2+})$ representa os diferentes íons metálicos divalentes que podem ser utilizados na síntese, CPO-27, $\text{M}_2(\text{dobdc})$ ou $\text{M}_2(\text{dhtp})$ sendo M_2 os metais e os ligantes orgânicos $\text{dobdc}4-(2,5\text{-dioxido-1,4-benzenedicarboxilato})$ ou $\text{dhtp}4-(2,5\text{-dihidroxitereftálico})$. Nesse trabalho adotaremos a nomenclatura Me-MOF-74.

Cada metal divalente presente na SBU da Me-MOF-74 é coordenado por 5 átomos de oxigênio originários do ligante 2,5-dihidroxitereftálico (DHTA) e coordenado no interior do poro por átomos de oxigênio ou nitrogênio, provenientes dos solventes (Figura 5). Muito comumente moléculas de H_2O ou de dimetilformamida (DMF) compartilham a coordenação

dos metais sem grandes perturbações na estrutura tridimensional da MOF. A SBU para Me-MOF-74 é formada por hastes unidimensionais helicoidais, alternando a coordenação do metal ao longo das arestas da estrutura, gerando assim eixos de rotação do tipo 3_1 e 3_2 característicos do grupo de espaço $R\bar{3}$ (nº 148), romboédrico com eixos hexagonais, gerando assim uma estrutura com poro infinito 1D de topologia hexagonal do tipo favo de mel [34,35] como mostrado na Figura 5.

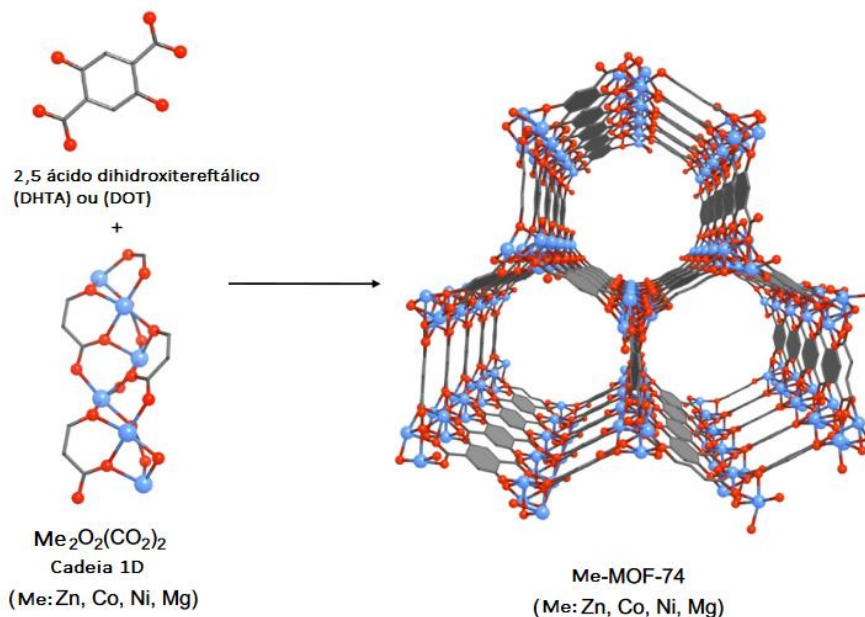


Figura 5: Estrutura da MOF-74, SBUs conectadas ao ligante orgânico ácido dihidroxitereftálico. Oxigênio em vermelho; átomos de carbono em cinza; átomos de metal com número de coordenação 5 são mostrados em azul. Átomos de hidrogênio foram omitidos. Fonte: Adaptado [19]

O tamanho de poro da MOF-74 é de aproximadamente $12\text{\AA}$, mas ele pode ser estendido até $98\text{\AA}$ modificando as cadeias do ligante, gerando Me-MOF-74 isoreticulares (IR-Me-MOF-74) com a mesma estrutura rígida típica favo de mel [33] como mostrado Figura 6.

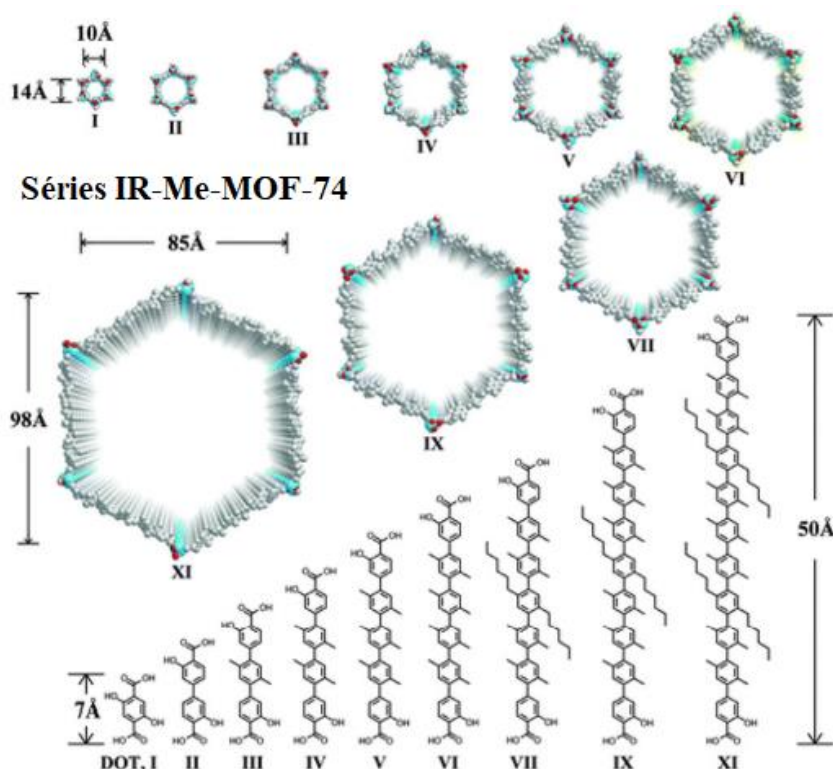


Figura 6: Vista superior da estrutura porosa unidimensional mostrado para cada membro da série IR-Me-MOF-74 começando pelo menor (topo esquerdo) e estrutura química dos ligantes utilizados em sua construção. Os átomos de carbono são mostrados em cinza, os átomos de oxigênio em vermelho, os átomos dos metais em azul. Fonte: Adaptado de [36,37].

2.2 Filmes Baseados em MOFs

Apesar de todos os avanços no cenário científico envolvendo as MOFs desde que Yaghi e Li reportaram as redes metalorgânicas em 1999 [8], o preparo de filmes de MOFs é um campo relativamente novo. Um dos primeiros trabalhos sobre filmes de MOFs foi reportado em 2005 por Nele, Fisher e seu grupo, que fizeram filmes de MOF-5 sob substratos funcionalizados [38]. Desde então, têm sido empregados consideráveis esforços na preparação de filmes de MOFs com aplicações abrangentes em diversas áreas. Produzir o material em forma de filme, em comparação com o material em forma de pó (usualmente o produto final das MOFs), proporciona algumas vantagens, entre elas: difusão mais rápida de moléculas, propriedades superficiais predominantes e integração a dispositivos [39], por exemplo. Em geral, filmes de MOF são usados tanto como camadas finas suportadas (deposição de MOFs já sintetizadas ou crescimento direto no substrato) [40] ou como filmes híbridos MOF-polímero, membranas de matriz mista [41], entre outros. Existe uma extensa gama de substratos disponíveis, cada um possuindo propriedades, geometrias e funcionalidades distintas, que são empregados para o crescimento e deposição de filmes de MOFs. Portanto, as possibilidades de exploração de

propriedades e combinações são notáveis, especialmente quando levamos em consideração a natureza porosa e a versatilidade química inerentes aos compostos. Embora as propriedades dos filmes de MOF variem em função da aplicação final, o principal foco geralmente é obter filmes de MOF homogêneos, bem aderidos ao substrato e livre de defeitos, usualmente controlando a espessura do filme depositado [42]. Além disso, considerar a estabilidade e durabilidade dos filmes a fatores ambientais, tais como, resistência à água, temperatura e pressão, por exemplo, são fatores que desempenham papéis importantes em diversas aplicações [43].

Além das principais aplicações, como armazenamento de gás, separação e catálise, os filmes de MOFs também têm sido foco de interesse para tecnologias mais avançadas, como uso em dispositivos eletrônicos, fotônicos e de detecção [44]. A fabricação de dispositivos com MOFs é possível graças à possibilidade de revestimentos homogêneos, monolíticos, livres de defeitos, densos e orientados com localização e padronização permanentes. Há também características intrínsecas de serem controladas no material deposto em formato de filme, como por exemplo: rugosidade, defeitos de crescimento, propriedades interfaciais (coesão, adesão ao substrato), propriedades mecânicas, estabilidade, densidade, tamanho dos cristais, alinhamento, etc.

Para enfrentar esses desafios e atender às demandas, diferentes métodos de preparação de filmes MOF foram desenvolvidos nos últimos anos. Nos concentraremos nos métodos de síntese solvotermal [31], no entanto, também existem métodos baseados em deposição do material em pó via *spin-coating* [45], *dip-coating* [46], *hot-pressing* [47], síntese através de interface [48,49], contra difusão [50,51], camada por camada ou epitaxia por fase líquida [52], eletroquímica [53], deposição química em fase de vapor [54], deposição de camada atômica ou molecular [49,55].

Os métodos solvotermais de deposição de filmes podem ser realizados de diversas maneiras, sendo divididas em técnicas *in-situ* e *ex-situ*. Os métodos *in-situ*, em sua maioria, derivam de métodos gerais de cristalização de MOF, propiciando a formação de filmes de MOF compactos, uniformes e interconectados cuja morfologia e espessura são controladas pela concentração dos precursores, tempo, temperatura e taxa de resfriamento do meio reacional. O método utilizado neste trabalho se trata do método *in-situ*, chamado de método direto, consistindo em colocar a solução precursora em contato com o substrato, que é colocado verticalmente em uma autoclave a uma certa temperatura durante um período de tempo. Há diversos outros métodos que fazem uso de substratos funcionalizados ou núcleos secundários de crescimento [49] nos quais os materiais são pré sintetizados em pequenos núcleos, que serão

as matrizes de crescimento para cristais de maior tamanho [42]. Já nos métodos *ex-situ* de deposição dos filmes, com destaque para os métodos *dip-coating* e *spin-coating* [42,56,57], o crescimento se dá através da deposição da solução precursora no substrato, necessitando de energia de ativação, *i.e* aumento da temperatura, para formação do material. A Figura 7 , mostra esquemas usuais dos métodos de deposição *in-situ* e *ex-situ*.

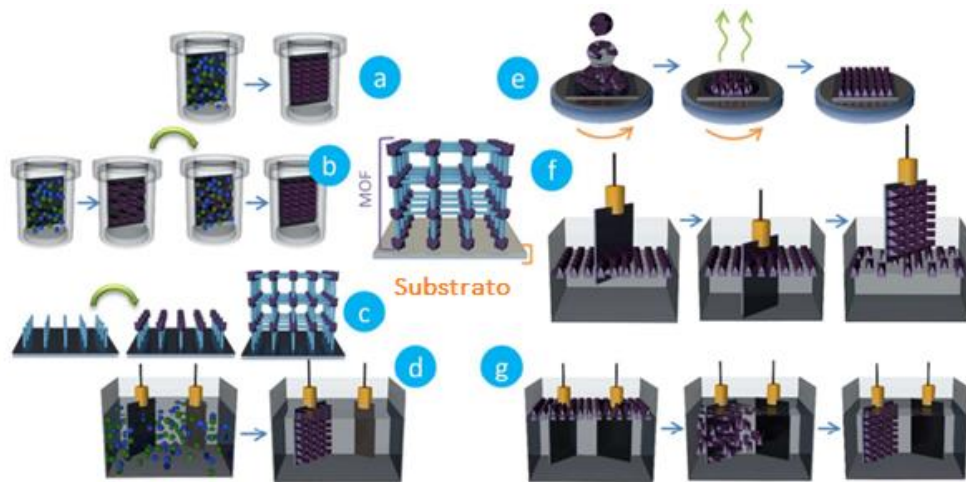


Figura 7: Métodos de crescimento de filmes através do método de síntese solvotermal na direita *in-situ* (direita) e *ex-situ* (esquerda). (a) Crescimento direto, (b) Crescimento secundário, (c) camada por camada, (d) Eletrodeposição, (e) *spin-coating*, (f) *dip-coating*, (g) Deposição eletroforética. Fonte: Adaptado de [58].

3 Difração de Raios X e Cristalografia: Conceitos, Aplicações e Técnicas Avançadas

Em 28 de dezembro de 1895 Wilhelm Conrad Röntgen um físico alemão que conduzia estudos com raios catódicos utilizando ampolas de Crooks [59] publicou um trabalho na *Physico-Medical Society of Wurtzburg*, Alemanha, dividido em dois artigos com título “*Ueber eine neue Art von Strahlen*” traduzindo para português, “Sobre um novo tipo de raios” referente ao descobrimento de uma radiação de natureza desconhecida chamada raios X. O trabalho de Röntgen foi disseminado rapidamente, ganhando uma tradução para o inglês, sendo publicado em 23 de janeiro de 1896 na revista inglesa *Nature*, e em 8 de fevereiro e 14 de fevereiro do mesmo ano na revista americana *Science* e na revista francesa *L'Eclairage Electrique* [60] respectivamente. Essa ampla divulgação, em um curto período de tempo, popularizou uso dos raios X, ressalva-se, de forma precoce, tendo em vista o pouco conhecimento sobre efeitos relacionados à exposição aos raios X, manuseio correto e dosimetria segura. Inicialmente raios X foram utilizados em hospitais para fazer radiografias, mas também em usos cotidianos na época, como em lojas de sapato, para entretenimento em cinemas e exposições, salões de beleza para enfraquecer os pelos causando sua queda, entre outras aplicações não convencionais [61].

É notória a importância da descoberta dos raios X feita por Röntgen bem como aprimoramento de seu uso, o qual impactou e beneficiou diretamente a sociedade em diversos âmbitos. As técnicas de radiografia de raios X tornaram-se procedimentos simples, rápidos e não invasivos para diagnosticar fraturas, cáries nos dentes, bloqueios em vasos sanguíneos, infecção nos pulmões (pneumonia), tumores, entre outros males por exemplo, fazendo parte da rotina de qualquer unidade de saúde ao redor do mundo atualmente.

O comprimento de onda para os raios X está compreendido entre 0,1 a 100Å aproximadamente (0,2 a 130KeV). Os raios X possuem alta energia e poder de penetração sendo classificado como radiação ionizante devido sua capacidade de causar danos nos tecidos humanos [62]. Em cristalografia, nos experimentos de difração de raios X, os comprimentos de onda comumente utilizados são de aproximadamente 0,5 a 2,5Å, por serem da ordem das distâncias interatômicas [63]. A título de comparação o espectro visível está compreendido entre 3.500 a 7.500Å aproximadamente, ou seja, os raios X possuem comprimento de onda $\sim 10^4$ ordens de grandeza menores que a luz visível. A Figura 8 elucida o espectro eletromagnético

em função do comprimento de onda para as ondas eletromagnéticas conhecidas, destacando a localização dos raios X em relação aos demais.

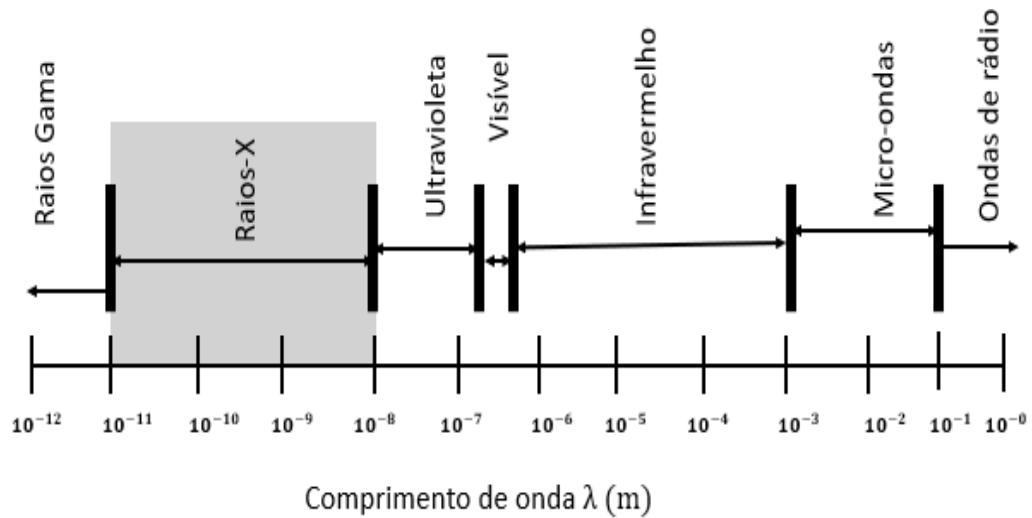


Figura 8: Espectro eletromagnético. Fonte: [63].

Em laboratórios convencionais os raios X são produzidos em tubos selados a vácuo de vidro ou cerâmica, contendo uma fonte de elétrons chamada cátodo, originada a partir de um filamento de tungstênio percorrido por corrente, e um alvo metálico, o ânodo, que pode ser constituído por diferentes metais tais como cobre, molibdênio, cobalto, ferro, prata, tungstênio entre outros. Entre os terminais do cátodo e ânodo é aplicada uma alta tensão, normalmente entre 30 a 60kV. A corrente que circula pelo filamento, usualmente é de 10 a 50mA, sendo responsável pelo aquecimento do filamento e por conseguinte pelo fenômeno de emissão termiônica dos elétrons, onde os elétrons se desprendem do material do filamento e acelerados pela diferença de potencial aplicados entre os terminais, formando assim um feixe de elétrons que se choca contra o ânodo sofrendo uma drástica desaceleração e dessa forma gerando no processo os raios X. Esse processo de geração de raios X é bastante ineficiente, menos de 1% da energia gasta na geração é convertida em radiação útil, sendo o restante convertido em calor. Devido a isto é preciso que ânodo do tubo de raios X seja resfriado, usualmente com água circulante ou ar. Um esquema de um tubo de raios X é mostrado na Figura 9.

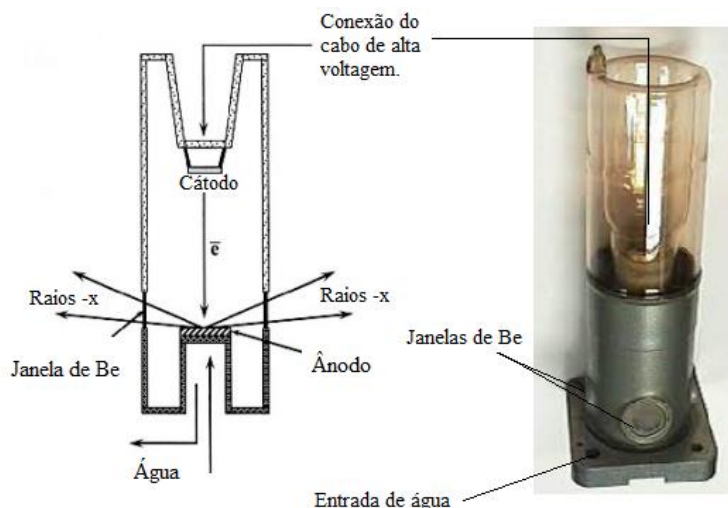


Figura 9: Esquema de funcionamento Tubo de raios X. Fonte: Adaptado de [63].

Em um tubo de raios X, os elétrons emitidos pelo cátodo são bruscamente frenados durante o choque contra o ânodo, essa desaceleração pode acontecer instantaneamente ou gradualmente. À desaceleração dos elétrons leva à emissão de radiação em um largo espectro de comprimentos de onda de forma contínua, chamada de radiação branca ou *bremsstrahlung* como mostrado na Figura 10a. Há também a emissão de radiação decorrente de transições eletrônicas dos átomos do ânodo. Isso acontece porque os elétrons emitidos pelo cátodo interagem com as camadas eletrônicas mais internas dos átomos do alvo causando a ejeção preferencial de elétrons dessas camadas e gerando vacâncias, que são ocupadas por elétrons de camadas mais externas desses átomos. Com isto ocorre a emissão de fótons com a energia equivalente à diferença de energia entre as camadas dos átomos do alvo, chamada de raios X característicos. O nome ressalta que cada material do ânodo emitirá fótons com comprimentos de onda discretos, como pode ser observado na Figura 10b, na qual o espectro de emissão característico sempre ocorre sobreposto ao espectro contínuo mencionado na Figura 10a. É importante ressaltar que a produção dos raios X característicos se trata de um fenômeno quântico, pois é necessário que a energia do elétron emitido pelo cátodo exceda uma quantidade bem definida de energia para que o elétron do átomo seja ejetado. Isto pode ser observado variando a tensão entre cátodo e ânodo, por exemplo, para tensões menores que 20,0kV para o molibdênio ou abaixo de 69,5kV para o Tungstênio não ocorre a produção de radiação característica, pois elétrons com energia menores que as mencionadas acima não há ejeção dos elétrons dos átomos do ânodo.

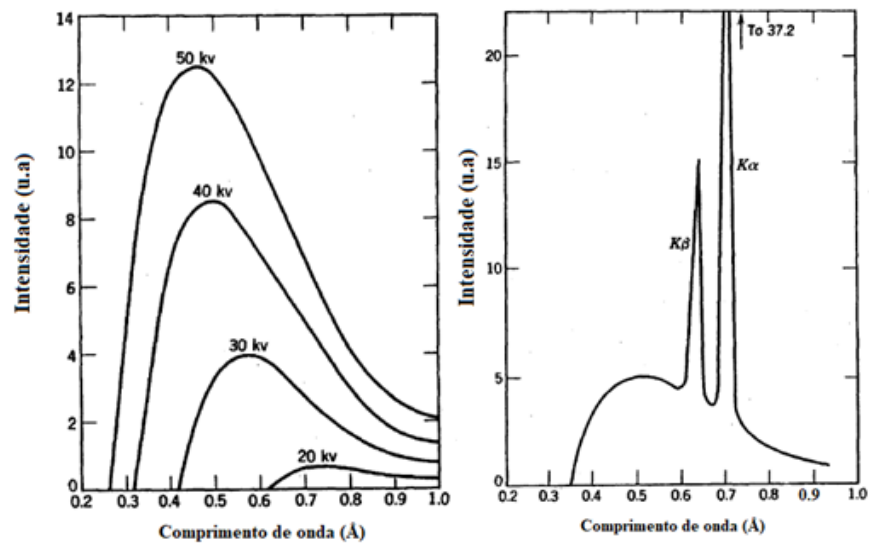


Figura 10: (a) Espectro contínuo da distribuição de intensidades em função do comprimento de onda para um filamento de tungstênio; (b) Curva de intensidade de raios X para um tubo de molibdênio com tensão de trabalho de 35kV. Fonte: Adaptado de [64].

Quando os elétrons do átomo do ânodo sofrem transição da camada L para a camada K, tem-se a formação de linhas de emissão de raios X característicos chamado $K\alpha$. Se a transição for da camada M para a camada K, tem-se linhas de emissão de raios X característicos $K\beta$. Similarmente, originam-se as linhas de emissão de raios X característicos $L\alpha$ e $L\beta$ através de uma transição eletrônica das camadas M e N, respectivamente. Um diagrama simples que representa o processo de absorção de energia e emissão de fótons de raios X é mostrado na Figura 11. As letras gregas α , β e γ são usadas para designar a ordem da intensidade dos raios X provenientes de uma determinada camada excitada. A radiação correspondente a denominação β será sempre de menor probabilidade de ocorrência e maior energia que a denominação α e a transição γ terá menor probabilidade de ocorrência e será mais energética que a transição β e assim sucessivamente.

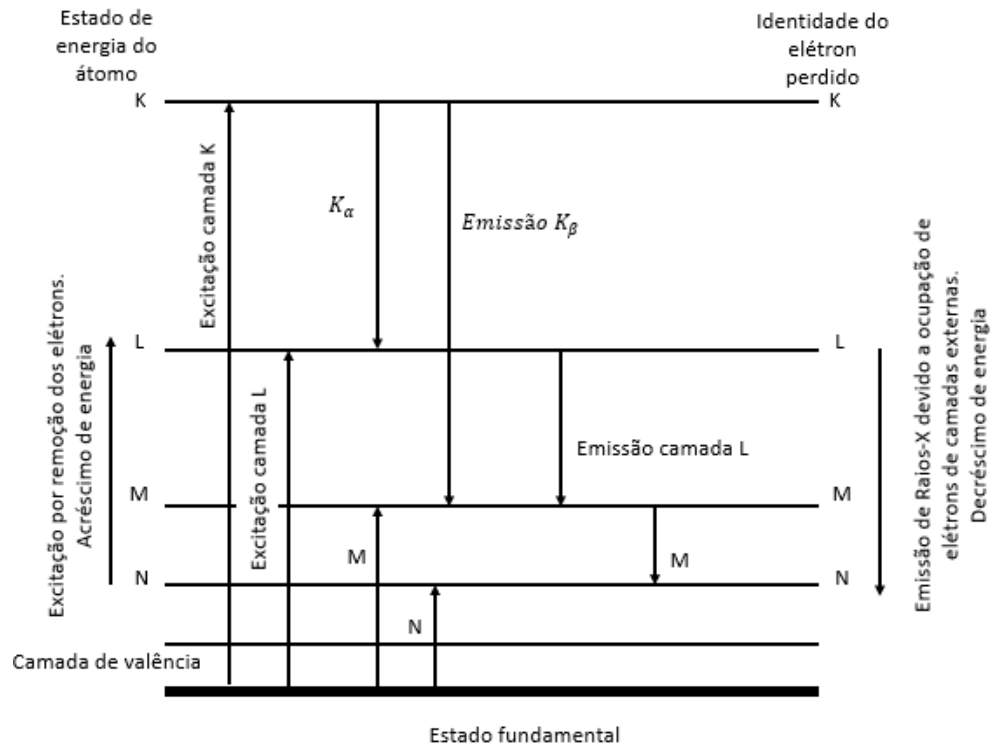


Figura 11: Diagrama de energia para um átomo multi-eletrônico, e esquema de excitação e emissão indicado pelas setas. Fonte: Adaptado de [64].

3.1 Cristal

A matéria se apresenta de maneira geral em três diferentes estados: sólido, líquido e gasoso. Podemos dizer que cristal se trata de uma classe de sólidos que possuem propriedades características bem definidas. Segundo a União Internacional de Cristalografia (*International Union of Crystallography- IUCr*) a definição de cristal é:

“um material que iluminado por radiação com comprimento de onda da ordem angstroms produz padrão tridimensional de picos discretos de difração”. [65]

Considerando a definição da IUCr, podemos também redefinir cristal como um objeto no qual os átomos que o constituem possuem organização de longo alcance nas três dimensões do espaço. Em contraposição, materiais amorfos apresentam disposição aleatória dos átomos, possuindo nenhuma ou apenas uma organização parcial de seus constituintes.

De fato, ao longo dos anos a definição de cristal foi sendo aprimorada, apesar de muito ter sido discutido sobre a natureza de sua organização, as primeiras definições para cristais eram associadas à morfologia, relacionando os ângulos e simetrias das faces externas de cristais. Em 1734, R. J. Haüy publicou o livro *Essai d'une Théorie sur la Structure des Cristaux* [66] onde foi postulado pela primeira vez a definição de cristal baseado em sua organização interna.

Segundo Haüy, cristais seriam compostos por unidades de átomos e moléculas, ou conjuntos de átomos e moléculas, que se repetem ao longo das três dimensões do espaço por milhares de distâncias moleculares. Esta foi a primeira definição de algo que hoje conhecemos como célula unitária [67].

O conceito de célula unitária relaciona-se então ao conceito de cristal pensado como objeto periódico e organizado. A célula unitária é o menor volume do cristal cuja repetição satisfaz as condições anteriormente citadas, sendo descrita por vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ (comprimentos a , b , c e ângulos α, β, γ) não coplanares entre si, que representam as dimensões da célula unitária (Figura 12a). Fixando a origem da célula unitária, através da equação (3.1) obtemos a translação e o preenchimento de todo espaço nas três direções, conforme visto na Figura 12b.

$$\vec{T} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} \quad (3.1)$$

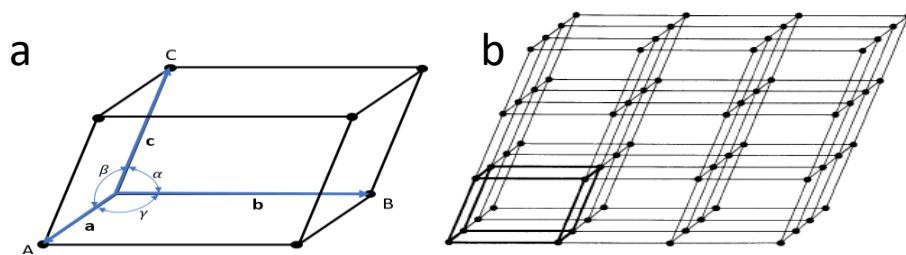


Figura 12: (a) Representação genérica de célula unitária; (b) Rede tridimensional de pontos da rede cristalina.

A escolha da célula unitária para descrever um cristal não é única, e a princípio pode parecer arbitrária, mas algumas considerações quando assumidas, podem limitar o número de possibilidades. Em geral prefere-se aquela que, sendo a menor possível, conserve a simetria da estrutura como um todo. Uma célula unitária é dita primitiva ou simples se contiver apenas 1 nó completo da malha, caso contrário ela é dita não primitiva, múltipla ou centrada. Quando se define uma célula múltipla, os pontos da rede não podem todos ser localizados por combinações de números inteiros dos vetores da base descritos pelas equações. A Figura 13 abaixo, mostra algumas das possíveis escolhas de célula unitária em uma rede.

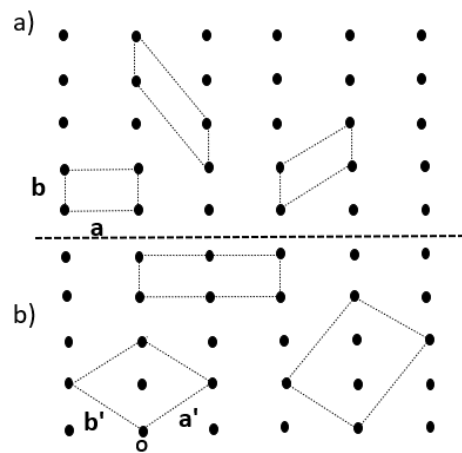
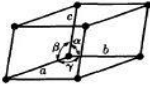
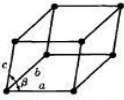
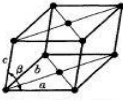
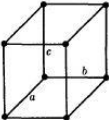
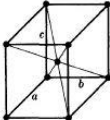
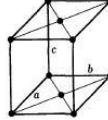
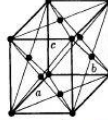
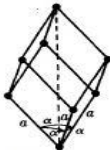
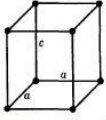
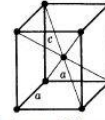
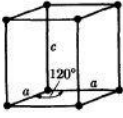
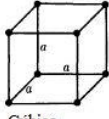
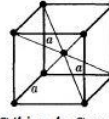
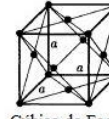


Figura 13: Arbitrariedade na escolha de célula unitária. (a) Exemplos de células unitárias primitivas e (b) exemplos de células múltiplas. Fonte [67].

Também pode ser deduzido a partir das ideias de Haüy que operações de simetria possíveis de serem encontradas em cristais são restritas às operações de rotações de 360° , 180° , 120° , 90° e 60° (ou de ordem $n = 1, 2, 3, 4$ e 6 , tal que a rotação seja de $2\pi/n$). Considerando que transformações de simetria são isoméricas, *i.e* transformações que mantêm tamanhos e distâncias invariantes, cada um desses elementos de simetria impõem restrições sobre as possíveis geometrias das células unitárias levando à definição de 7 (sete) sistemas cristalinos: Triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal ou romboédrico, hexagonal e cúbico, mostrados na Tabela 1. Em 1850, A. Bravais em seu livro *Études Crystallographiques* [68] mostrou que os sistemas cristalinos podem ser representados por mais de uma rede, e ele demonstrou que existem 14 (quatorze) tipos de redes possíveis capazes de preencher todo espaço de forma que os pontos sejam indistinguíveis entre si, conhecidas hoje como as 14 redes de Bravais, também mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- As 14 Redes de Bravais- Fonte: Adaptado [64].

Sistema Cristalino/ Símbolo	Parâmetros da Célula Unitária	Simetria Mínima
 Triclínico (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Nenhuma
 Monoclínico Simples (P)  Monoclínico Base Centrada (C)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 2
 Ortorrômico Simples (P)  Ortorrômico Corpo Centrado (I)  Ortorrômico Base Centrada (C)  Ortorrômico Face Centrada (F)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Três eixos de rotação de ordem 2 perpendiculares
 Trigonal ou Romboédrico (P)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Eixo de rotação de ordem 3
 Tetragonal Simples (P)  Tetragonal Corpo Centrado (I)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 4
 Hexagonal (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 6
 Cúbica Simples (P)  Cúbica de Corpo Centrado (I)  Cúbica de Face Centrada (F)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quatro eixos de rotação de ordem 3 ao longo das diagonais de corpo do cubo

Devido a organização atômica interna dos cristais e separação regular dos motivos que o compõe, o conceito de planos cristalográficos facilita o entendimento dos fenômenos de difração de raios X, pois, em uma abordagem menos rigorosa, são eles os responsáveis pela formação dos picos de difração, compondo importantes relações algébricas que governam estes fenômenos [63]. Vale ressaltar que planos cristalinos são objetos abstratos para representar direções do espaço, mas que podemos associar com importantes propriedades conhecidas. Algumas delas como clivagem, propriedades referentes a estresse mecânico como tenacidade, fratura e partição são fortemente correlacionadas às direções dos planos cristalinos e ao número de ligações químicas perpendiculares aos planos em questão, facilitando ou dificultando a modificação da conformação do material.

Os planos cristalinos podem ser definidos como um conjunto ou família de planos que intersectam os pontos da rede cristalina. Se os planos fazem parte da mesma família, estes são igualmente espaçados e paralelos entre si. A distância entre planos vizinhos é chamada de distância interplanar, representada por d_{hkl} . Quando é necessário nomear um plano o fazemos descrevendo um vetor $\vec{h}$ definido por:

$$\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3.2)$$

onde h , k e l são números inteiros chamados índices de Miller e $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são vetores do espaço recíproco que será definido a seguir. Os Planos descritos por índices (hkl) , cortam os vetores da rede cristalina $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ em $1/h$, $1/k$ e $1/l$ respectivamente, como mostrado na Figura 14a.

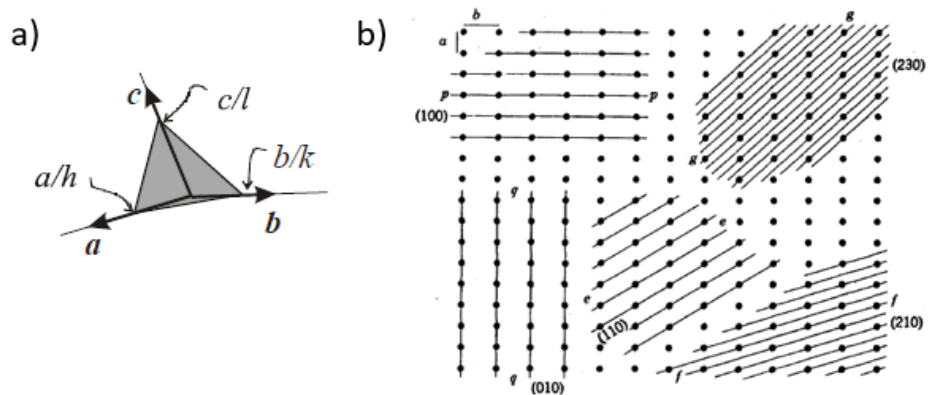


Figura 14: (a) Representação dos planos cristalinos; (b) Alguns planos paralelos em uma rede bidimensional.

Fonte: Adaptado de [64].

Alguns exemplos para compreender melhor como os índices de Miller descrevem planos para um sistema cristalino, em que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ por exemplo, podem ser vistos na Figura 15, onde são mostrados simultaneamente planos de mesma família, com índices $(h00)$ perpendiculares ao eixo $\vec{a}$ diferindo apenas no índice h . A Figura 15a da direita os planos cortam o eixo em $\vec{a}$ por isto $h=1$, enquanto a Figura 15a da esquerda os planos cortam o eixo em $\vec{a}/2$, por isto o índice $h=2$. Observa-se também que a distância interplanar para o plano (100) é o dobro da distância para o plano (200) . Seguindo as mesmas regras podemos construir diversos planos e a Figura 15b ilustra os planos (110) e $(\bar{1}\bar{1}1)$.

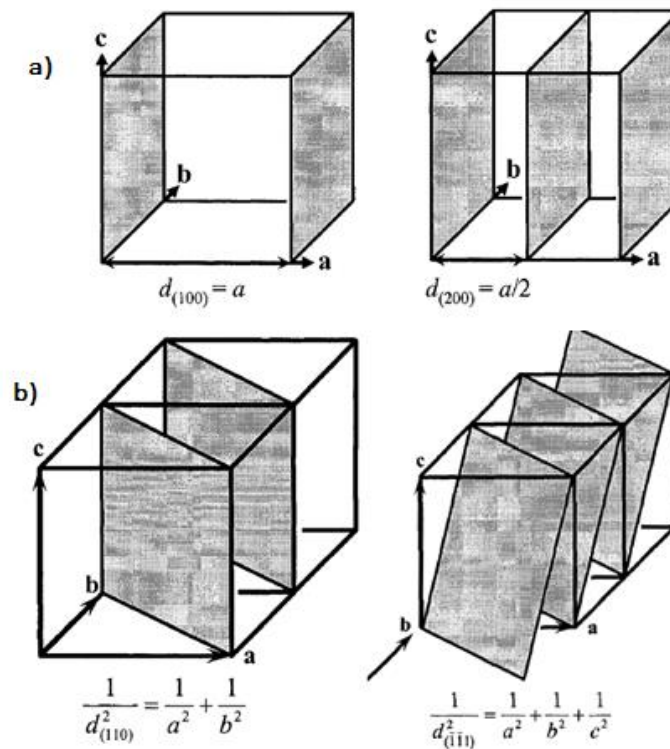


Figura 15: Exemplos de famílias de planos cristalográficos. Fonte [63]

Um conceito importante para os cálculos envolvendo difração de raios X é o conceito de espaço recíproco, cuja definição está relacionada à descrição de planos cristalinos como mostrado na equação (3.2). A rede recíproca possui suas dimensões relacionadas ao espaço direto, sendo representados com um asterisco como índice, como mostrado abaixo:

$$\begin{aligned}
 \vec{a}^* &= (\vec{b} \times \vec{c})/V \\
 \vec{b}^* &= (\vec{c} \times \vec{a})/V \\
 \vec{c}^* &= (\vec{a} \times \vec{b})/V
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

A relação inversa também é válida para o espaço direto:

$$\begin{aligned}
\vec{a} &= (\vec{b}^* \times \vec{c}^*)/V^* \\
\vec{b} &= (\vec{c}^* \times \vec{a}^*)/V^* \\
\vec{c} &= (\vec{a}^* \times \vec{b}^*)/V^*
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Onde o volume (V) da célula unitária é dado por $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ ou similarmente $V^* = \vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*)$ para o volume no espaço recíproco.

3.2 Difração de raios X e Fator de Estrutura

Em sua grande maioria, técnicas baseadas em difração de raio X são dependentes da porção da radiação espalhada elasticamente (espalhamento Thomson). O evento de difração pode ser caracterizado de maneira simples como uma interação entre a radiação eletromagnética gerada por uma fonte e os elétrons contidos na nuvem eletrônica da amostra. A radiação eletromagnética emitida pela fonte atinge a amostra com uma frequência de oscilação específica. Por sua vez, os elétrons presentes na nuvem eletrônica do material também oscilarão na mesma frequência da radiação da fonte, resultando na emissão de radiação de maneira elástica, ou seja, com a mesma frequência da radiação incidente. A quantidade que considera essas informações é uma grandeza complexa chamada fator de estrutura $F(\vec{h})$, relacionado as amplitudes da radiação espalhadas por planos cristalinos descritos pelo vetor $\vec{h}$, ou analogamente aos picos de Bragg com índices hkl . O fator de estrutura possui contribuição da natureza química do material devido a contribuição do fator de forma ou poder de espalhamento atômico $f_j(\vec{h})$, das posições atômicas ($\vec{r}_j$) dentro da célula unitária e da vibração térmica dos átomos em torno da posição de equilíbrio $T_j(h)$ sendo definido por:

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N g_j f_j(\vec{h}) T_j(h) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \tag{3.5}$$

onde N é o número total de átomos que compõe a célula unitária; $h = \sin \theta_{hkl} / \lambda$ é o módulo do vetor $\vec{h}$ do espaço recíproco, g_j o fator de ocupação, que descreve os sítios ocupados por cada átomo dentro da célula unitária.

Porém, o que de fato medimos em um experimento de difração são intensidades $I(\vec{h})$ ou $I(hkl)$, que estão relacionadas ao quadrado do fator de estrutura $F(\vec{h})$ e, portanto, no processo de medição, perdemos a informação contida na fase de $F(hkl)$. Ou seja,

obtido medindo as reflexões no plano equatorial da esfera de Ewald, de forma radial aos anéis de Debye.

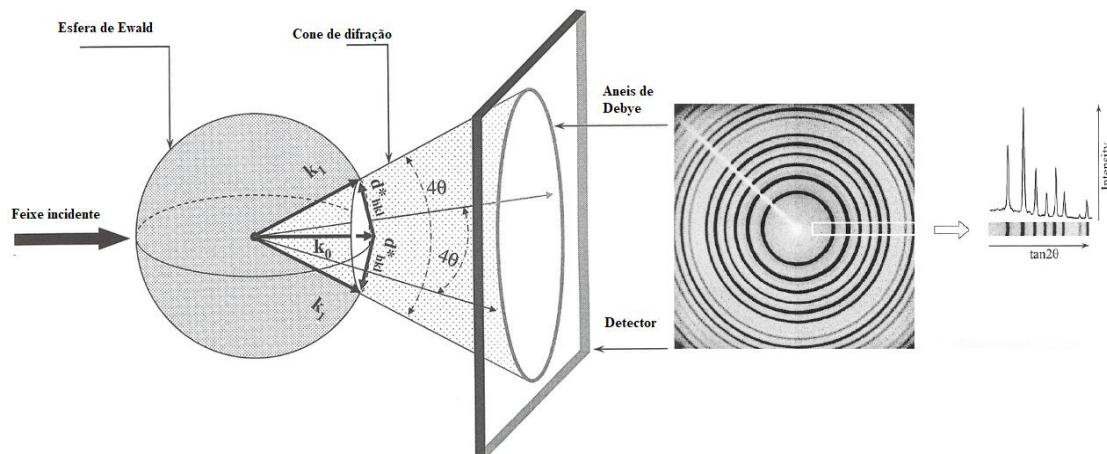


Figura 17: A origem do padrão de difração policristalino a partir dos cones de difração usando a construção de Ewald, produzindo os anéis de Debye em uma superfície plana (detector) resultantes da orientação randômica dos cristalitos. Fonte: Adaptado de [63].

A formação do padrão de difração por policristais pode ser entendido como uma combinação de parâmetros, sendo os mais relevantes: posição dos picos, formato de linha e intensidade. Cada um deles traz consigo informações referentes a estrutura do material, propriedades inerentes a amostra estudada e a características instrumentais. Parte do trabalho dessa dissertação envolve o aprendizado dos aspectos práticos e teóricos de difração de policristais e as correções a serem adotadas para cada situação, tanto no processo de medida quanto na análise dos dados. Exploraremos de maneira direta nas seções a seguir a descrição da posição dos picos de Bragg e aspectos referente ao formato de linha e implicações no tamanho do cristalito, uma descrição mais completa poderá ser consultada no Apêndice A.

3.4 Posições dos picos de Bragg

As posições dos picos de difração em um experimento de difração de policristais estão intimamente relacionados aos parâmetros de rede da célula unitária e ao comprimento de onda utilizado. Saber com precisão qual a posição dos picos de difração de um dado material é um passo importante para identificar a fase cristalina do composto estudado.

As posições no difratograma podem ser previstas através da Lei de Bragg, consistindo em explicar/visualizar o fenômeno da difração por um cristal como uma reflexão especular simples em uma série de planos cristalinos. Como definido anteriormente planos com (hkl)

idênticos são paralelos entre si e igualmente espaçados, possuindo distancia interplanar d_{hkl} . Devido a isto, as interferências construtivas só irão ocorrer em um ângulo θ específico, dependente da distância entre os planos, ou seja, θ_{hkl} . A Lei de Bragg prevê que máximos de interferência construtiva serão observados apenas quando a diferença de caminho Δ entre feixe incidentes e difratados pelo material for um múltiplo de número inteiro (n) do comprimento de onda. Sendo assim é possível construir a equação (3.7) com auxílio da Figura 18 segundo a representação abaixo:

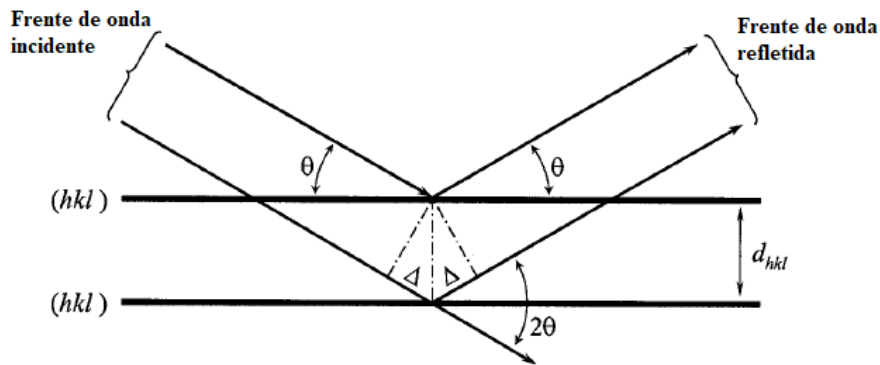


Figura 18: Representação geométrica para construção da Lei de Bragg. Fonte: Adaptado de [63].

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.7)$$

Através de uma manipulação simples da Lei de Bragg, considerando apenas a primeira ordem de difração $n=1$, obtemos as equações para a previsão da posição dos picos no difratograma em função das distancias interplanares:

$$\theta_{hkl} = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{d_{hkl}} \right) \quad (3.8)$$

onde $d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{h}|}$, sendo $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ vetores do espaço recíproco. Assim, é possível relacionar as posições dos picos de difração como função dos índices de Miller e dos parâmetros de rede da célula unitária, respeitando as restrições impostas sobre os eixos cristalinos mostrados na Tabela 1, usando expressões de pela relação $1/d_{hkl}^2$ para cada sistema conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2- Formula que relaciona a distância interplanar aos parâmetros de rede e índices de Miller para diferentes sistemas cristalinos.

Sistemas Cristalinos	$1/d_{hkl}^2$	Nº Equação
Cúbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	(3.9)
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(3.10)
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(3.11)
Ortorrômbico ou Trigonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(3.12)
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$	(3.13)
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma + \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta + \cos \gamma) \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$	(3.14)

Em geral desconhecemos os valores parâmetros de rede do cristal, logo desconhecemos d_{hkl} e usamos os valores experimentais de θ_{hkl} para determiná-los. Porém, para a determinação experimental da posição dos picos de difração utilizando a Lei de Bragg é necessário levar em conta correções devido a fatores instrumentais e relacionados a característica da amostra, tais correções serão abordadas detalhadamente no Apêndice A.

3.5 Formas de perfil dos picos de difração

O difratograma de uma amostra policristalina é composto por uma superposição de picos de Bragg, isso se dá devido ao caráter intrinsecamente unidimensional da técnica de difração de pó. Com isto, para um processamento preciso dos dados de difração, muitas vezes é necessário modelar os picos de difração através de funções, levando em conta sua intensidade, posição e seu formato. Uma abordagem muito utilizada sob esta perspectiva, com finalidade de obtenção

de parâmetros cristalográficos de amostras policristalinas, é o método de refinamento estrutural Rietveld [71].

A contribuição da forma dos picos no difratograma pode ser modelada como uma função chamada função formato do pico ou do inglês *peak shape function* (PSF) (3.15), dada pela convolução ($\otimes$) de outras três funções: função de alargamento instrumental $\Omega(\theta)$, função de dispersão espectral ou função de dispersão do comprimento de onda $\Lambda(\theta)$ e função referente a amostra $\Psi(\theta)$. $b(\theta)$ é a função referente a linha de base ou *background*.

$$PSF(\theta) = \Omega(\theta) \otimes \Lambda(\theta) \otimes \Psi(\theta) + b(\theta) \quad (3.15)$$

A função de alargamento instrumental $\Omega(\theta)$ depende de uma série de parâmetros geométricos como a localização e geometria da fonte de raios X, monocromadores, fendas e amostra utilizada. Já a função de dispersão espectral $\Lambda(\theta)$ leva em consideração o número de comprimentos de onda existentes na fonte e varia de acordo com a natureza da fonte e com a técnica de monocromatização do feixe de raios X. Finalmente a função da amostra $\Psi(\theta)$ é a única que traz consigo informações relevantes para ciência dos materiais, originando-se via vários efeitos. O primeiro é o espalhamento dinâmico ou o desvio do modelo cinemático produzindo um alargamento pequeno, mas finito nos picos de Bragg (também conhecido como largura de Darwin). O segundo é referente a propriedades físicas da amostra como o tamanho de grão ou tamanho do cristalito e micro estresse. Por exemplo, quando os cristais são pequenos, menores que $\sim 1\mu m$ é comum um alargamento substancial na largura dos picos de difração devido à influência do estresse na estrutura. O tamanho médio de grão D e o microestresse ou microtensão ϵ são determinados pelas equações (3.16) e (3.17),

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.16)$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{K \tan \theta} \quad (3.17)$$

onde K é uma constante que depende da definição de microtensão, considerando o formato da partícula (para partículas esféricas $K=0,9$) e β é a largura efetiva de um pico de Bragg, que considera tanto as características das amostras quanto as contribuições instrumentais. A largura instrumental é geralmente estabelecida medindo-se um material padrão sem efeitos de microtensões e com tamanhos de grão conhecidos, medido nas mesmas condições experimentais usadas nos experimentos de difração, uma descrição referente as curvas

utilizadas e a intensidade do perfil de difração serão abordados de forma mais detalhada no Apêndice A.

3.6 Difração de ângulo rasante (GIXRD)

Algumas técnicas ou métodos de medidas baseadas em difração de raios X se apresentam sensíveis à superfície do material. Reflectometria de raios X (XRR) ou espalhamento difuso de raios X (XRDS), são técnicas onde se correlaciona parâmetros da composição, por exemplo, densidade eletrônica, absorção e penetração do feixe por uma ou mais camadas empilhadas do filme, com propriedades relacionadas a morfologia e suas mudanças. No entanto, muitas vezes o interesse na estrutura cristalina e sua influência nas suas propriedades físicas do material se sobressaem, tornando o estudo da morfologia um interesse secundário.

A técnica responsável pelo estudo de camadas superficiais e suas regiões próximas, por meio da análise dos padrões de difração de raios X se chama *Grazing Incidence X-ray diffraction* (GIXRD), em português, difração de raios X em ângulo rasante, desenvolvida em 1974 por Marra, Eisenberger e Cho [75]. Eles estavam investigando camadas de alumínio (Al) crescidas epitaxialmente sob um substrato de gálio-arsênio (GaAs) monocristalino, e associaram a ideia de reflectometria de raios X (XRR), desenvolvida inicialmente por A. Compton [74], juntamente a condição de difração de Bragg, chamada inicialmente de “técnica de reflectodifração de raios X” por explorar aspectos básicos de ambas técnicas. Neste trabalho Marra et al. investigaram utilizando esta técnica a incompatibilidade dos parâmetros de rede juntamente ao tamanho de crescimento dos domínios do filme de Al sobre o substrato GaAs. A Figura 19, mostra os resultados obtidos e a sensibilidade a escolha da interface, onde é possível salientar a contribuição referente as camadas de Al junto a supressão do substrato de GaAs.

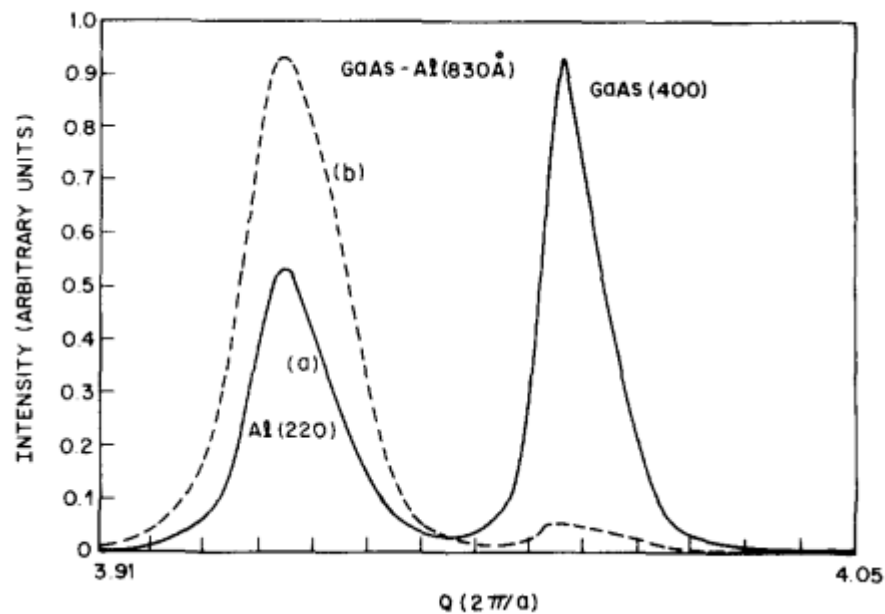


Figura 19: Espectro de raios X de filme de Al (sobre camadas com total de 830Å ou 415 camadas atômicas) sob substrato de GaAs. (a) Raios X incidiu sobre todas as camadas, juntamente ao substrato, (b) Comportamento do sinal espalhado quando há reflexão total na superfície do filme e a supressão do substrato devido à pequena penetração do feixe. Fonte: [73].

Atualmente a difração de ângulo rasante pode ser dividida em duas técnicas de medida, difração de ângulo rasante no plano (*in-plane* GIXRD), sendo esse o experimento feito por Marra descrito na Figura 19, e difração de ângulo rasante fora do plano (*out-plane* GIXRD), onde esta nomenclatura é menos usual, sendo mais conhecida apenas como difração em ângulo rasante ou difração assimétrica. Ambas as técnicas são baseadas no controle da penetração do feixe e da onda evanescente formada na condição de reflexão total (ângulo crítico) da superfície dando um perfil de profundidade e sensibilidade ao filme e suas camadas ou substrato. Cada uma dessas técnicas de medida possui suas singularidades e terão aplicações preferenciais conforme as características de crescimento da amostra estudada. A técnica *in-plane* é usualmente utilizada para filmes finos que apresentam grande orientação preferencial, em contrapartida, para filmes policristalinos a técnica *out-plane* é a mais recomendada.

Na técnica *out-plane* GIXRD a penetração do feixe é controlada através do ângulo de incidência ω , em respeito ao plano de incidência da amostra, onde ω assume valores menores que 1° . Uma ideia de como se dá a difração de ângulo rasante fora do plano é mostrado Figura 20a. Para técnica *in-plane* GIXRD a medida se dá varrendo a superfície da amostra ao longo da direção z , mantendo detector posicionado em alto ângulo ($\sim 90^\circ$) em relação ao plano da amostra que por sua vez é livre para girar na direção ϕ , permitindo varreduras tanto em 2θ quanto também no eixo χ como mostrado Figura 20b e sendo, portanto, adequada para estudar os planos

crystalinos normais à superfície da amostra testada. A importância do controle de penetração do feixe estudado nas amostras é mostrada na Figura 20c, na qual é mostrado que é possível suprimir ou evidenciar sinais do filme e do substrato variando o ângulo ω de incidência do feixe de raios X sobre a amostra.

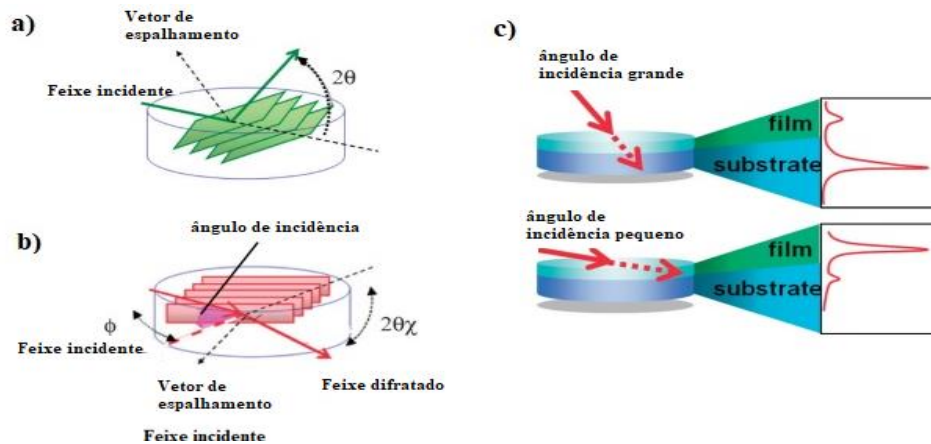


Figura 20: Representação das Geometrias de medida em a) ângulo rasante fora do plano (out-plane GIXRD) b) ângulo rasante no plano (in-plane GIXRD) c) Esquema de intensidade de um filme medido mudando o ângulo de incidência, evidenciando o caráter de controle de penetração do feixe, evidenciando o filme e suprimindo o substrato. Fonte: [75].

Neste trabalho utilizamos a técnica *out-plane* GIXRD ou somente difração de ângulo rasante, para estudar os filmes crescidos em diferentes condições. Como mostra a Figura 21a, os vetores na direção do feixe incidente $\vec{K}_0$, do feixe difratado $\vec{K}$, e o vetor normal a amostra $\vec{s}_3$, são todos coplanares entre si. A medida o ângulo de incidência ω é mantido constante e o detector se move ao longo de 2θ . Dessa forma, o ângulo entre o feixe difratado e a amostra $2\theta - \omega$. O vetor de espalhamento $\vec{Q}$, varia ao longo da varredura e, dependendo da geometria adotada, sofrerá mudanças na orientação. Porém na técnica GIXRD, $\vec{Q}$ será sempre paralelo ao vetor normal da (equação (3.7), onde os ângulos θ_{hkl} dos planos paralelos à superfície e nas proximidades são responsáveis pela condição de difração, gerando o padrão de interferência de picos de difração já conhecido. A Figura 21b mostra interação do feixe de raios X com a superfície do filme estudado, o padrão de difração obtido pelo modo GIXRD é similar ao modo de medida simétrico convencional θ - 2θ , exceto devido pequenas correções matemáticas a serem introduzidas para ângulo θ e para forma de linha do perfil, devido distorções inerentes à mudança de geometria a qual a técnica fora do plano se executa.

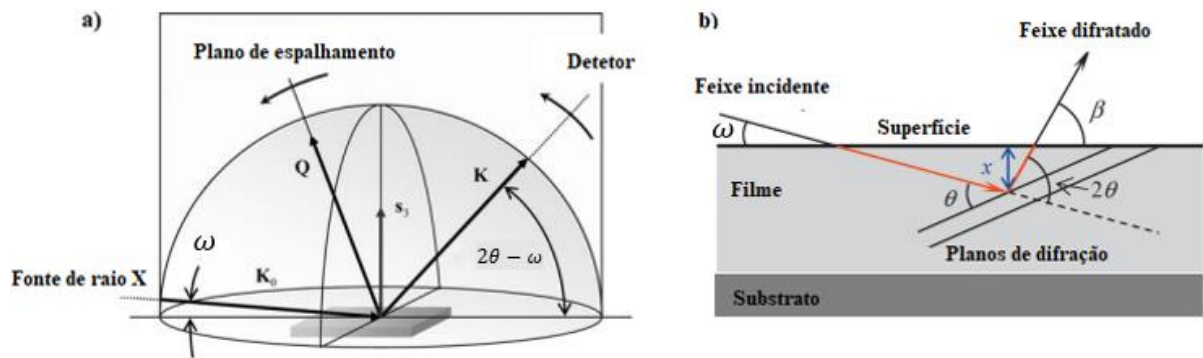
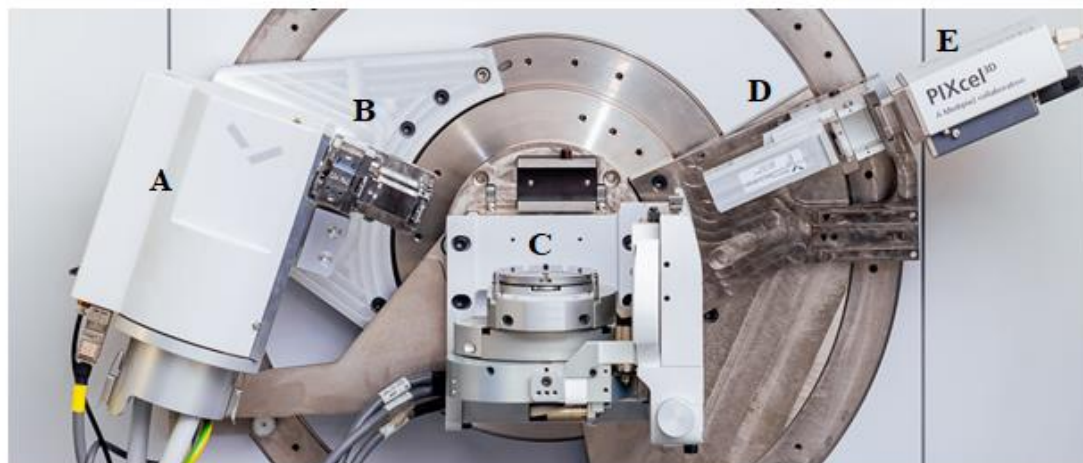


Figura 21: (a) Geometria para difração de ângulo rasante caracterizado pela incidência em um ângulo constante e muito pequeno; (b) Esquema de penetração do feixe de raio X na amostra, de tal forma que os planos da superfície e de sua vizinhança próxima geram o padrão de difração conhecido. Fonte: Adaptado de [76] e [77].

O setup experimental para realização das medidas GIXRD está mostrado na Figura 22.



A: Fonte de Raio X (Cu)
B: Ótica de feixe incidente
FDS (Fixed Divergence Slit)
C: Cradle ou berço de Euler

D: PPC- Parallel plate collimator
E: Detetor (0D)

Figura 22: Montagem utilizada para caracterizar os filmes por difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD) Fonte: Adaptado de website LabCri [80].

4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a visualização e análise detalhada de amostras em escala micro e nanométrica, gerando imagens com aspecto tridimensional de alta resolução, sendo ferramenta de investigação fundamental nas mais variadas áreas do conhecimento, fornecendo informações referentes à morfologia e topografia de superfície do material estudado, ou de contraste de elementos químicos presentes na amostra, por exemplo, variando de acordo com a finalidade almejada.

Para entender seu funcionamento é necessário compreender como se dá a interação dos elétrons com a matéria e os instrumentos que coletam e transformam as informações obtidas em uma imagem virtual tridimensional aumentada. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto e transmitir o sinal coletado pelos detectores a uma tela, gerando assim a micrografia. O esquema básico de um MEV, é mostrado na figura Figura 23.

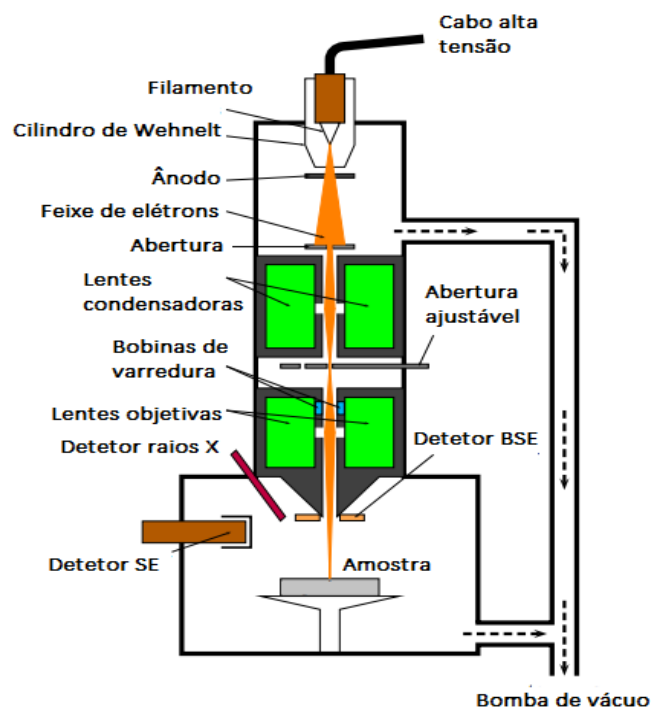


Figura 23: Setup básico para um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [79].

Usualmente em MEVs comerciais usa-se como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50kV

aproximadamente. O ambiente é evacuado e, com isto, por emissão termiônica os elétrons são ejetados do filamento gerando um feixe de elétrons que é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. O feixe é colimado, guiado e focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas, consistindo em bobinas que atuam de maneira similar as lentes ópticas em um microscópio tradicional controlando/manipulando o feixe de elétrons. A partir da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra podem ocorrer diversos eventos, tais eventos ocorrem em um certo volume da amostra, chamado de volume de interação, havendo um certo favorecimento de alguns eventos, a grosso modo, de acordo com o número atômico da amostra e a tensão de aceleração do feixe de elétrons. Os principais eventos estão listados abaixo (Figura 24) juntamente as informações que podem ser obtidas a partir de cada fenômeno. Para captar esses eventos, as partículas e/ou raios eletromagnéticos resultantes da interação devem retornar da superfície da amostra e serem detectados. Diferentes tipos de sinais podem ser emitidos pela amostra, sendo os mais utilizados para obtenção de imagens são os elétrons secundários (ES) e os elétrons retroespalhados (ER).

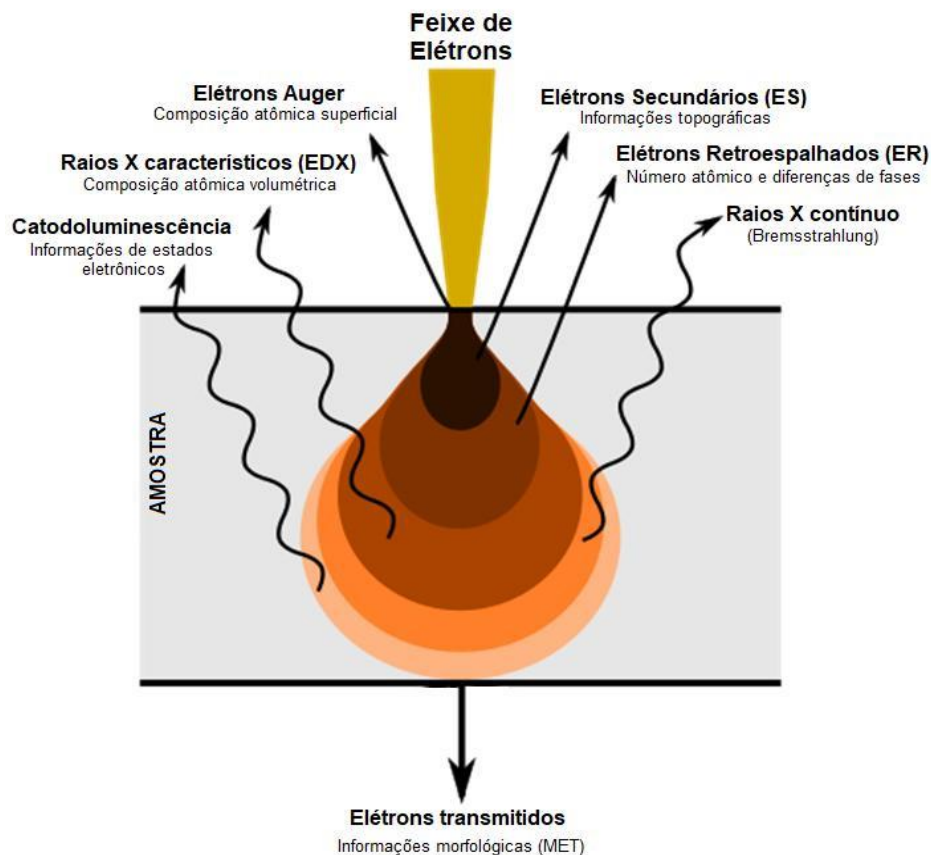


Figura 24: Volume de interação e origem dos sinais. Fonte: Adaptado de [80].

A energia para os elétrons secundários (SE) é baixa (usualmente $<50\text{eV}$) e formam imagens com boa resolução de 3-5nm. Em MEVs de bancada, normalmente somente os elétrons

secundários próximos a superfície podem ser detectados, onde o contraste da imagem é dado principalmente pelo relevo da amostra. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

Em contrapartida, os elétrons retroespalhados (ER) possuem uma faixa de energia que vai próximas a 50eV até a faixa de energia do feixe de elétrons incidente. Os elétrons detectados com energia similar a energia do feixe primário, são consequência do espalhamento elástico e são a maior parte do sinal detectado para os ER, aqueles provenientes de colisões elásticas simples, vêm de camadas mais superficiais da amostra. Se apenas esses elétrons forem detectados, as informações de profundidade na imagem serão limitadas em comparação com a profundidade de penetração do feixe. O sinal para os ER tem origem em interações que ocorrem mais no interior da amostra abrangendo um volume de interação maior que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações de contraste, incluindo uma imagem topográfica (com base no relevo) e uma imagem de composição (com base no número atômico dos elementos presentes na amostra).

Uma imagem de comparação entre os dois tipos de imagem ES e ER são mostradas na Figura 25 abaixo.

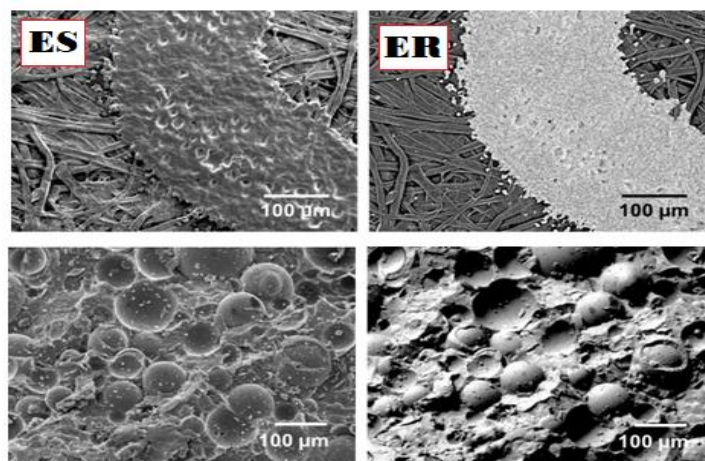


Figura 25- Comparação micrografia utilizando modo elétrons secundários ES a esquerda e elétrons retroespalhados ER à direita. Na parte superior se trata de um cartão de visita, com uma letra escrita em carbono (centro da imagem), para ER é possível observar o contraste de composição química (parte clara). Na parte inferior imagem da superfície um conector eletrônico, detalhes topográficos do espécime são observados devido a um forte efeito de iluminação oblíqua (contraste topográfico. Fonte: Adaptado de [83].

Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra, por exemplo elétrons transmitidos, são os que sofrem espalhamento elástico (espalhamento de

Rutherford) sendo os responsáveis pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão). Há também os elétrons absorvidos, que perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e a porta- amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma. Outro fenômeno são os elétrons Auger, são os elétrons cuja energia (em torno de 1.500eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS).

5 Materiais e Métodos

A produção de filmes no presente trabalho foi baseada em sínteses solvotérmicas descritas nos trabalhos de Nathaniel L. Rosi e Omar Yaghi et al. [34] e T. Grant Glover e Omar Yaghi et al. [19] para obtenção de MOF-74 na forma policristalina. Os procedimentos foram adaptados em proporção de massa molar e volume, para obtenção filmes policristalinos. Como substrato para os filmes, foi utilizado o vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor, (FTO, $\text{SnO}_2\text{:F}$). Informações detalhadas sobre estrutura cristalina e morfologia serão abordadas na seção 5.2.

É necessário dividir o trabalho desenvolvido em duas etapas de sínteses e caracterizações. A primeira baseia-se na síntese de filmes Me-MOF-74 utilizando diferentes sais metálicos: nitratos hexahidratados de zinco, cobalto, níquel e magnésio (Me= Zn, Co, Ni, Mg respectivamente). As investigações neste primeiro grupo se trataram de um estudo exploratório para observar e comprovar a formação dos materiais na forma de filme e selecionar entre eles o de melhor desempenho relativo à aderência, homogeneidade, compactação e uniformidade ao longo do substrato. Esses filmes foram investigados utilizando técnicas de difração de raios X convencional de policristais $\theta - 2\theta$ (DRX). O filme de Ni-MOF-74 foi escolhido como o mais promissor e utilizado na segunda etapa do estudo.

Na segunda etapa foram realizadas sínteses de filmes de Ni-MOF-74 variando parâmetros físicos e químicos, tais como: temperatura, concentração e tempo de síntese. O objetivo foi investigar e caracterizar o efeito das mudanças dessas condições de sínteses na estrutura e morfologia dos filmes obtidos. Para estudo dos parâmetros cristalográficos dos filmes de Ni-MOF-74, foi utilizado como técnica primária de investigação a difração de raios X em ângulo rasante (GIDXR). Para estudo da morfologia dos filmes de Ni-MOF-74 foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Todas as sínteses foram realizadas no laboratório de química anexo ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Minas Gerais (LabCri-UFGM). Medidas DRX foram feitas no LabCri-UFGM, a caracterização morfológica foi feita através de imagens MEV realizadas no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (LCPNano-UFGM). Todos esses laboratórios estão

localizados no departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (ICEX-UFMG).

5.1 Reagentes Utilizados

Os materiais e reagentes utilizados nas sínteses juntamente com sua origem estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 Lista de reagentes e solventes utilizados nas sínteses.

Tipo	Espécie	Fórmula	Procedência
Solventes	N,N-Dimetilformamida (DMF)	C_3H_7NO	Sigma-Aldrich
	Etanol (EtOH)	C_2H_5OH	Synth
	Água deionizada	H_2O	MilliQ
	Acetona	C_3H_6O	Synth
Sais metálicos	Nitrato de zinco (II) hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
	Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
	Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
	Nitrato de magnésio (II) hexahidratado	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
Ligante	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico	$C_8H_6O_6$	Sigma-Aldrich
Hidróxido	Hidróxido de sódio	$NaOH$	Synth
Substrato	Vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor	$SnO_2:F$	Sigma Aldrich

5.2 Substrato FTO e seu preparo

Em sua maioria, materiais transparentes condutores são formados por filmes finos de semicondutores, metais, polímeros orgânicos, nitratos metálicos associados a outros materiais ou compostos com função de dopante, implicando em um *band-gap* amplamente variável. Os materiais transparentes condutores mais importantes são os formados por óxidos, geralmente semicondutores do tipo *n* e *p* com *band-gap* maior que 3eV. Esses óxidos são transparentes em uma porção do espectro visível e dopados utilizando outros elementos para se obter uma melhor condutividade. Os mais importantes óxidos transparentes condutores são In_2O_3 , ZnO e o SnO_2 utilizado como substrato neste trabalho. Óxidos transparentes são amplamente usados na

indústria para diversas aplicações, algumas delas são: utilização em placas fotovoltaicas com eletrodos para geração de energia [82], telas e visores eletrônicos.

O substrato SnO_2 dopado com Fluor (FTO) foi um dos primeiros materiais dessa classe a serem amplamente usados em escala industrial [85]. Sua fabricação usualmente baseada em métodos químicos como a spray-pirolise [84,85] é relativamente barata, no entanto, In_2O_3 e ZnO são produzidos por técnicas de *sputtering* [88], necessitando de alto-vácuo aumentando assim o custo de fabricação, mas podem também ser fabricados por técnicas de deposição química de vapor (CVD) [87].

O FTO possui a mesma estrutura cristalina do óxido estanho SnO_2 e do óxido de titânio TiO_2 ou Rutila [87]. A estrutura cristalina do FTO é descrita por uma rede de simetria tetragonal, de grupo de espaço $P4_2/\text{mm}$, mostrado na Figura 26 [90]. Na Figura 26b é mostrado a morfologia típica de um filme FTO [87], possuindo um caráter policristalino com grãos bem definidos de formatos variados e espalhados randomicamente. Observa-se a presença de germinação nesses grãos, comparados aos outros materiais da mesma classe.

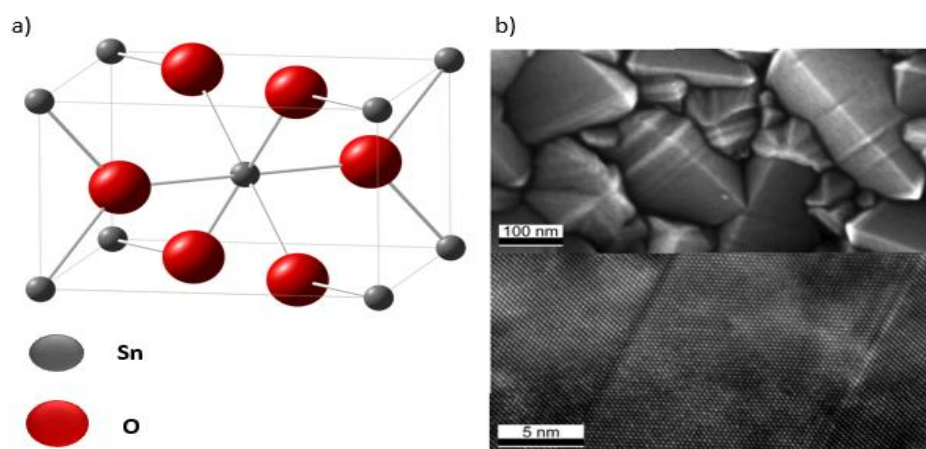


Figura 26: (a) Estrutura do Óxido de estanho SnO_2 , sendo a mesma estrutura da Rutila, grupo espacial ($P4_2/\text{mm}$). (b) Na parte superior. Imagem MEV mostrando a morfologia da superfície com formatos e tamanhos de grãos diversos, enfatizando o caráter do filme fino policristalino de FTO. Na parte inferior uma micrografia eletrônica de transmissão (MET) da seção transversal do filme de FTO, mostrando a presença de estruturas lamelares (101) germinadas dentro dos grãos do material. Fonte: Adaptado de [89].

No FTO, cada átomo de Sn se liga com seis átomos de oxigênio em uma geometria octaédrica. Os átomos dopantes de flúor substituem os átomos de oxigênio, agindo como doadores de elétrons e distorcem levemente a rede cristalina aumentando a concentração de elétrons e, dessa forma, a condutividade do FTO. Como o raio aniônico do flúor é semelhante

ao do oxigênio a distorção de rede induzida pela dopagem do flúor é bastante pequena em comparação com os outros cátions dopantes como Sb ou Ta, por exemplo [89].

Para receber o filme de MOF-74, o FTO passa por uma etapa de preparação do substrato, que se trata de um passo comum e imprescindível para todas as sínteses realizadas neste trabalho. Ou seja, todos os substratos utilizados nas sínteses foram previamente submetidos a quatro etapas de tratamento subsequentes:

- Lavagem com água e sabão;
- Banho ultrassônico por 20 minutos em acetona;
- Banho ultrassônico por 20 minutos em etanol;
- Banho ultrassônico por 20 min em solução de hidróxido de sódio NaOH diluído 1-1 molar em água deionizada ultrapura.

Tratar o substrato respeitando sistematicamente cada etapa garante uma superfície limpa de melhor adesão e ancoragem para crescimento da Me-MOF-74. O tratamento com solução alcalina tem papel duplamente importante por ser o último passo para retirar estruturas como graxas, óleos e também preparando a superfície causando uma microcorrosão na superfície do filme FTO, carregando-o negativamente facilitando o processo de adesão do filme ao substrato diminuindo sua resistência e aumentando sua condutividade [92].

5.3 Produção de filmes de Me-MOF-74, Me= (Zn, Co, Ni, Mg)

Em todas as sínteses descritas nas seções a seguir é utilizado o método solvotérmico de síntese e o chamado método direto de crescimento de filmes. Em linhas gerais, esse método consiste em expor o substrato em contato direto à solução precursora por um período de tempo a uma certa temperatura, onde a cristalização do material ocorre diretamente sobre o substrato.

O sistema reacional consiste em autoclave de aço com reatores de teflon de 50ml de volume (Figura 27). A síntese é realizada em estufa com temperatura controlada, sem controle das rampas de aquecimento ou de resfriamento da reação. Os substratos condutores de FTO são dispostos na vertical com auxílio de um anel suporte feito de teflon, onde os vidros são parcialmente ou completamente cobertos pela solução precursora dependendo do tamanho do substrato utilizado para produção dos filmes. O reator é selado e colocado na estufa, usualmente, à 120°C por 20h, obtendo ao final do processo o material desejado.

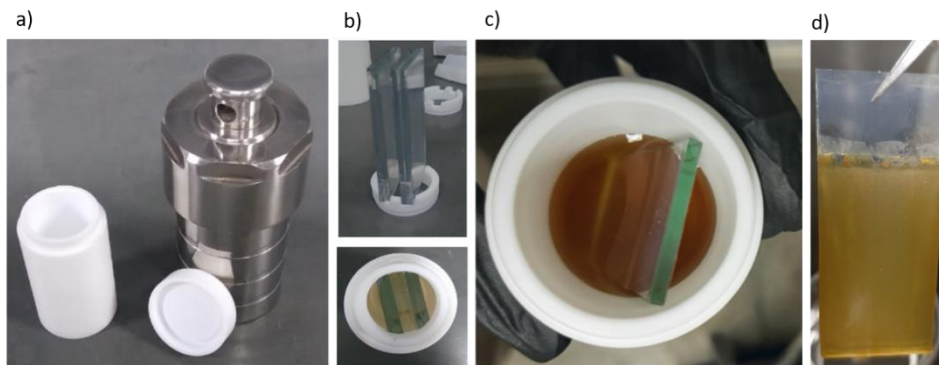


Figura 27- Imagens referentes ao processo de montagem dos filmes dentro do reator. (a) autoclave e reator de teflon utilizado, (b) disposição dos filmes verticalmente auxiliados pelo anel suporte, (c) e (d) retirada do filme da solução mãe após realização da síntese.

5.3.1 Zn-MOF-74

Na produção de filmes de Zn-MOF-74 sobre FTO foram utilizados 0,126g (0,64mmol) de ácido 2,5 dihidroxitereftálico (DHTA) dissolvido 6ml de dimetilformamida (DMF) e 0,657g; (2,2 mmol) de nitrato de zinco hexahidratado também dissolvido em 6ml de dimetilformamida (DMF). Ambas soluções foram colocadas sob agitação separadamente por 10 minutos cada. A solução do sal de zinco foi adicionada à de ligante e deixada por 10 minutos sob agitação. Após, foi adicionado 2,5ml de água deionizada formando, assim, a solução precursora da Zn-MOF-74. Esta solução foi transferida para o reator de teflon juntamente com o substrato de vidro condutor FTO previamente tratado. O reator foi selado e aquecido em um forno a uma temperatura de 120°C por 20 horas. Após o resfriamento da solução em temperatura ambiente por 3 horas, cristais amarelos foram observados aderidos à superfície do substrato formando assim o filme de Zn-MOF-74. O filme foi lavado por três vezes ao longo de três dias consecutivos em solução de aproximadamente 30ml de DMF a cada dia, este processo de lavagem é importante garantir a limpeza e retirada de eventuais impurezas ou subprodutos formados.

5.3.2 Co-MOF-74

Na produção de filmes de Co-MOF-74 sobre FTO foram utilizados 0,081g (0,41mmol) de ácido 2,5 dihidroxitereftálico (DHTA) dissolvido 6ml de dimetilformamida (DMF) e 0,253g; (0,87 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado também dissolvido em 6ml de dimetilformamida (DMF). Ambas soluções foram colocadas sob agitação separadamente por 10 minutos cada. A solução do sal de cobalto foi adicionada à de ligante e deixada por 10 minutos sob agitação. Após, foi adicionado 2,5ml de água deionizada formando, assim, a solução precursora da Co-MOF-74. Esta solução foi transferida para um reator de teflon

juntamente com o substrato de vidro condutor FTO previamente tratado. O reator foi selado e aquecido em um forno a uma temperatura de 120°C por 20 horas. Após o resfriamento da solução em temperatura ambiente por 3 horas, cristais vermelhos foram observados aderidos à superfície do substrato formando assim o filme de Co-MOF-74. O filme foi lavado por três vezes ao longo de três dias consecutivos em solução de aproximadamente 30ml de DMF a cada dia para garantir a limpeza e retirada de eventuais impurezas ou subprodutos formados.

5.3.3 Ni-MOF-74

Na produção de filmes de Ni-MOF-74 sobre FTO foi utilizada uma solução mista de DMF, H₂O, EtOH (1:1:1 vol.) sendo 8 ml de dimetilformamida (DMF), 8 ml água deionizada (H₂O) e 8 ml de etanol (EtOH). Esta solução mista foi dividida em duas partes cada uma contendo 12ml. 0,0579g (0,29mmol) de ácido 2,5 dihidroxitereftálico (DHTA) foi dissolvido em uma parte da solução mista e posta sob agitação por 10 minutos. A quantia de 0,3399g (1,2 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado foi dissolvida na outra parte da solução mista e posta sob agitação também por 10 minutos. A solução do sal de zinco foi adicionada à de ligante e deixada por 10 minutos sob agitação, formando assim a solução precursora da Ni-MOF-74. Esta solução foi transferida para o reator de teflon juntamente com o substrato de vidro condutor FTO previamente tratado. O reator foi selado e aquecido em um forno a uma temperatura de 120°C por 20 horas. Após o resfriamento da solução em temperatura ambiente por 3 horas, cristais amarelos ocre foram observados aderidos à superfície do substrato formando assim o filme de Ni-MOF-74. O filme foi lavado por três vezes ao longo de três dias consecutivos em uma solução de aproximadamente 30ml de DMF a cada dia para garantir a limpeza e retirada de eventuais impurezas ou subprodutos formados.

5.3.4 Mg-MOF-74

Na produção de filmes de Mg-MOF-74 sobre FTO foi utilizada 0,2525g (1,3mmol) de ácido 2,5 dihidroxitereftálico (DHTA) dissolvido em 12,5ml de dimetilformamida (DMF) e 1,314 g (5,1 mmol) de nitrato de magnésio hexahidratado dissolvido também em 12,5ml de dimetilformamida (DMF). Ambas soluções foram colocadas sob agitação separadamente por 10 minutos cada. A solução do sal de magnésio foi adicionada à de ligante e deixada por 10 minutos sob agitação. Após, foi adicionado 2,5ml de água deionizada formando assim a solução precursora da Mg-MOF-74. Esta solução foi transferida para um reator de teflon juntamente ao substrato de vidro condutor FTO previamente tratado. O reator foi selado e aquecido em um forno a uma temperatura de 120°C por 20 horas. Após o resfriamento da solução em

temperatura ambiente por 3 horas, cristais amarelos podem ser observados aderidos à superfície do substrato formando assim o filme de Mg-MOF-74. O filme foi lavado por três vezes ao longo de três dias consecutivos em uma solução de aproximadamente 30ml de DMF a cada dia para garantir a limpeza e retirada de eventuais impurezas ou subprodutos formados.

A Figura 28 ilustra esquematicamente os procedimentos de produção dos filmes de Me-MOF-74 sobre substrato e FTO, descrito anteriormente.

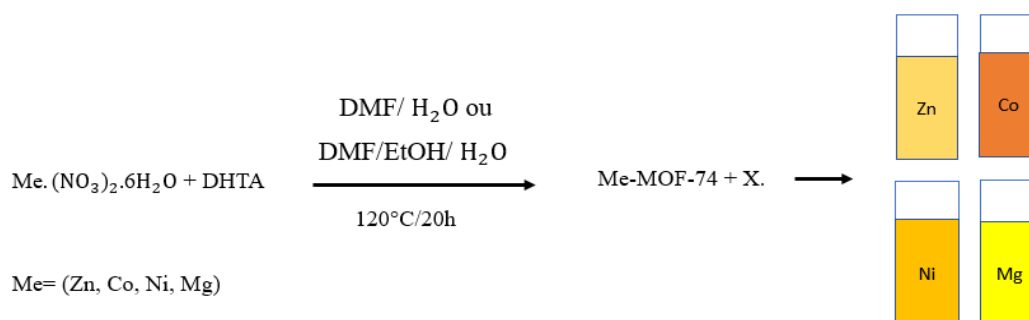


Figura 28: Representação esquemática da síntese para Me-MOF-74.

5.4 Produção de filmes de Ni-MOF-74

5.4.1 Variação da temperatura de síntese

Na produção de filmes de Ni-MOF-74 sobre FTO em função da temperatura do meio reacional, todo o processo operacional, pesos e quantidades dos reagentes para síntese dos se deu de forma similar ao procedimento descrito na seção 5.3.3, com a diferença que cada uma das sínteses foi feita variando a temperatura para valores iguais a 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C e 130°C, gerando assim seis possíveis filmes policristalinos. Ao final, os filmes foram lavados por três vezes ao longo de três dias consecutivos em uma solução de aproximadamente 30ml de DMF, para retirada de eventuais impurezas e produtos indesejados. A Figura 29 mostra de forma simplificada o esquema usado para síntese em diferentes temperaturas.

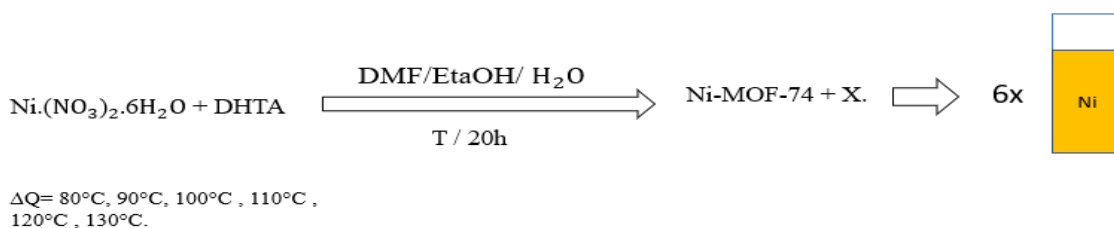


Figura 29: Representação esquemática da síntese para Ni-MOF-74 em diferentes temperaturas.

5.4.2 Variação da concentração

Todo o processo operacional, para síntese dos filmes de Ni-MOF-74, se dá de forma similar ao procedimento descrito na seção 5.3.3, diferindo na concentração dos reagentes em cada síntese. O processo baseia-se na diluição progressiva mantendo fixo o volume total de solventes em cada síntese, variando assim apenas a concentração final de massa de reagentes usada na formação de cada filme.

A solução inicial contendo 24 ml de DMF, H₂O, EtOH (1:1:1 vol.), 0,0579g (0,29mmol) de ácido 2,5 dihidroxitereftálico (DHTA) e 0,3399g (1,2 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado descrita na seção 5.3.3 é chamada de solução C_0 . A essa solução adicionamos uma parte igual de solventes DMF, H₂O, EtOH (1: 1: 1 vol). Esta solução possui o dobro da quantidade de solvente de uma síntese convencional, dividimos então a solução em duas partes para que a proporção em volume seja mantida, e nomeamos uma parte como solução $C_0/2$. A outra parte foi diluída e dividida novamente sucessivas vezes, gerando assim as soluções precursoras $C_0/4$, $C_0/8$ e $C_0/16$. Os produtos finais obtidos foram cinco filmes nomeados C_0 , $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$ e $C_0/16$, com aparência amarelo ocre progressivamente mais claros, sendo C_0 o mais escuro e $C_0/16$ praticamente transparente. A Figura 30 descreve esquematicamente a síntese em diferentes concentrações.

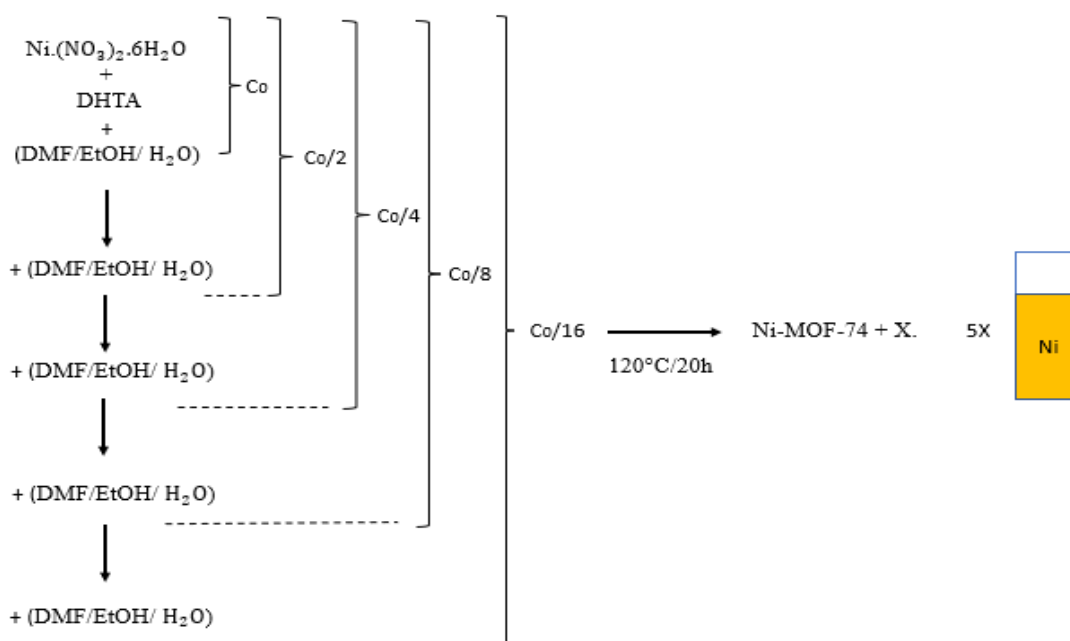


Figura 30: Representação esquemática da síntese para Ni-MOF-74 variando a concentração de massa.

5.4.3 Variação do tempo de síntese

A síntese dos filmes de Ni-MOF-74 foi realizada similarmente ao processo descrito na seção 5.3.3, com a diferença que cada uma das sínteses foi realizada variando o tempo de síntese, sendo iguais a: 2h, 20h e 72h. Foram gerados três filmes policristalinos em cor amarelo ocre. A Figura 31 descreve esquematicamente a síntese realizada em diferentes tempos.

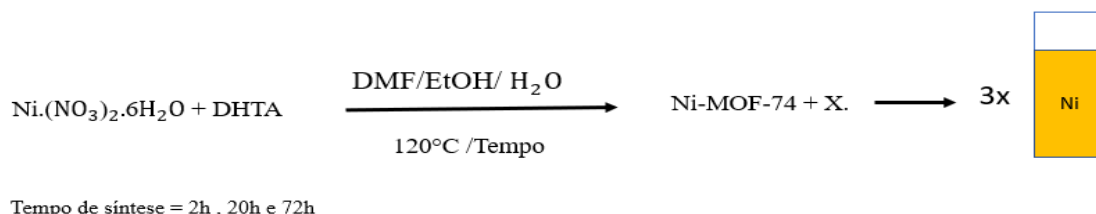


Figura 31: Representação esquemática Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese.

5.5 Difração de raio X

Os filmes policristalinos Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) obtidos conforme descrito na seção 5.3 foram caracterizados através da difração de raios X, usando geometria $\theta - 2\theta$ (DRX) para investigação dos parâmetros cristalográficos. As medidas foram realizadas em um difratômetro Empyrean-Panalytical configurado conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Configuração do difratômetro Empyrean-Panalytical e parâmetros de medida para os filmes de Me-MOF-74 (Me= Zn, Co, Ni e Mg)

Radiação	Cu ($1,54187\text{\AA}$)
Ótica feixe incidente	<i>Fixed Divergence Slit (FDS)</i>
<i>Divergence Slit (DS)</i>	$1/4^\circ$
<i>Anti-scatter Slit (AS)</i>	$1/2^\circ$
Soller no feixe incidente	$0,04\text{rad}$
Porta amostras	<i>Stage for flat samples</i>
<i>Anti-scatter Slit (AS)</i> feixe difratado	$7,5\text{mm}$
Soller no feixe difratado	$0,04\text{rad}$
Filtro absorvedor K_β	Filtro de Níquel
Detetor	PIXcell ^{3D} 2x2, modo 1D
Tipo de Varredura	$\theta - 2\theta$
Varredura angular	$4^\circ\text{-}140^\circ$
Passo angular	$0,02^\circ$
Tempo de exposição por passo	$0,3\text{s}$
Tempo total de medida	34min

Os filmes policristalinos de Ni-MOF-74 obtidos conforme descrito na seção 5.4 variando os parâmetros de temperatura, concentração e tempo de síntese foram caracterizados através da difração de raios X de ângulo rasante GIXRD. As medidas foram realizadas utilizando o mesmo difratômetro Empyrean-Panalytical configurado conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5-Configuração do difratômetro Empyrean-Panalytical usado na caracterização de filmes de Ni-MOF-74

Radiação	CuK_α (1,54187Å)
Ótica feixe incidente	<i>Fixed Divergence Slit (FDS)</i>
<i>Divergence Slit (DS)</i>	1/4°
<i>Anti-scatter Slit (AS)</i>	1/2°
Soller no feixe incidente	0,04rad
Porta amostras	<i>Cradle Five-Axis</i>
Ótica feixe difratado	<i>Parallel Plate Collimator</i>
Filtro absorvedor K_β	Filtro de Níquel
Detetor	PIXcell ^{3D} 2x2, modo 0D
Tipo de Varredura	Assimétrica com ω fixo variando 2θ
Varredura angular	4°-70°
Passo angular	0,02°
Tempo de exposição por passo	8s
Tempo total de medida	7:20h

Para posicionar e alinhar as amostras antes as medidas de DRX, é preciso seguir criteriosamente alguns passos de alinhamento da altura Z e da inclinação ω da amostra em relação ao feixe de raios X incidente, este procedimento é apresentado no Apêndice B.

5.6 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica da superfície da amostra foi feita utilizando a técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- Hitachi TM4000Plus) com uma tensão de trabalho variável de 5 a 15 kV, utilizando magnificações de aproximação de 30x, 800x e 1500x respectivamente no modo de detecção elétrons retroespalhados (ER). Para calcular o tamanho médio das partículas presentes nas micrografias foi utilizado o programa de tratamento de imagens *Image J* [91].

6 Filmes de MOF-74: Síntese de Filmes de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) sobre FTO

A Figura 32 ilustra os filmes baseados em redes metalorgânicas de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) sintetizados utilizando diferentes sais metálicos sob substrato de FTO, cuja síntese foi descrita na seção 5.3. Conforme discutido, o processo de síntese foi adaptado em massa molar e volume dos trabalhos de Rosi, Glover e Omar Yaghi et al. [19,34].

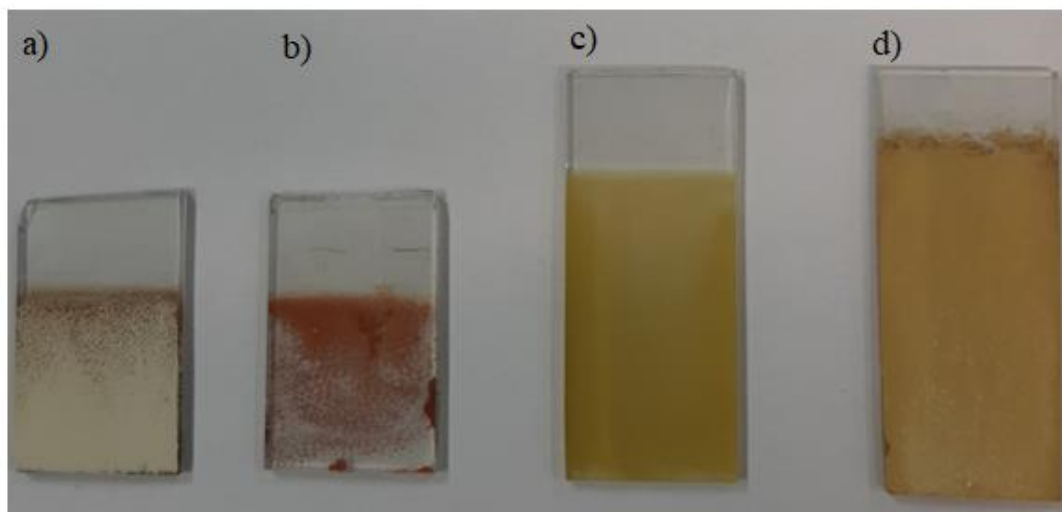


Figura 32: Filmes sintetizados utilizando nitratos metálicos variados sendo respectivamente. a) Zn-MOF-74, b) Co-MOF-74, c) Ni-MOF-74 e d) Mg-MOF-74.

Em uma primeira análise do aspecto dos filmes, constata-se a obtenção de filmes espessos policristalinos aderido sob o substrato, conforme previsto na literatura [19,94].

O filme de **Zn-MOF-74** crescido sobre substrato de FTO (Figura 32a) apresentou aspecto compacto sem macro imperfeições aparentes. O filme possui estruturas microcristalinas de cor amarelo-claro, típica da Zn-MOF-74, uniforme, heterogênea, devido a presença de partículas com coloração marrom espalhado sobre a sua superfície, sugerindo a formação de uma segunda fase, persistente à lavagem pós-síntese.

O filme de **Co-MOF-74** crescido sobre substrato de FTO (Figura 32b) apresentou aspecto pouco compacto e bastante frágil, por consequência, com diversas macro-imperfeições. O filme possui estruturas microcristalinas de cor vermelho-escuro, homogênea, pois não apresenta partículas de cores ou formatos diferentes das já conhecidas para Co-MOF-74.

O filme de **Ni-MOF-74** crescido sobre substrato de FTO (Figura 32c) é formado por pó microcristalino de cor ocre, típico da Ni-MOF-74, homogêneo, não apresentando partículas de diferentes cores ou formatos. O filme se mostrou uniforme ao longo de toda sua extensão, com boa aderência ao substrato e sem macro-imperfeições. Devido às suas características positivas relacionadas a homogeneidade, aderência e compactabilidade do filme ao substrato, escolhemos os filmes de Ni-MOF-74 crescido sobre substrato de FTO para investigar as relações entre a temperatura, concentração e tempo de síntese, e as características estruturais e morfológicas dos filmes realizando as caracterizações descritas na seção 7.

O filme de **Mg-MOF-74** crescido sobre substrato de FTO (Figura 32d) apresenta aspecto microcristalino de cor amarelo, típico da Mg-MOF-74, uniforme, compacto, mas heterogêneo devido à presença de partículas transparentes com hábito circular ao longo de todo filme, sugerindo a presença de uma segunda fase ou impureza persistente a lavagem pós-síntese. O filme apresentou boa aderência ao substrato, sem nenhuma macro imperfeição ao longo do filme, conforme mostrado na Figura 32d.

6.1 Caracterização Cristalográfica de Filmes de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) sobre FTO

Para certificarmos o êxito da produção dos filmes Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) e da inexistência de fases indesejadas, os filmes mostrados na Figura 32 foram caracterizados por técnica de difração de raios X convencional. A Figura 33 mostra comparativamente os difratogramas de todos filmes obtidos, apresentado também uma medida do substrato (FTO, SnO₂:F) limpo e o difratograma referência para Zn-MOF-74 com dados gerados a partir da estrutura 3D de um monocristal de Zn-MOF-74 [34].

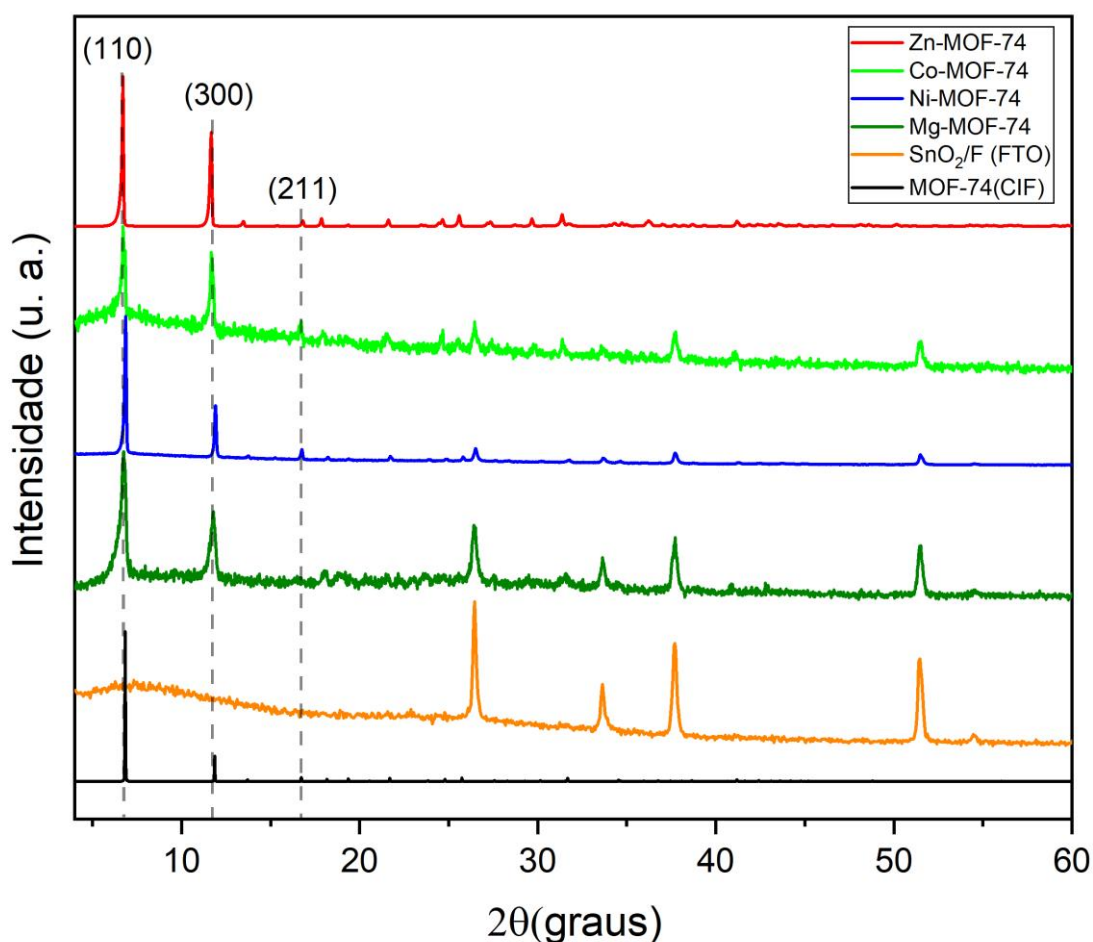


Figura 33: Difrátogramas da Zn-MOF-74, Co-MOF-74, Ni-MOF-74, Mg-MOF-74 e do substrato FTO. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Zn-MOF-74 [34] é representada como referência.

A análise da Figura 33 revela que as Me-MOF-74 (Me= Zn, Co, Ni, Mg) produzidas são compostos isoestruturais descrita por uma rede romboédrica com eixos hexagonais, e simetria descrita pelo grupo espacial $R\bar{3}$ (n° 148) [66,76]. Esta constatação advém da similaridade dos difratogramas em comparação à referência obtida do trabalho de Rosi et. al [34], evidenciada pela presença dos picos de difração referentes aos planos cristalográficos (110), (300) e (211) característicos da Zn-MOF-74. Em nenhum dos difratogramas mostrados na Figura 33, foi observada a presença de fases secundárias. De fato, observamos apenas pequenos deslocamentos das posições dos picos de Bragg comparando os difratogramas entre si. Isso ocorre devido à presença dos diferentes metais na estrutura da MOF, com diferentes raios iônicos, impactando no comprimento das ligações e dessa forma os parâmetros de rede [95,96].

Os parâmetros de rede calculados para os filmes de cada Me-MOF-74 (Me= Zn, Co, Ni, Mg) foram obtidos a partir da Lei de Bragg mostrada na equação (3.7) e a fórmula para uma

rede hexagonal mostrados na equação (3.11). Fazendo as devidas substituições da equação (3.11), considerando somente a primeira ordem de difração $n=1$, a radiação $\lambda = K_{\alpha} = 1,542512\text{\AA}$, encontramos os parâmetros de rede $a=b$ usando os ângulos referente ao pico de Bragg (300) através da equação (6.1). Da forma análoga encontramos o parâmetro de rede c usando o ângulo referente ao pico de Bragg (051) através da equação (6.2).

$$a = b = \sqrt{\frac{h^2 \lambda^2}{3 \sin^2 \theta_{(300)}}} \quad (6.1)$$

$$c = \frac{1}{2 \sqrt{\frac{\sin^2 \theta_{(051)}}{\lambda^2} - \frac{5^2}{3a^2}}} \quad (6.2)$$

Calculamos também o volume da célula unitária através da equação abaixo:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 c \quad (6.3)$$

A Tabela 6, lista as posições em θ para os picos de Bragg (300) e (051) característicos dos filmes de Me-MOF-74 obtidos por técnicas de difração de raios X. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária foram calculados a partir das equações (6.1), (6.2) e (6.3) e comparados com valores obtidos partir dados cristalográficos de monocristais ou a partir de estudos policristais utilizando o refinamento estrutural pelo método Rietveld [70] retirados da literatura. A comparação entre os valores dos parâmetros de rede calculados e obtidos em referências mostram pequenos desvios conforme indicado na Tabela 6, evidenciando, novamente, o sucesso da síntese para os filmes sintetizados.

Tabela 6: Tabela de posição dos picos de Bragg responsáveis por gerar os principais picos presentes no difratograma para os filmes Me-MOF-74 extraídos dos dados experimentais, parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos usando as equações (6.1), (6.2) e (6.3) e parâmetros de rede verificados em referências.

Picos de Bragg 2θ			Parâmetros de Rede Calculados			Parâmetros de Rede da Literatura			
Amostra	(300)	(051)	$a=b$ (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	$a=b$ (Å)	c (Å)	Vol.(Å ³)	Referência
Zn-MOF-74	11,65	23,85	26,3(1)	6,8(1)	4047,6(1)	25,932(2)	6,836(1)	3981,5(4)	[34]
Co-MOF-74	11,68	23,82	26,2(1)	6,6(1)	3920,6(1)	26,111(2)	6,719(1)	3967,1(7)	[17]
Ni-MOF-74	11,89	23,84	25,8(1)	6,8(1)	3892,6(1)	25,978(1)	6,688(1)	3909,1(3)	[35]
Mg-MOF-74	11,78	23,85	26,0(1)	6,7(1)	3941,6(1)	25,815(1)	6,898(1)	3981,1(4)	[97]

Os erros obtidos foram calculados através da equação de propagação de incertezas pelo método das derivadas parciais $\Delta x = \sum_{i=1}^n \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial y_i}\right)^2} \cdot (\Delta y_i)^2$. Utilizamos a equação acima nas equações (6.1), (6.2) e (6.3). Sendo as principais fontes de erro o ângulo θ e comprimento de onda λ .

7 Seleção e Escolha da Ni-MOF-74 : Variando parâmetros físicos e químicos

Escolhemos o filme de Ni-MOF-74 para ser submetido as modificações de parâmetros químicos e físicos, alterando a sua temperatura usual de síntese, concentração e tempo de preparo, de modo a investigar os impactos destas mudanças em sua estrutura e morfologia, fazendo uso das técnicas de difração de ângulo rasante GIXRD e MEV.

O filme de Ni-MOF-74 foi escolhido para a sequência do estudo por ter se destacado em comparação com seus demais pares nos seguintes aspectos: boa aderência ao substrato, homogeneidade, uniformidade, conectividade de crescimento sem rachaduras ou defeitos e sua compacticidade (Figura 32), sendo todas elas características indispensáveis para um candidato viável a uma aplicação futura de dispositivação em sensores de gases. A análise do difratograma do filme de Ni-MOF-74 também impactou em sua escolha levando em conta a boa intensidade e resolução dos picos sem a presença de fases secundárias ou amorfas (Figura 33).

Os filmes policristalinos de Ni-MOF-74 obtidos conforme descrito na seção 5.4 variando os parâmetros de temperatura, concentração e tempo de síntese foram caracterizados através da difração de raios X de ângulo rasante GIXRD. Esta técnica foi aplicada para caracterização dos parâmetros cristalográficos dos filmes de Ni-MOF-74, permitindo o estudo da porção correspondente apenas ao material bulk aderido, excluindo a influência do substrato.

Deve ser enfatizado que o método de síntese solvotérmico não permite controle da espessura do filme sintetizado, em comparação a outros métodos como, por exemplo, filmes depositados por camadas atômicas (ALD), *sputtering*, ou métodos químicos de deposição (CVD) que permitem obter um controle ou uma estimativa precisa da espessura final obtida, avaliando o tempo de deposição ou número de camadas depositadas. Desta forma, o ângulo de incidência ω para caracterização por técnicas de difração rasante pode ser diferente para filmes produzidos por método solvotérmico e espera-se que sejam semelhantes ou idênticos para filmes sintetizados por ALD, *sputtering* e CVD.

7.1 Filmes de Ni-MOF-74 variando a temperatura de síntese

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da síntese de filmes de Ni-MOF-74 submetidos a diferentes temperaturas de reação. O objetivo é avaliar a influência da temperatura no crescimento, na morfologia e na formação dos filmes, identificando possíveis limites térmicos para a síntese e estabelecendo condições mais favoráveis à obtenção de filmes homogêneos e cristalinos

7.1.1 Síntese

Foram sintetizados 6 filmes de Ni-MOF-74 em diferentes temperaturas, seguindo a síntese descrita na seção 5.4.1. Os filmes sintetizados são similares entre si, possuindo cor amarelo ocre, aparência uniforme, sem macro imperfeições em sua extensão, exceto o filme de 80°C, no qual constamos, em uma primeira análise visual, a não formação do filme nesta temperatura.

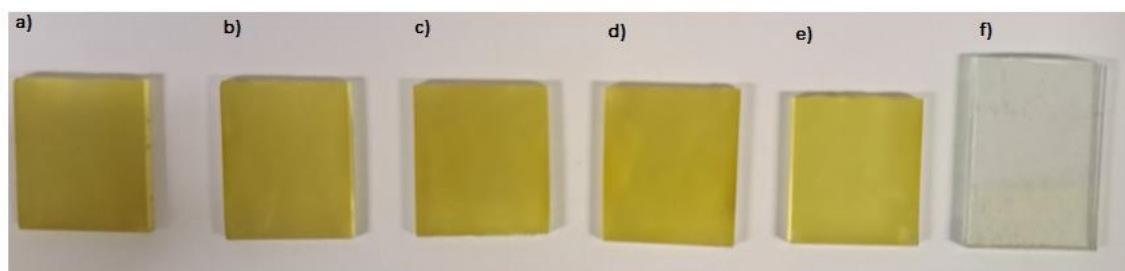


Figura 34: Imagens dos 6 filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em (a) 90 °C, (b) 100 °C, (c) 110 °C, (d) 120 °C e (e) 130 °C.

Os parâmetros usados nas medidas de GIXRD foram descritos na seção 5.5. O alinhamento da altura e da inclinação da amostra foram realizados conjuntamente conforme descrito no Apêndice 0. Em seguida escolhemos o ângulo ótimo de incidência rasante ω , de tal maneira que os picos referentes ao substrato fossem suprimidos, mantendo a máxima intensidade do material estudado. Esse processo de medição foi repetido para todos os filmes sintetizados em diferentes temperaturas.

A Figura 35, apresenta diversas medidas de GIXRD superpostas comparativamente para a escolha do ângulo ótimo de incidência rasante ω para um filme de Ni-MOF-74 sintetizado em 120°C.

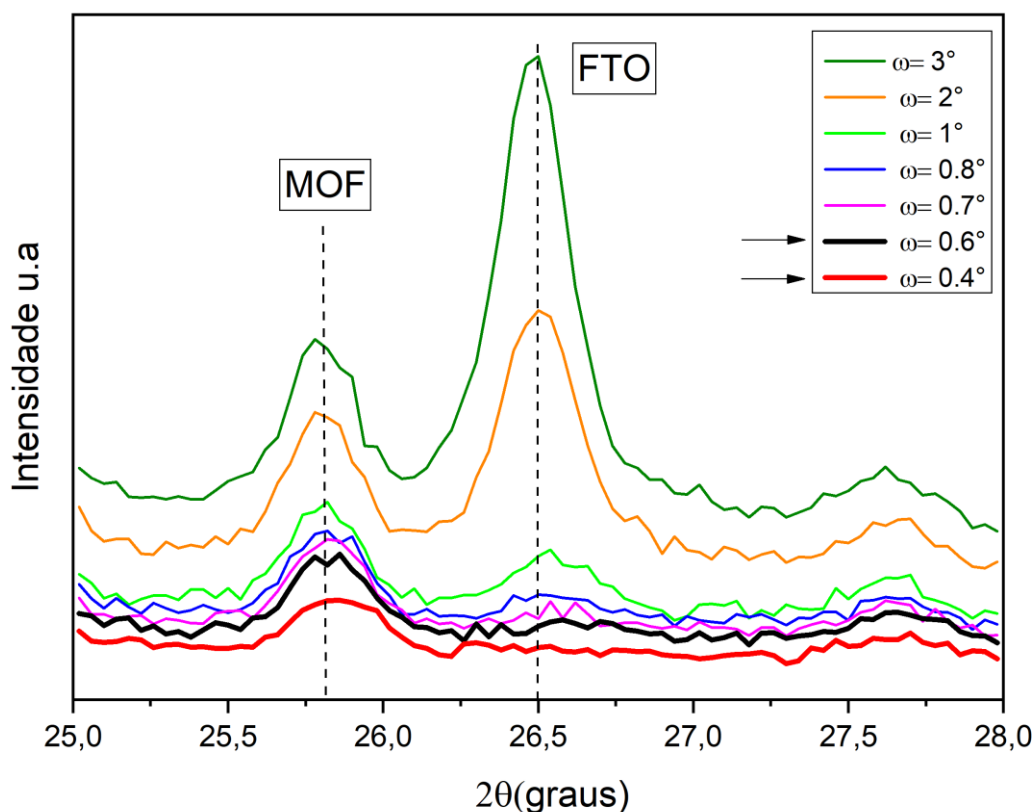


Figura 35: Escolha do ângulo ω de incidência para Ni-MOF-74 120°C, certificando que o substrato seja totalmente suprimido.

Analisando a Figura 35, os melhores candidatos para ângulo ω para o filme Ni-MOF-74 sintetizado em 120°C são os ângulos assinalados por setas e representados nas cores preto e vermelho, sendo $\omega = 0,6^\circ$ e $\omega = 0,4^\circ$ respectivamente.

Para cada filme sintetizado em diferentes temperaturas, foi realizado análise semelhante àquela mostrada na Figura 35. O ângulo de incidência rasante ideal obtido sempre foi $\omega \approx 0,5^\circ$. Assim, as medidas GIXRD para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes temperaturas foram realizadas com este ângulo de incidência, variando apenas a varredura angular em 2θ . Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 36.

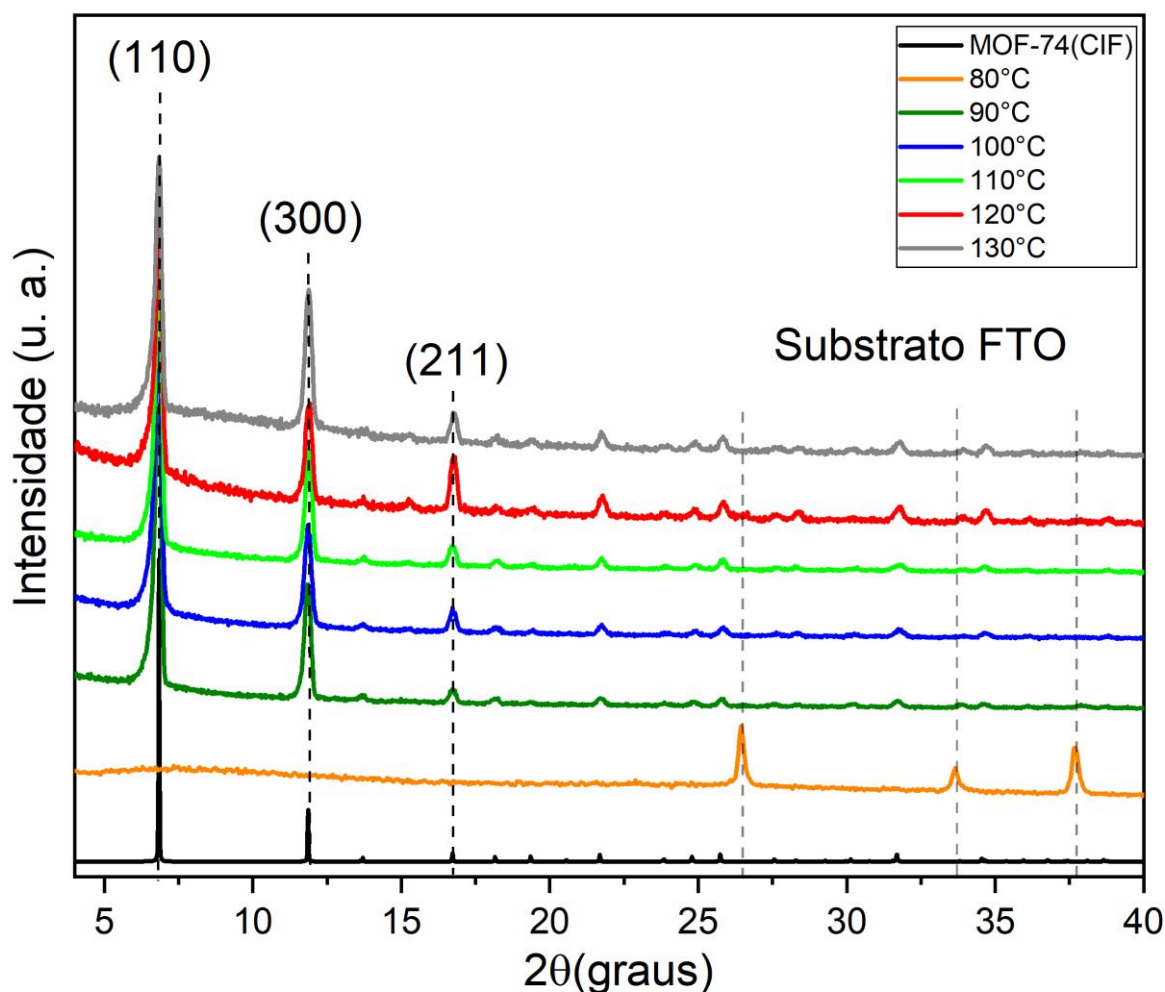


Figura 36: Perfis de difração dos filmes de Ni-MOF-74 preparados a diferentes temperaturas. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Ni-MOF-74 [34] (CIF CCDC-288477) é representada com referência.

Para as amostras produzidas de 90°C a 130°C, é comprovado pela equivalência dos difratogramas mostrados na Figura 36, o sucesso na síntese de filmes de Ni-MOF-74 de estrutura romboédrica e simetria $R\bar{3}$ [35]. Isto é constatado, pela presença dos picos de Bragg característicos da MOF-74, em $2\theta_{(110)} = 6,8^\circ$, $2\theta_{(300)} = 11,8^\circ$ e $2\theta_{(211)} = 16,7^\circ$, sem desvios significativos dos ângulos ou presença de fases secundárias.

Não foi observado a formação de filme em Ni-MOF-74 na síntese realizada a 80°C. Isto é comprovado pela inexistência dos principais picos de Bragg da MOF-74 no difratograma mostrado Figura 36. Além disso, no processo de escolha do ângulo ω para as diversas medidas mostrados na Figura 37, não foi observado intensidade relacionada ao pico de Bragg situado em $2\theta = 25,77^\circ$, referente a planos (511) da MOF-74, próximo ao plano mais intenso do substrato de FTO (110) localizado em $2\theta = 26,58^\circ$.

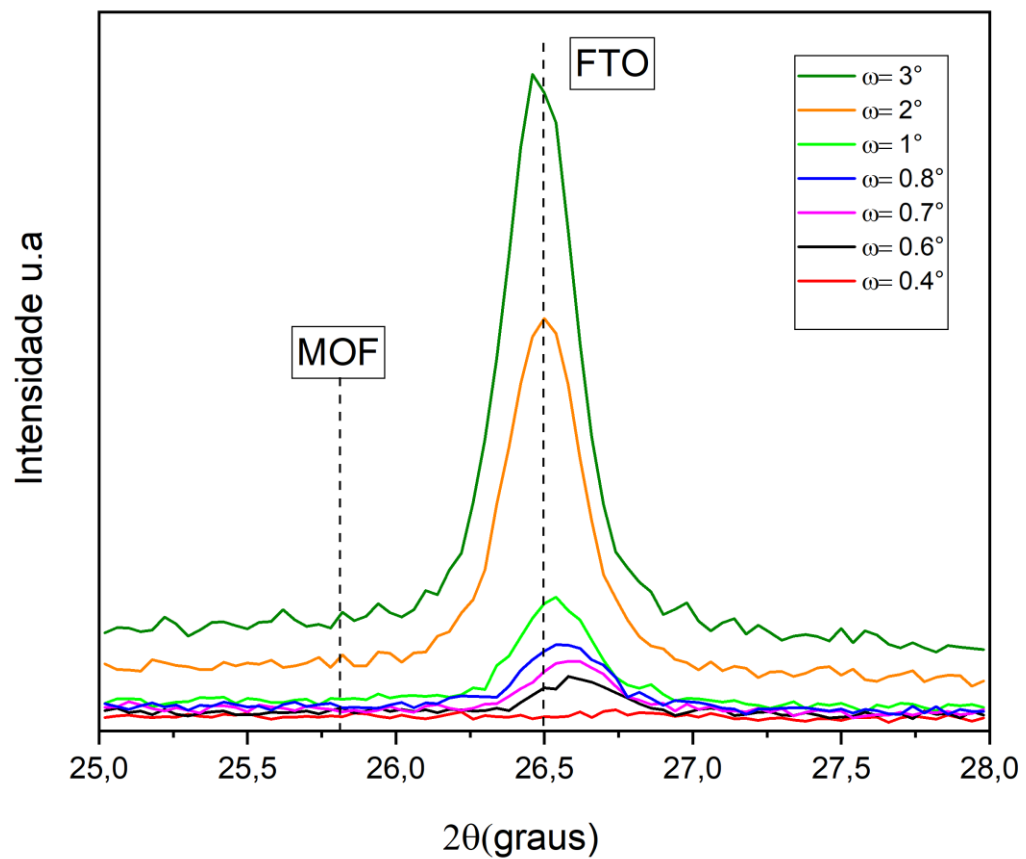


Figura 37: Escolha do ângulo ω de incidência para a amostra Ni-MOF-74 sintetizada em 80°C

Esses resultados evidenciam que nas condições de síntese abordadas no presente trabalho (ver seção 5.4.1), não é possível produzir Ni-MOF-74 em temperaturas inferiores a 90°C.

7.1.2 Caracterização cristalográfica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes temperaturas

Os parâmetros de rede calculados para os filmes de cada Ni-MOF-74 para diferentes temperaturas foram obtidos a partir da Lei de Bragg mostrada na equação (3.7) e a fórmula para uma rede hexagonal mostrados na equação (3.11). Fazendo as devidas substituições da equação (3.11) em (3.7), considerando somente a primeira ordem de difração $n=1$, a radiação $\lambda = K_{\alpha} = 1,542512\text{\AA}$, encontramos os parâmetros de rede $a=b$ usando o ângulo referente plano (300) em aproximadamente em $2\theta_{(300)} = 11,8^{\circ}$ através da equação (6.1). De forma análoga, encontramos o parâmetro de rede c usando o ângulo referente ao plano (051) em aproximadamente $2\theta_{(051)} = 23,85$ através da equação (6.2). Com os valores dos parâmetros de rede, podemos calcular o volume da célula unitária através da equação (6.3). A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros de rede e volume de célula unitária para os filmes sintetizados em

diferentes temperaturas. Os valores encontrados estão de acordo com os reportados na literatura [6,19,94–98].

Tabela 7-Parâmetros de rede e volume de célula unitária calculados para diferentes temperaturas.

Amostra	Parâmetros de rede		
	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
130°C	25,9(1)	6,6(1)	3868,3(1)
120°C	25,8(1)	6,7(1)	3891,9(1)
110°C	25,9(1)	6,6(1)	3867,6(1)
100°C	25,9(1)	6,9(1)	3878,1(1)
90°C	25,9(1)	6,7(1)	3888,6(1)

Uma boa aproximação do tamanho aparente do cristalito¹ para partículas menores que 200nm pode ser obtido com ajuda da equação de Scherrer (3.16). Para tanto consideramos constante de Scherrer $K=0.9$, *i.e.* considerando partículas esféricas em uma primeira aproximação, $\lambda = \text{CuK}\alpha = 1,54187\text{\AA}$, β a largura a meia altura dos picos e θ o ângulo referente aos picos selecionados. Os cálculos do tamanho de cristalito foram realizados utilizando os seguintes picos de Bragg: (110) (300) e (211) da Ni-MOF-74 e listados na Tabela 8.

¹ Cristalito por definição é a porção de menor tamanho que compõe sistemas policristalinos, uma partícula policristalina é feita de inúmeros pequenos monocristais orientados aleatoriamente.

Tabela 8 Cálculo para tamanho de grão para Ni-MOF-74 sintetizadas em diferentes temperaturas. β a largura a meia altura dos picos, e θ a metade do ângulo referente aos picos selecionados.

Amostras	(hkl)	$\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)
130°C	110	6,85	0,25	31,9	30,9(2)
	300	11,89	0,21	28,6	
	211	16,79	0,15	32,1	
120°C	110	6,85	0,26	28,5	29,3(2)
	300	11,89	0,23	28,6	
	211	16,77	0,18	30,9	
110°C	110	6,85	0,29	27,5	28,6(2)
	300	11,87	0,25	29,6	
	211	16,71	0,18	28,7	
100°C	110	6,79	0,3	27,5	28,6(2)
	300	11,85	0,26	28,6	
	211	16,73	0,15	29,8	
90°C	110	6,83	0,28	28,5	30,0(2)
	300	11,85	0,25	30,8	
	211	16,71	0,17	30,9	

Algumas considerações devem ser mencionadas sobre o cálculo do tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer (3.16). Para o uso da mesma, é preciso assumir aproximações e fontes de erros inerentes ao método. É possível que o difratograma possua o background elevado e, portanto, uma relação sinal ruído comprometida, picos muito alargados, levando a determinação incorreta da largura meia altura dos picos. A equação de Scherrer é inerentemente limitada pois leva em consideração um formato de partícula único não representando, de forma precisa, todo o espaço amostral estudado.

Lidando com as limitações do método, através da equação de Scherrer, foi possível obter tamanho médio dos cristalitos de filmes Ni-MOF-74 crescidos pelo método solvotérmico entre 28-30(2)nm. Esse resultado está de acordo com o tamanho médio dos cristalitos de Ni-MOF-74 da literatura, que variam entre 20nm e 28nm [99–101].

7.1.3 Caracterização morfológica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes temperaturas

A caracterização morfológica dos filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes temperaturas foi feita utilizando a técnica de MEV e as micrografias obtidas são apresentadas nas Figura 38 e Figura 39. Nas medidas foram utilizadas magnificações de 30x, 800x e 1500x sendo que última se encontra no limite de resolução do equipamento, o modo de detecção utilizado se trata do modo para elétrons retroespalhados ER. Para cada filme foram registradas cerca de 350 medidas de tamanho de partículas nas imagens coletadas. O processo de medição dos tamanhos é feito manualmente e é altamente visual, sendo que em muitos casos não sendo possível visualizar toda extensão do cristalito medido tampouco suas bordas, devido à compactação e empilhamento das demais partículas umas sobre as outras.

Para que este processo de determinação do tamanho médio a análise morfológica microestrutural dos filmes de Ni-MOF-74 representassem o tamanho médio e a morfologia real das partículas presentes, seria necessário adquirir um número muito grande de imagens selecionando pontos distintos ao longo do filme e, em cada ponto selecionado, realizar um número igualmente grande de medidas de tamanho e análise da morfologia de partículas. Somente assim o espaço amostral seria mapeado de forma satisfatória e com uma estatística representativa.

Apesar das limitações os resultados são representativos e permitem avaliar o efeito da mudança de temperatura nas morfologias e no tamanho do particulado dos filmes de Ni-MOF-74. Nos resultados mostrados a seguir, sempre serão reportados a extensão de maior tamanho das partículas presentes.

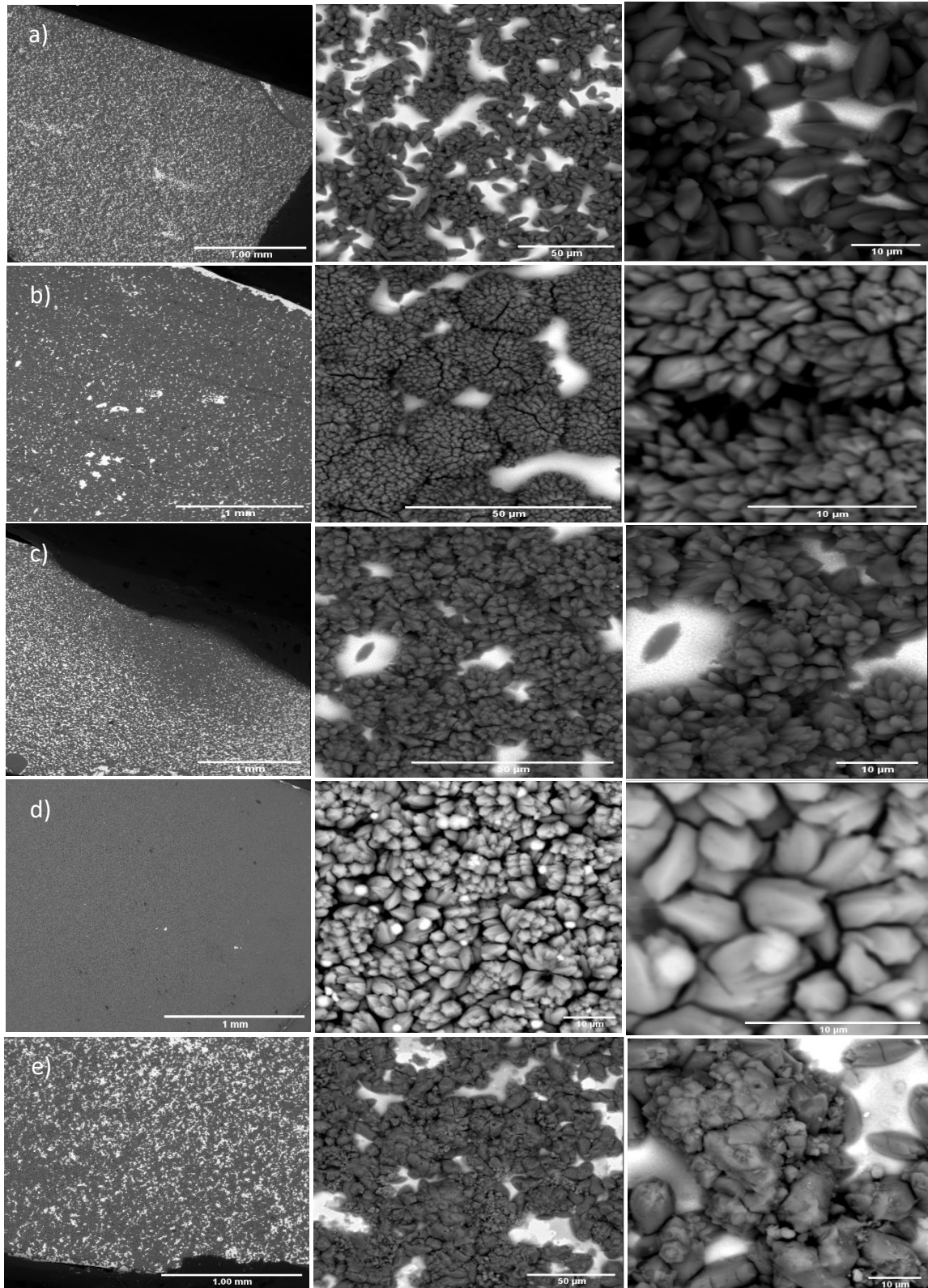
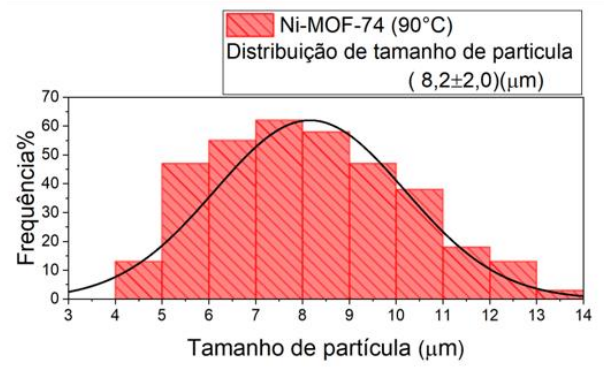
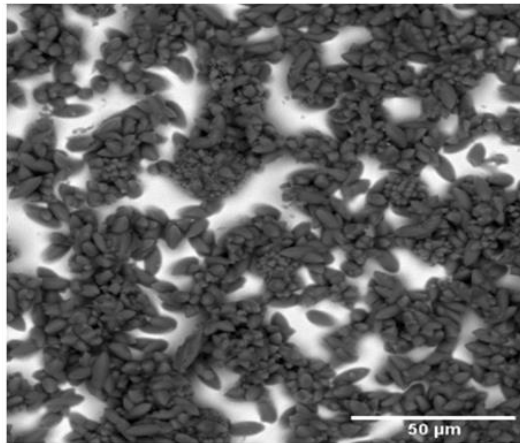
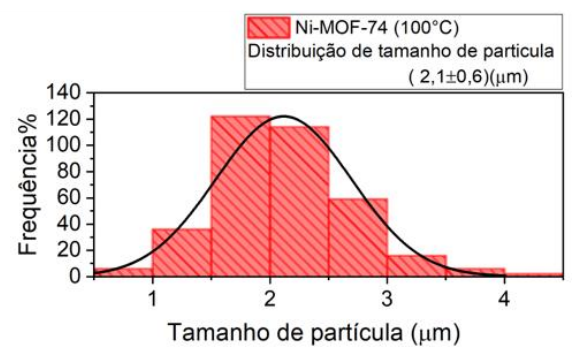
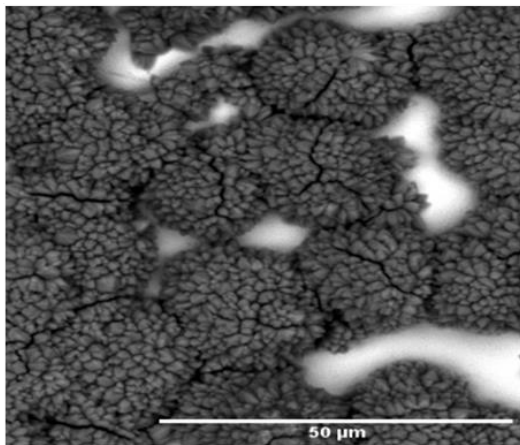


Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura em filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em (a) 90°C, (b) 100°C, (c) 110°C, (d) 120°C e (e) 130°C. utilizando magnificação de x30, x800 e na x1500 respectivamente.

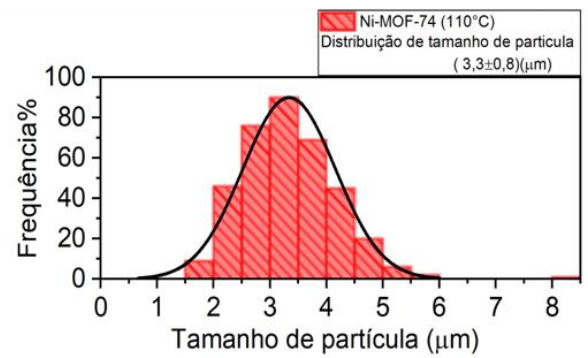
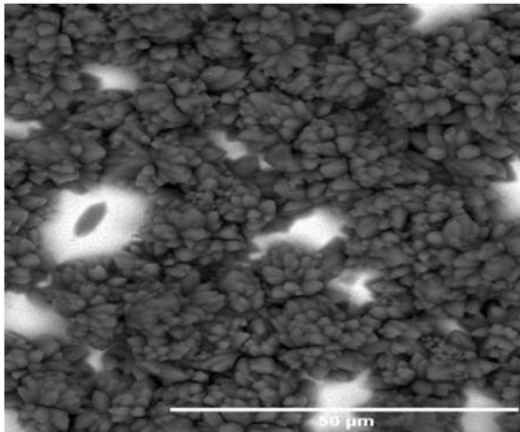
a)



b)



c)



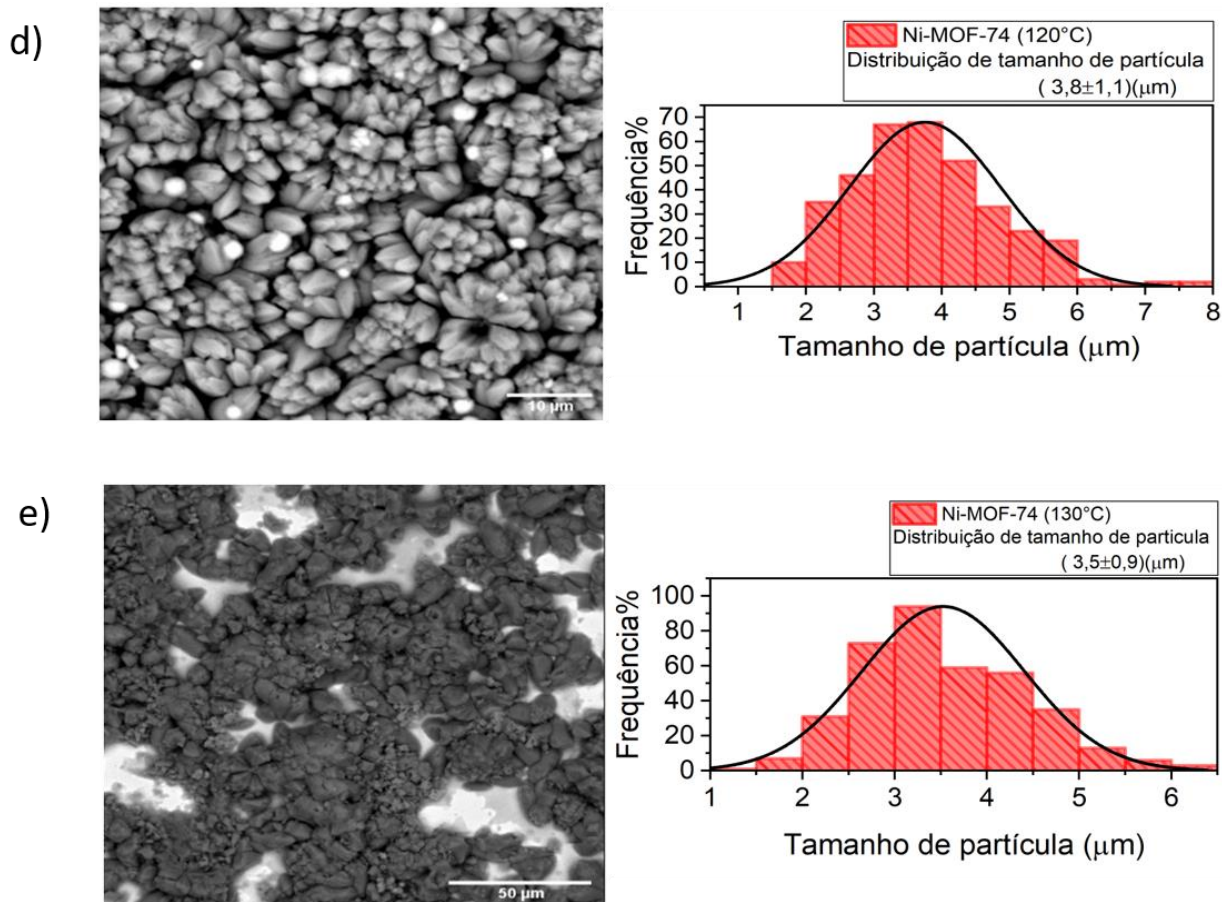


Figura 39: Micrografia utilizada e seu respectivo histograma de distribuição de tamanhos médios de partículas para Ni-MOF-74 crescida em (a) 90°C, (b) 100°C, (c) 110°C, (d) 120°C e (e) 130°C.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado em 90°C apresentadas nas Figura 38a e Figura 39a, observa-se a predominância de partículas bem definidas de maior tamanho em sua maioria com formatos de elipsoides com as extremidades pontiagudas, similar a um grão de arroz, de tamanhos variando entre $\sim 4,0\mu\text{m}$ a $\sim 14\mu\text{m}$, e tamanho médio aproximado de $8,2\mu\text{m}$ aproximadamente. Observa-se também a presença de aglomerados de partículas com aparência similar aos elipsoides, mas de tamanho consideravelmente menor, possuindo cerca $\sim 2,0\mu\text{m}$. Embora o filme sintetizado a 90°C ser macroscopicamente uniforme ao longo de toda sua extensão (Figura 34), as micrografias apresentadas nas Figura 38a mostram o contrário. Existem imperfeições ao longo do filme devido o processo de nucleação e crescimento das partículas, deixando espaços vazios entre os aglomerados sendo possível, inclusive, visualizar o substrato FTO.

Nas micrografias do filme Ni-MOF-74 sintetizado em 100°C mostradas nas Figura 38b e Figura 39b, observa-se a predominância partículas de menor tamanho com formato similar à

elipsoides com as extremidades pontiagudas dispostos muito diferentemente dos demais filmes sintetizados, apresentando aspecto similar a uma flor ou pinha compondo núcleos maiores conectando com outros núcleos similares entre si. As partículas presentes no filme variam os tamanhos entre $\sim 1,0\mu m$ a $\sim 4,0\mu m$, com tamanho médio aproximado de $2,1\mu m$. Os aglomerados cristalinos formam núcleos muito maiores possuindo tamanho consideravelmente maior, cerca $\sim 20\mu m$ de raio aproximadamente. Observa-se também que microscopicamente o filme Ni-MOF-74 sintetizado em $100^\circ C$ não é compacto e conectado ao longo de toda sua extensão, apresentando espaços vazios entre as partículas que o compõe.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado em $110^\circ C$ mostrados nas Figura 38c e Figura 39c, observa-se a predominância partículas de tamanho menor, com formato similar à elipsoides com as extremidades pontiagudas. As partículas presentes variam os tamanhos entre $\sim 1,0\mu m$ a $\sim 6,0\mu m$, com tamanho médio aproximado de $3,3\mu m$. Observa-se que microscopicamente o filme de Ni-MOF-74 sintetizado em $110^\circ C$ também não se trata de um filme compacto e conectado ao longo de toda sua extensão, apresentando espaços vazios entre os clusters cristalinos que o compõe.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado em $120^\circ C$ mostradas nas Figura 38d e Figura 39d, observa-se a predominância partículas de menor tamanho, com formato similar à elipsoides com as extremidades pontiagudas, dispostos juntamente com partículas de tamanhos menores, mas formato similar e também partículas com morfologia esféricas em proporção consideravelmente menor, dispostas ao longo de todo o filme, algo que não foi observado anteriormente. As partículas presentes variam os tamanhos entre $\sim 1,0\mu m$ a $\sim 7,0\mu m$, com tamanho médio aproximado de $3,8\mu m$. As partículas com morfologia esférica e cor branca possuem cerca $\sim 3\mu m$ de diâmetro aproximadamente. É observado que o filme Ni-MOF-74 sintetizado a $120^\circ C$ é o único que é tanto macroscopicamente quanto microscopicamente compacto e conectado homogeneamente ao longo de toda sua extensão, não havendo espaços vazios entre os aglomerados cristalinos.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado em $130^\circ C$ mostrados nas Figura 38e e Figura 39e, observa-se a predominância partículas tanto de menor tamanho e aparência de pó, quanto partículas maiores com formato similar à elipsoides com as extremidades pontiagudas. As partículas presentes variam os tamanhos entre $\sim 1,0\mu m$ até $\sim 17,0\mu m$, com tamanho médio de aproximado de $3,6\mu m$. Observa-se também que microscopicamente o filme

Ni-MOF-74 sintetizado a 130°C não se trata de um filme compacto e conectado ao longo de toda sua extensão, possuindo espaços vazios entre as partículas que o compõe.

A Tabela 9 abaixo, se trata de um resumo referente aos valores médio de partículas obtidos a partir da análise das micrografias obtidas para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes temperaturas.

Tabela 9- Tamanho médio de partícula calculados utilizando o programa *Image J*.

Amostra	Tamanho médio de partícula (μm)
130°C	3,5(9)
120°C	4,0(1)
110°C	3,3(8)
100°C	2,1(6)
90°C	8,0(2)

O tamanho médio das partículas para Ni-MOF-74 reportados na literatura [102], variam de aproximadamente 1 à $3\mu\text{m}$. Os tamanhos médios obtidos em nosso trabalho para síntese realizadas em temperaturas entre 100°C e 130°C estão próximos aos da literatura apresentando pequenos desvios, no entanto, para síntese feita a 90°C observamos valores médios muito acima do esperado.

7.2 Ni-MOF-74 variando a concentração da síntese

Esta seção apresenta os resultados obtidos a partir da variação da concentração dos reagentes na síntese de filmes de Ni-MOF-74, mantendo constantes o volume total da solução reacional e a temperatura de síntese. O objetivo é compreender como a diluição dos precursores influencia a formação, uniformidade e qualidade dos filmes, buscando otimizar as condições para o crescimento controlado e reproduzível das estruturas MOF sobre o substrato.

7.2.1 Síntese

Foram sintetizados 5 filmes de Ni-MOF-74 variando sua concentração dos reagentes mantendo o volume total de síntese e temperatura fixada em 120°C (Figura 40). O processo de síntese está descrito na seção 5.4.2. Os filmes foram nomeados como C_0/n ($C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$) onde C_0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74

em 120°C (5.3.3) e n indica o número de diluição por solventes EtOH, DMF, H₂O (1:1:1 vol) da concentração de referência.

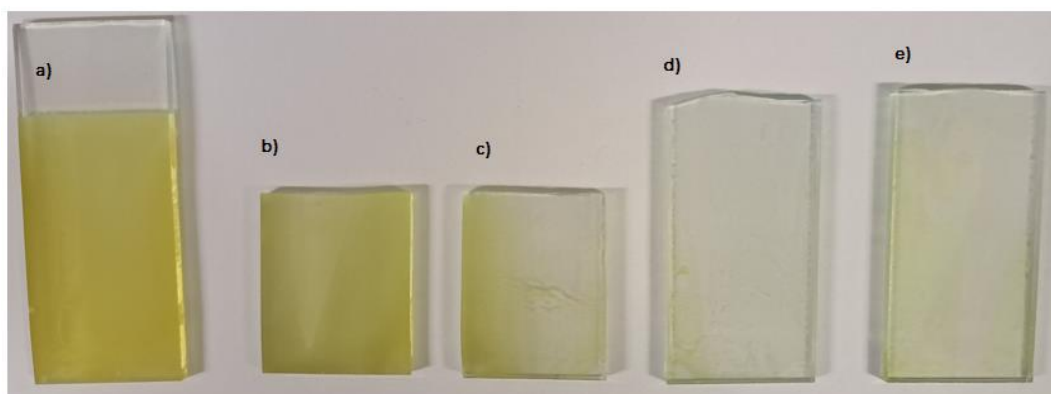


Figura 40: Imagens dos 5 filmes de Ni-MOF-74 sintetizados com concentração (a) C_0 , (b) $C_0/2$, (c) $C_0/4$, (d) $C_0/8$, e (e) $C_0/16$ onde C_0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74 em 120°C (seção 5.3.3).

Analizando visualmente os filmes sintetizados, C_0 e $C_0/2$ são similares entre si, possuindo cor amarelo ocre, uniformes e compactos sem macro-imperfeições em sua extensão. Os filmes $C_0/4$, $C_0/8$ e $C_0/16$ possuem a coloração gradualmente mais clara conforme o crescimento do número de diluições, aparentando uma gradativa diminuição de material aderido ao substrato.

7.2.2 Caracterização cristalográfica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes concentrações.

A técnica de difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD) foi usada para caracterização dos parâmetros cristalográficos dos filmes de Ni-MOF-74, permitindo o estudo da porção correspondente apenas ao material bulk aderido, excluindo a influência do substrato.

Os parâmetros usados nas medidas foram descritos na seção 5.5. O alinhamento da altura e da inclinação da amostra foram realizados conjuntamente conforme descrito no Apêndice B. Em seguida escolhemos o ângulo ótimo de incidência rasante ω , de tal maneira que os picos referentes ao substrato fossem suprimidos, mantendo a máxima intensidade do material estudado. Esse processo de medição foi repetido para todos os filmes sintetizados em diferentes concentrações.

A seleção do ângulo ω se dá de forma análoga ao já descrito anteriormente para os filmes sintetizados em diferentes temperaturas. Selecionamos o plano (511) referente a Ni-MOF-74 situado em $2\theta = 25,77^\circ$ próximo ao plano mais intenso do substrato de FTO (110) localizado em $2\theta = 26,58$ e realizamos diversas medidas variando o ângulo de incidência ω entre 3° a $0,3^\circ$, a fim de selecionar o ângulo de incidência ótimo, o qual suprime o substrato

mantendo o máximo da intensidade do material. Para os filmes C_0 e $C_0/2$ o ângulo de incidência rasante selecionado foi $\omega = 0,5^\circ$, para o filme $C_0/4$ $\omega = 0,3^\circ$, e para o filme $C_0/8 = \omega = 0,25^\circ$. Não houve formação do filme $C_0/16$, pois durante as varreduras não foi observado pico de Bragg (511) característico da Ni-MOF-74.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas em diferentes concentrações medidas em ângulo são mostrados na Figura 41.

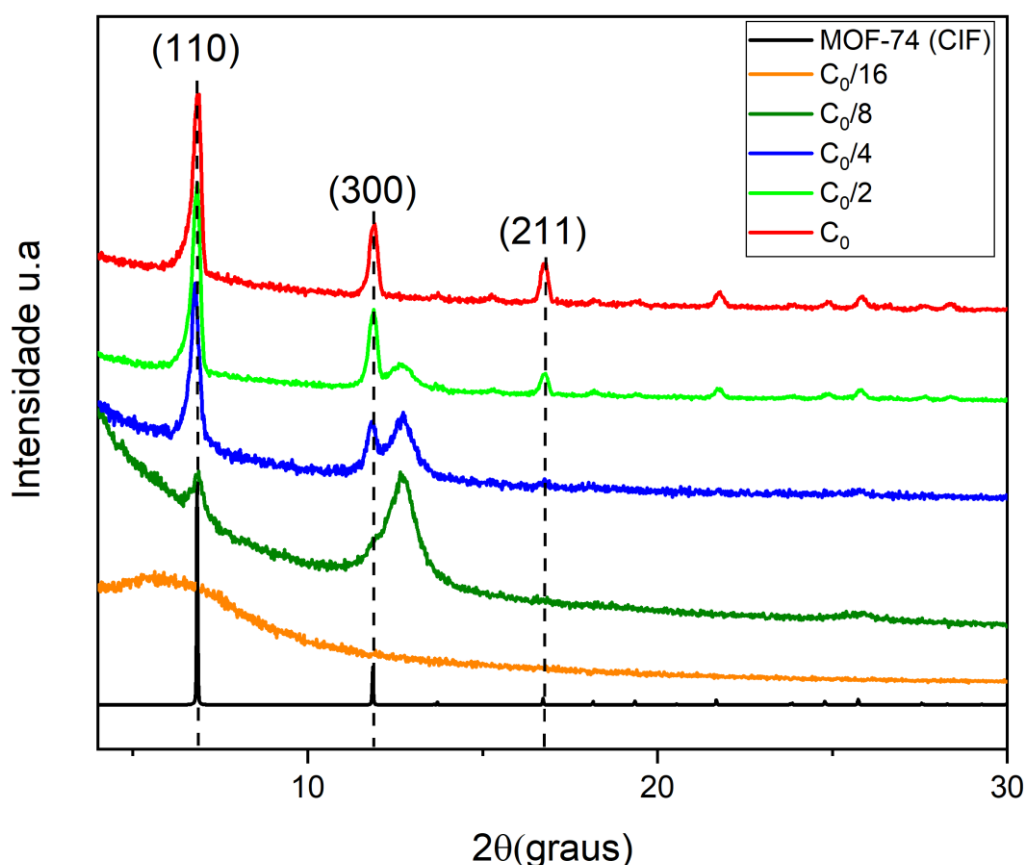


Figura 41: Perfis de difração dos filmes de Ni-MOF-74 preparados a diferentes concentrações. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Ni-MOF-74 [35] (CIF CCDC-288477) é representada com referência.

A presença dos picos de Bragg (110), (300) e (211) característicos de MOF-74 em $2\theta \approx 6,8^\circ$, $2\theta \approx 11,8^\circ$ e $2\theta \approx 16,7^\circ$ respectivamente, comprovam a produção dos filmes de Ni-MOF-74 nas amostras C_0 , $C_0/2$, e $C_0/4$, obtidas modificando a concentração de síntese. A figura mostra ainda uma drástica diminuição da cristalinidade conforme diluições sucessivas, caracterizado pela redução da intensidade e pelo aumento da largura dos picos de Bragg mostrados Figura 41.

Observa-se também nos difratogramas $C_0/2$, $C_0/4$ e $C_0/8$ a formação de uma fase secundária amorfa desconhecida caracterizada pelo pico de Bragg observado em $2\theta \approx 12,8^\circ$. A partir dessa observação é possível inferir que a mudança da proporção de solventes da síntese favorece a formação desta fase secundária, ou impureza, persistente a lavagem localizada na superfície dos filmes de Ni-MOF-74. A presença dessa fase na superfície do filme é evidenciada pelo aumento da intensidade do pico $2\theta \approx 12,8^\circ$ referente a impureza conforme as soluções mais diluídas são usadas na síntese.

Os resultados obtidos por GIXRD evidenciam o crescimento dos picos amorfos e nos leva a inferir um desbalanceamento na síntese de Ni-MOF-74 imposto pela escassez progressiva de massa de sal metálico e ligante orgânico, primordiais para formação das SBUs e ligações entre elas. Esse resultado é contraintuitivo, pois havendo cada vez menos material para ser consumido na formação do filme de Ni-MOF-74 seria esperado uma diminuição na intensidade ou alargamento dos picos de Bragg, ou mesmo mudança na forma e perfil dos picos devido à formação de partículas menores.

Através da Figura 41, podemos constatar a diminuição da espessura dos filmes obtidos segundo as diluições sucessivas. A afirmação sobre redução da espessura do filme depositado decorre da redução do ângulo de incidência rasante ω ótimo para os filmes com redução da concentração: $\omega = 0,5^\circ$ para $C_0/2$, $\omega = 0,3^\circ$ para $C_0/4$ e $\omega = 0,25^\circ$ e para $C_0/8$. Como GIXRD é uma técnica intrinsecamente ligada ao controle da penetração do feixe de raios X na amostra, a contribuição da superfície se sobressai. A redução de ω então sugere uma diminuição na espessura do feixe havendo cada vez menos material depositado sobre o substrato ao decorrer das sucessivas diluições.

A curva de GIXRD para o filme $C_0/16$ é o padrão amorfo do vidro FTO. Essa medida sugere a inexistência fase cristalina de Ni-MOF-74 depositada sobre o vidro FTO nesta concentração. Assim, a concentração usada na síntese $C_0/16$ se configura como um limite inferior de formação de Ni-MOF-74 nas condições experimentais descritas na seção 7.

Utilizando as equações (6.1) - (6.3) foram calculados os parâmetros de rede a e c , assim como, o volume da célula unitária, para as amostras sintetizadas em diferentes concentrações, como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10-Parâmetros de rede e volume célula unitária calculados para diferentes concentrações.

Amostra	Parâmetros de rede $a=b$ (Å)	Parâmetro de rede c (Å)	Volume célula unitária (Å³)
C_0	25,8(1)	6,8(1)	3891,9(1)
$C_0/2$	25,8(1)	6,7(1)	3882,8(1)
$C_0/4$	26,0(1)	6,7(1)	3907,7(1)
$C_0/8$	25,8(1)	6,8(1)	3913,5(1)

A fim de obter os parâmetros de tamanho aparente do cristalito foi utilizada a equação de Scherrer (3.16) da mesma maneira já feita na seção (7.1.2) considerando $K=0,9$, $\lambda = \text{CuK}\alpha = 1,54187\text{\AA}$, β a largura a meia altura dos picos, e θ ângulo referente aos picos selecionados. Os picos de Bragg utilizados foram (110), (300) e (211) observados em $2\theta \approx 6,8^\circ$, $2\theta \approx 11,8^\circ$ e $2\theta \approx 16,7^\circ$ respectivamente. Os valores obtidos para tamanho aparente do cristalito são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11-Cálculo para tamanho de grão para Ni-MOF-74 sintetizadas em diferentes concentrações. β a largura a meia altura dos picos, e θ a metade do ângulo referente aos picos selecionados.

Amostras	(hkl)	θ (°)	β (°)	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho médio cristalito (nm)
C_0	110	6,85	0,26	28,5	29,3(2)
	300	11,89	0,23	28,6	
	210	16,77	0,18	30,9	
$C_0/2$	110	6,83	0,26	30,6	29,3(2)
	300	11,87	0,28	28,6	
	210	16,77	0,28	28,7	
$C_0/4$	110	6,76	0,28	28,5	29,6(2)
	300	11,8	0,26	30,8	
	210	16,7	--	--	
$C_0/8$	110	6,86	0,36	22,1	--
	300	11,90	--	--	
	210	--	--	--	

Assumimos aqui, analogamente como feito para Ni-MOF-74 sintetizada em diferentes temperaturas, um cálculo do tamanho médio aproximado dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer, juntamente a todas as fontes de erros e imprecisões já citadas.

O valor de tamanho médio dos cristalitos calculado para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes concentrações (C_0 , $C_0/2$, e $C_0/4$) são 29,4(2)nm. Esse resultado está de acordo ao tamanho médio dos cristalitos de Ni-MOF-74 reportados na literatura, que variam entre 20nm à 28nm [99–101]. Para o filme Ni-MOF-74 $C_0/8$ somente é possível calcular o valor da largura a meia altura para o primeiro pico (110). Esse pico possui uma largura a meia altura, com valor de $\sim 0,36^\circ$ sugerindo tamanho de cristalito de aproximadamente apenas 22nm.

7.2.3 Caracterização morfológica dos filmes de Ni-MOF-74 em diferentes concentrações

A caracterização morfológica dos filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes concentrações foi feita utilizando o MEV, cujas micrografias são apresentadas na Figura 42 e na Figura 43. A magnificação utilizada para obtenção das micrografias foram de 30x, 800x e 1500x e o modo de elétrons retroespalhados, a partir das quais construímos um histograma de distribuição de tamanho médio para as partículas observadas em cada micrografia correspondente a síntese de filmes variando a concentração.

Novamente foi utilizado o programa de tratamento de imagens *Image J* [91] para calcular o tamanho médio das partículas presentes nas micrografias de forma análoga ao já feito para os filmes variando a temperatura. Os valores obtidos elucidam os tamanhos aparentes. Para cada filme, cerca de 350 medidas de tamanho dos cristalitos foram colhidas, optando por medir a extensão de maior tamanho das amostras presentes. Partículas com morfologia diferentes e os aglomerados de tamanho maior formados por elas também foram analisados.

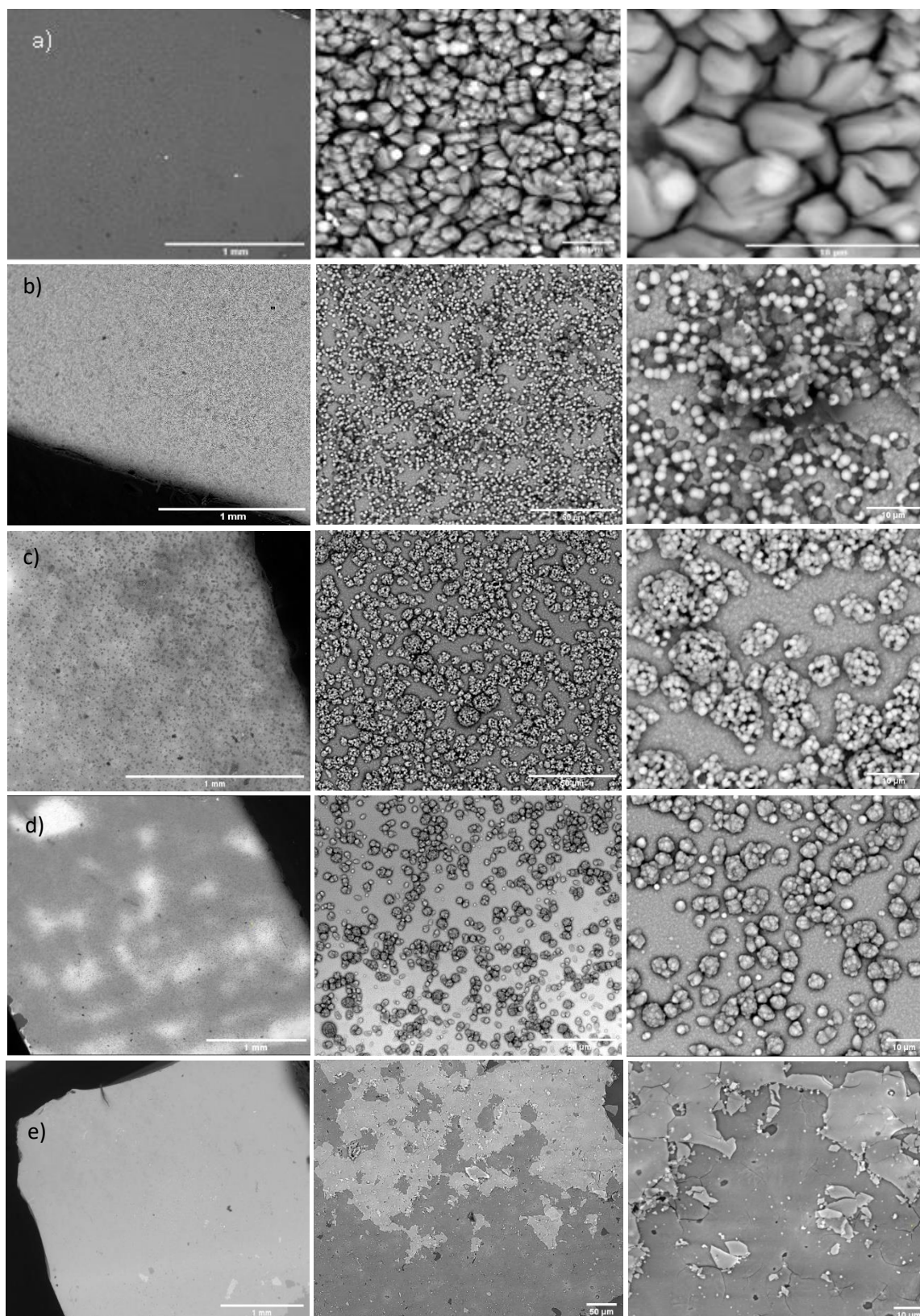


Figura 42: Microscopia Eletrônica de Varredura em filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes concentrações, utilizando magnificação de x30, x800 e na x1500: (a) C_0 , (b) $C_0/2$, (c) $C_0/4$, (d) $C_0/8$ e (e) $C_0/16$, onde C_0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74 em 120°C (seção 5.3.3).

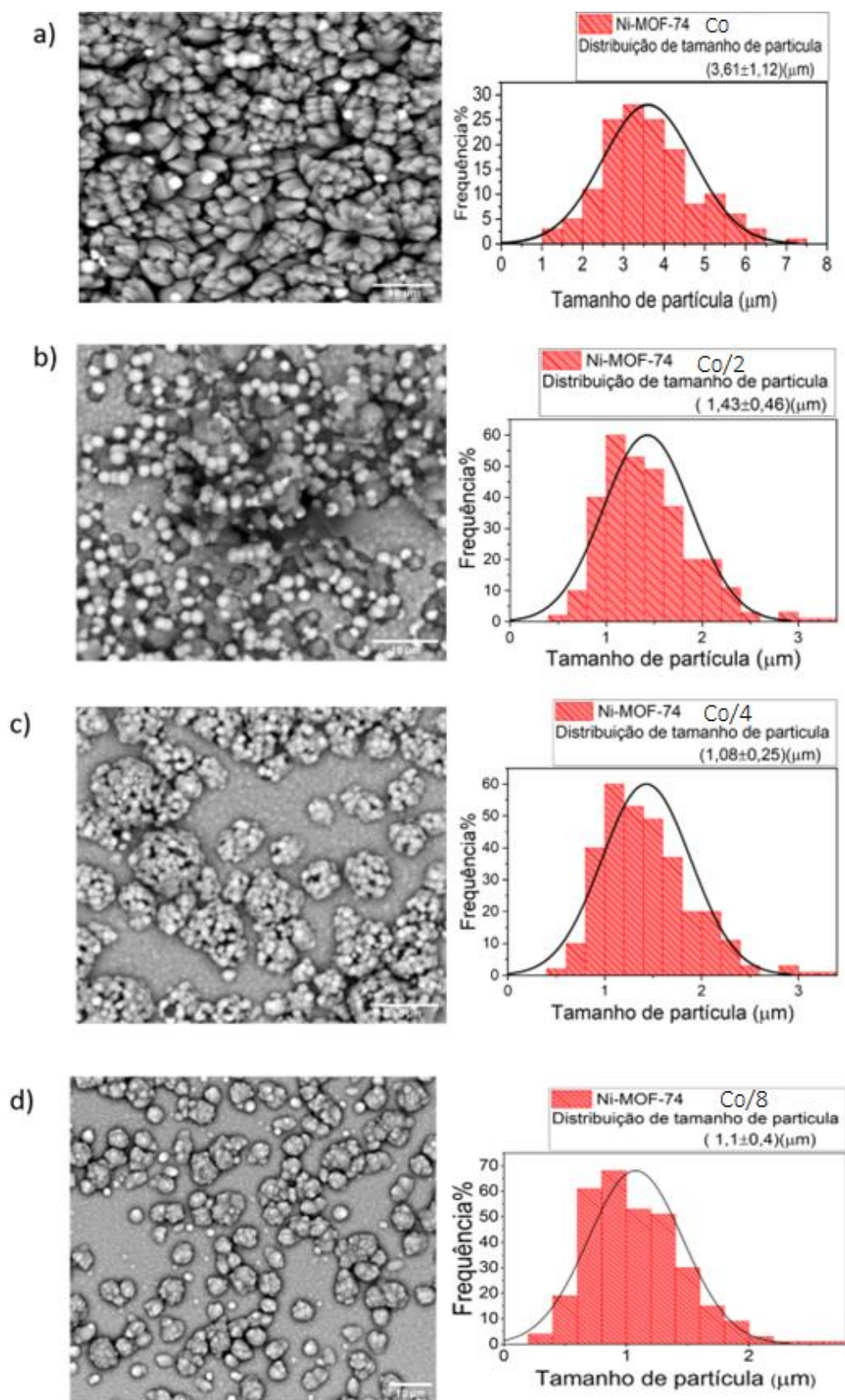


Figura 43: Micrografia utilizada e seu respectivo histograma de distribuição de tamanhos médios de partículas para Ni-MOF-74 (a) C_0 , (b) $C_0/2$, (c) $C_0/4$, (d) $C_0/8$ e (e) $C_0/16$, onde C_0 indica a concentração de referência usada síntese realizada para Ni-MOF-74 em $120^\circ C$ (5.3.3).

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado em 120°C e com concentração C_0 , usada como referência inicial de síntese, apresentadas mostradas nas Figura 42a e Figura 43a, observa-se a predominância partículas de menor tamanho, formato similar aos elipsoides com as extremidades pontiagudas, dispostos juntamente com partículas de tamanhos menores, mas formato similar, ilustrada em cinza pela micrografia. Observa-se também em menor número possuindo partículas de hábito esférico e coloração branca, dispostas aleatoriamente ao longo do filme. As partículas presentes variam os tamanhos entre $\sim 1,0\mu m$ a $\sim 7,0\mu m$, e tamanho médio aproximado de $3,6\mu m$. As partículas com morfologia esférica e cor branca na micrografia possuem cerca $\sim 3\mu m$ de diâmetro. O filme sintetizado a 120°C é o único que é tanto macroscopicamente quanto microscopicamente compacto e conectado ao longo de toda sua extensão, não havendo espaços vazios entre os aglomerados cristalinos, característica muito importante para uma aplicação futura em dispositivação para sensores de gases.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com concentração $C_0/2$, apresentadas nas Figura 42b e Figura 43b, observa-se a predominância de duas morfologias distintas. Há pequenos aglomerados de tamanho menor em cinza-escuro, seu formato é de pequenos aglomerados de formato esférico, similares à grãos de areia, seus tamanhos variam entre $\sim 0,6\mu m$ a $\sim 3,2\mu m$, com tamanho médio aproximado de $1,4\mu m$. O outro formato de cristalito é observado distribuído aleatoriamente ao longo de todo o filme, são partículas esféricas de cor branca. É possível inferir que esta partícula se trata da impureza indesejada que gera a segunda fase nos difratogramas da Figura 41 e que a mesma tenha estrutura diferente daquela que compõe a Ni-MOF-74. Isto pode ser observado devido ao contraste nas micrografias utilizando o modo ER no MEV. Partículas com esta morfologia foram observadas para Ni-MOF-74 sintetizada em 120°C em número drasticamente menor, não sendo sequer possível detectá-la por meio de DRX convencional ou GIXRD como vimos na Figura 36. O tamanho médio das partículas esféricas em cor branca varia entre $\sim 0,8\mu m$ e $\sim 2,9\mu m$, com diâmetro médio aproximado de $1,8\mu m$. O filme $C_0/2$ macroscopicamente não apresenta imperfeições como buracos ou rachaduras, aparentando possuir uniformidade e conectividade de crescimento entre os cristais em uma análise visual. No entanto, através das micrografias MEV observamos que o filme $C_0/2$ possui diversas micro-imperfeições ao longo de toda sua extensão, o processo de nucleação dos aglomerados cristalinos ocorre de maneira espaçada entre vizinhos, implicando na formação de buracos ao longo do filme, evidenciado pela exposição do substrato FTO ao fundo em tom mais claro.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com concentração $C_0/4$, mostradas na Figura 42c e na Figura 43c, observa-se a predominância e um aumento substancial de partículas esféricas de cor branca, em comparação aos demais filmes, recobrando os cristais mais escuros de Ni-MOF-74, reforçando a hipótese do final da seção 7.2.1 sobre a impureza se encontrar na porção superficial do filme e que sua formação é favorecida pela diluição da solução com precursores. O formato comum similar aos elipsoides com as extremidades pontiagudas para Ni-MOF-74 não é detectado nas micrografias devido ao revestimento das partículas esféricas. Os diâmetros das partículas com formato esféricos variam entre $\sim 0,3\mu m$ a $\sim 2,7\mu m$, com diâmetro médio aproximado de $1,1\mu m$. Os aglomerados cristalinos formam núcleos maiores possuindo tamanho de cerca $\sim 10\mu m$ a $\sim 6\mu m$. Observa-se também que microscopicamente não se trata de um filme compacto ao longo de toda sua extensão, havendo assim a formação de espaços vazios entre os clusters cristalinos.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com concentração $C_0/8$, mostradas nas Figura 42d e Figura 43d, há a predominância de partículas de tamanho menor e formato esférico, aparentando uma situação similar a, na qual os cristais de MOF são recobertos pela impureza em cor branca, impossibilitando a distinção entre os cristais de MOF e a impureza. Os diâmetros das partículas presentes variam de $\sim 0,3\mu m$ a $\sim 2,8\mu m$, com diâmetro médio aproximado de $1,1\mu m$. O filme $C_0/8$ apresenta ilhas de formação de material, formando assim um filme microscopicamente não conectado ao longo de toda sua extensão. Nesses filmes observamos espaços vazios evidenciando o substrato FTO ao fundo.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com concentração $C_0/16$, mostradas nas Figura 42e e Figura 43e, fica comprovado que não houve formação do filme cristalino, pois não há nenhuma partícula que arremeta a morfologia conhecida para Ni-MOF-74. São observadas apenas placas ao longo de sua extensão.

A Tabela 12 abaixo mostra um resumo dos valores médios de partículas obtidos a partir da análise das micrografias obtidas para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes concentrações.

Tabela 12- Tamanho médio de partícula calculados utilizando o programa *Image J*.

Amostra	Tamanho médio de partícula
C_0	3,6(9)
$C_0/2$	1,4(4)
$C_0/4$	1,1(2)
$C_0/8$	1,1(3)

O tamanho médio das partículas para Ni-MOF-74 reportados na literatura [102] variam de 1 a $3\mu m$. Os tamanhos médios predominantes para as partículas que compõe os filmes sintetizados com concentração $C_0/2$, $C_0/4$, e $C_0/8$ são semelhantes e próximos ao limite inferior dos tamanhos mostrados na literatura, porém possuem apenas $\sim 30\%$ do tamanho médio de partícula observado para o filme C_0 .

7.3 Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese

Nesta seção são discutidos os efeitos da variação do tempo de síntese na formação dos filmes de Ni-MOF-74, mantendo-se constantes a temperatura e a concentração da solução reacional. O estudo tem como objetivo avaliar como o tempo de reação influencia o crescimento dos filmes, sua continuidade, aderência ao substrato e qualidade estrutural, buscando compreender a cinética de formação e possíveis limites para obtenção de filmes otimizados.

7.3.1 Síntese

Foram sintetizados 3 filmes de Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese sendo 2 horas, 20 horas e 72 horas respectivamente e temperatura fixa de $120^\circ C$ utilizando a concentração nomeada como C_0 (seção 5.3.3). O processo de síntese é descrito na seção 5.4.3.

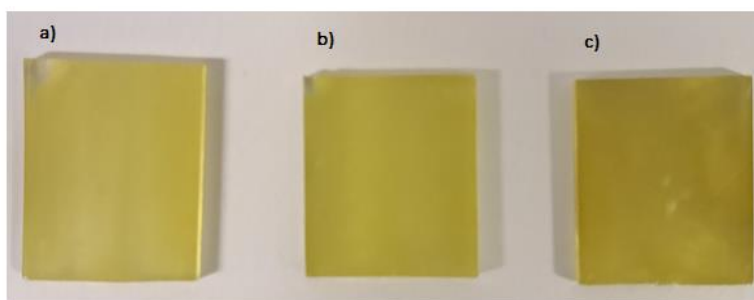


Figura 44: Imagens dos 3 filmes de Ni-MOF-74 variando o tempo de síntese, sintetizados em $120^\circ C$ com concentração fixa C_0 (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas.

Os filmes sintetizados são similares entre si, possuindo cor amarelo ocre, uniformes, não possuindo macro-imperfeições, buracos ou rachaduras em sua extensão. A técnica de difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD) foi aplicada para caracterização dos parâmetros cristalográficos dos filmes de MOF, permitindo o estudo da porção correspondente apenas ao material bulk aderido, excluindo a influência do substrato.

Os parâmetros usados nas medidas foram descritos na seção 5.5. O alinhamento da altura e da inclinação da amostra foram realizados conjuntamente conforme descrito no Apêndice B. Em seguida escolhemos o ângulo ótimo de incidência rasante ω , de tal maneira que os picos referentes ao substrato fossem suprimidos, mantendo a máxima intensidade do material estudado. Esse processo de medição foi repetido para todos os filmes sintetizados em diferentes tempos de reação.

Para cada filme foi realizado o processo de escolha de melhor candidato para ângulo ω , assim como já feito anteriormente para filmes sintetizados em diferentes temperaturas e concentrações. Os valores do ângulo ótimo de incidência rasante para os filmes crescidos em diferentes tempos de reação ficaram entre $\omega = 0,6^\circ$ e $\omega = 0,4^\circ$. Todas as medidas de GIXRD foram realizadas com ângulo de incidência rasante $\omega = 0,5^\circ$ fixo, variando a varredura angular em 2θ obtendo, obtendo assim os difratogramas mostrados na Figura 45.

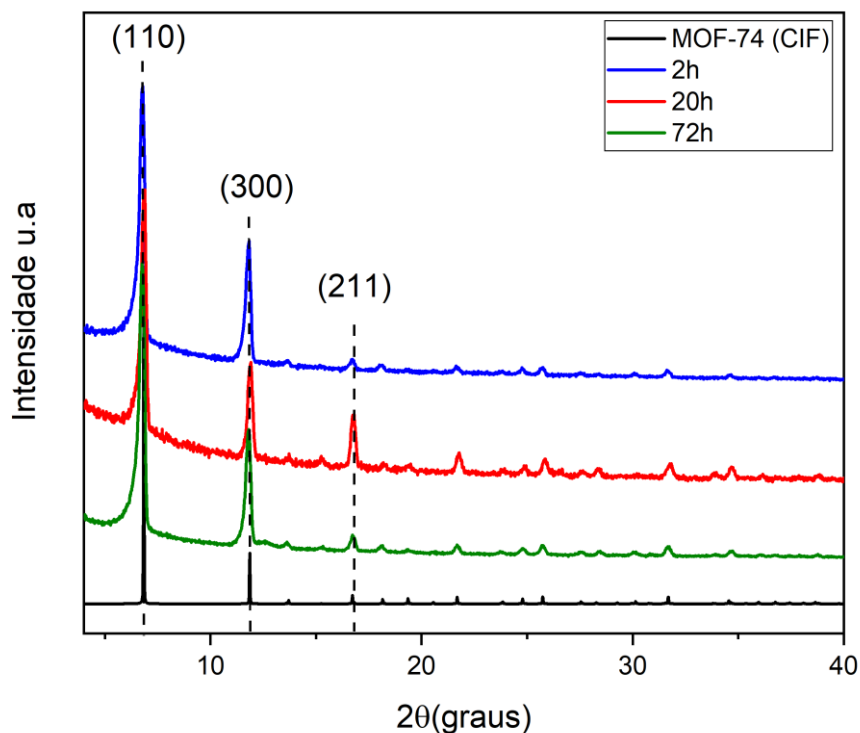


Figura 45: Perfis de difração dos filmes de Ni-MOF-74 preparados variando o tempo de síntese. A posição esperada para os picos (110), (300) e (211) da Ni-MOF-74 [35] (CCDC-288477) é representada com referência.

A análise da Figura 45 comprova o sucesso da síntese da Ni-MOF-74 sintetizada variando o tempo no qual a solução é mantida no forno aquecido. Com intuito de obter extremos referentes a investigação do impacto do tempo na síntese, escolhemos tempo de preparo da MOF-74 igual a 2h e 72h. A semelhança dos difratogramas obtidos revela que os filmes de Ni-MOF-74 observados nas três sínteses mantém sua estrutura romboédrica e simetria $R\bar{3}$ [35]. Em todos os filmes é observado a presença das reflexões (110), (300) e (211) características da Ni-MOF-74, em $2\theta \approx 6,8^\circ$, $2\theta \approx 11,8^\circ$ e em $2\theta \approx 16,7^\circ$ respectivamente, não havendo desvios significativos ou presença de fases secundárias, como já observado para a síntese feita em 20h (7.1.1).

7.3.2 Caracterização cristalográfica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes tempos de síntese

Associando a Lei de Bragg (3.7) e a equação para distâncias interplanares de uma rede hexagonal (3.11), procedemos de maneira análoga ao feito nas seções anteriores, para determinação dos parâmetros de rede, considerando somente a primeira ordem de difração $n=1$, e radiação $\lambda = K_\alpha = 1,542512\text{\AA}$. Restringindo a equação (6.1) ao pico de Bragg (300) observado em $2\theta \approx 11,8^\circ$ obtemos os parâmetros de rede $a=b$ e restringindo a equação (6.2) a pico de Bragg (051) observado em $2\theta \approx 23,85^\circ$, encontramos os parâmetros de rede c . O volume da célula unitária foi obtido a partir da equação (6.3). Os parâmetros cristalográficos referentes aos filmes sintetizados em diferentes tempos estão na Tabela 13.

Tabela 13-Parâmetros de rede e volume de célula unitária calculados para diferentes temperaturas.

Amostra	Parâmetros de rede		
	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
2h	26,0(1)	6,7(1)	3943,0(1)
20h	25,8(1)	6,7(1)	3891,9(1)
72h	25,9(1)	6,7(1)	3925,2(1)

A fim de obter os parâmetros de tamanho aparente do cristalito utilizamos a equação de Scherrer (3.16) da mesma maneira já feita na seção (7.1.2) considerando $K=0,9$ e $\lambda = K_\alpha = 1,54187\text{\AA}$, β a largura a meia altura dos picos, e θ o ângulo referente aos picos selecionados. Os picos de Bragg utilizados foram (110), (300) e (211) observados em $2\theta \approx 6,8^\circ$,

$2\theta \approx 11.8^\circ$ e $2\theta \approx 16.7^\circ$ respectivamente. Os valores obtidos para tamanho aparente do cristalito são mostrados na Tabela 14

Tabela 14-Cálculo para tamanho de grão para Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes tempos. β a largura a meia altura dos picos, e θ a metade do ângulo referente aos picos selecionados

Amostras	(hkl)	θ (°)	β (°)	Tamanho de Cristalito (nm)	Tamanho médio de Cristalito (nm)
2h	110	6,77	0,28	28,5	29,9(2)
	300	11,79	0,28	28,6	
	211	16,70	0,27	29,8	
20h	110	6,85	0,26	28,5	29,3(2)
	300	11,89	0,23	28,6	
	211	16,77	0,18	30,9	
72h	110	6,76	0,29	27,5	27,9(2)
	300	11,8	0,28	28,6	
	211	16,75	0,29	27,77	

Apesar das considerações feitas referentes as imprecisões do método, é possível obter uma boa aproximação do tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer. O valor do tamanho de cristalito calculado para os filmes de Ni-MOF-74 variando os tempos de síntese é de cerca de 29(2)nm, semelhantes à valores reportados na literatura [99–101].

7.3.3 Caracterização morfológica de filmes de Ni-MOF-74 crescidos em diferentes tempos de síntese

A caracterização morfológica dos filmes de Ni-MOF-74 dos filmes variando o tempo de síntese foi feita utilizando o MEV, cujas micrografias são apresentadas nas Figura 46 e Figura 47. A magnificação utilizada para obtenção das micrografias foram de 30x, 800x e 1500x a partir das quais construímos um histograma de distribuição de tamanho médio para as partículas observadas em cada micrografia correspondente a síntese de filmes variando a concentração.

O programa de tratamento de imagens *Image J* [93] foi usado para calcular o tamanho médio das partículas presentes nas micrografias. Os valores obtidos apenas elucidam os tamanhos aparentes. Para cada filme, cerca de 350 medidas de tamanho dos cristalitos foram colhidas. Para que este processo de medição para obtenção do tamanho médio e a análise morfológica microestrutural dos filmes de Ni-MOF-74 represente o tamanho e a morfologia

média real dos cristalitos presentes, é necessário a aquisição de um número muito grande de imagens selecionando pontos distintos ao longo do filme e em cada ponto selecionado um número muito grande de medidas de tamanho e análise morfológica deve ser feita, ordens de grandeza maior que as realizadas no presente trabalho, pois assim obtém-se um espaço amostral satisfatório e estatística representativa.

Feito ressalvas, o esforço é válido para obtermos uma ideia aproximada do tamanho médio dos cristalitos e morfologias presentes dos filmes de Ni-MOF-74, construindo assim uma distribuição média de tamanhos presentes em cada filme para comparar o efeito da mudança de temperatura no tamanho de particulado obtido.

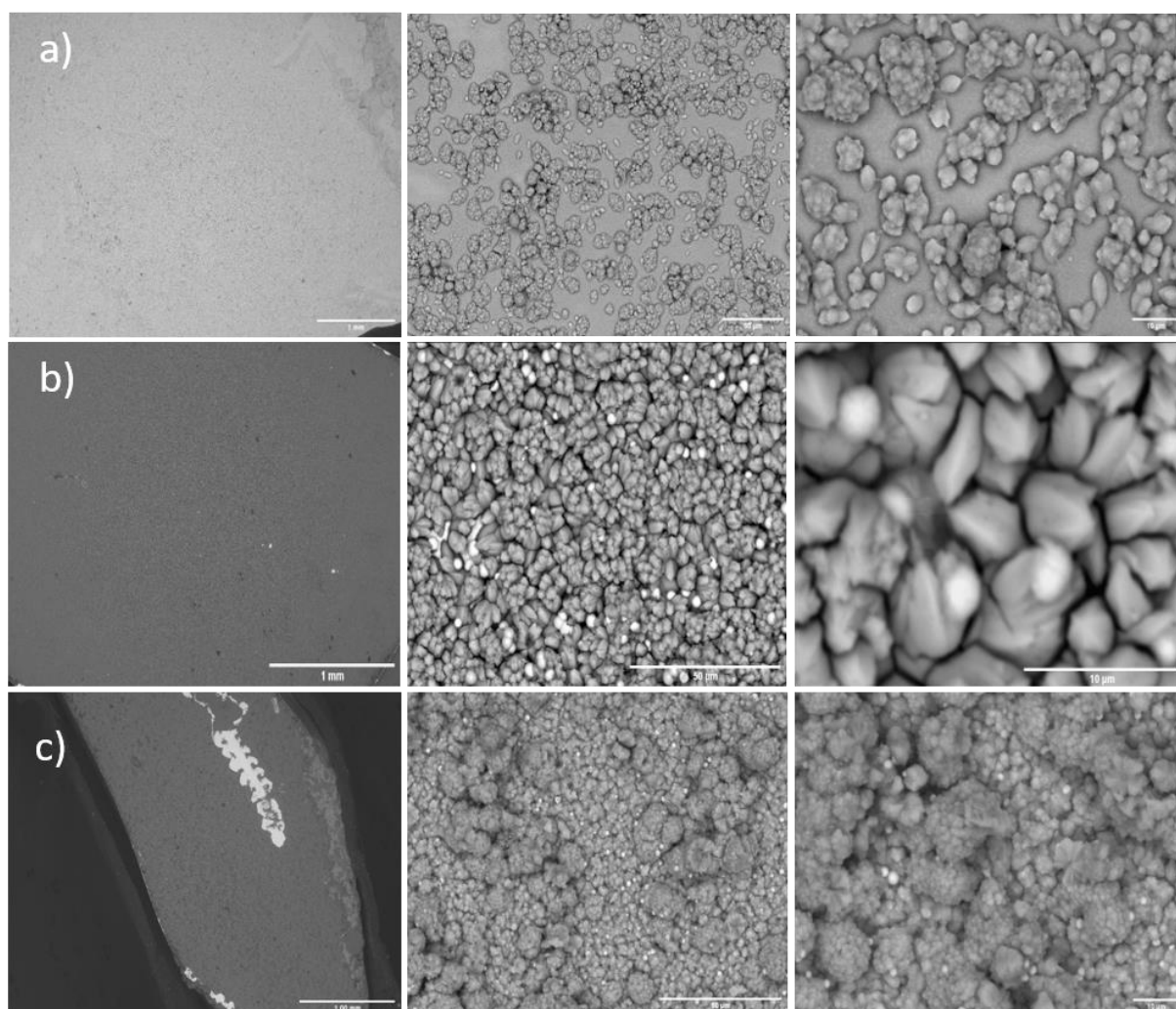


Figura 46: Microscopia Eletrônica de Varredura em filmes de Ni-MOF-sintetizada em 120 °C e em diferentes tempos (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas utilizando magnificação de x30, x800 e na x1500. (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas.

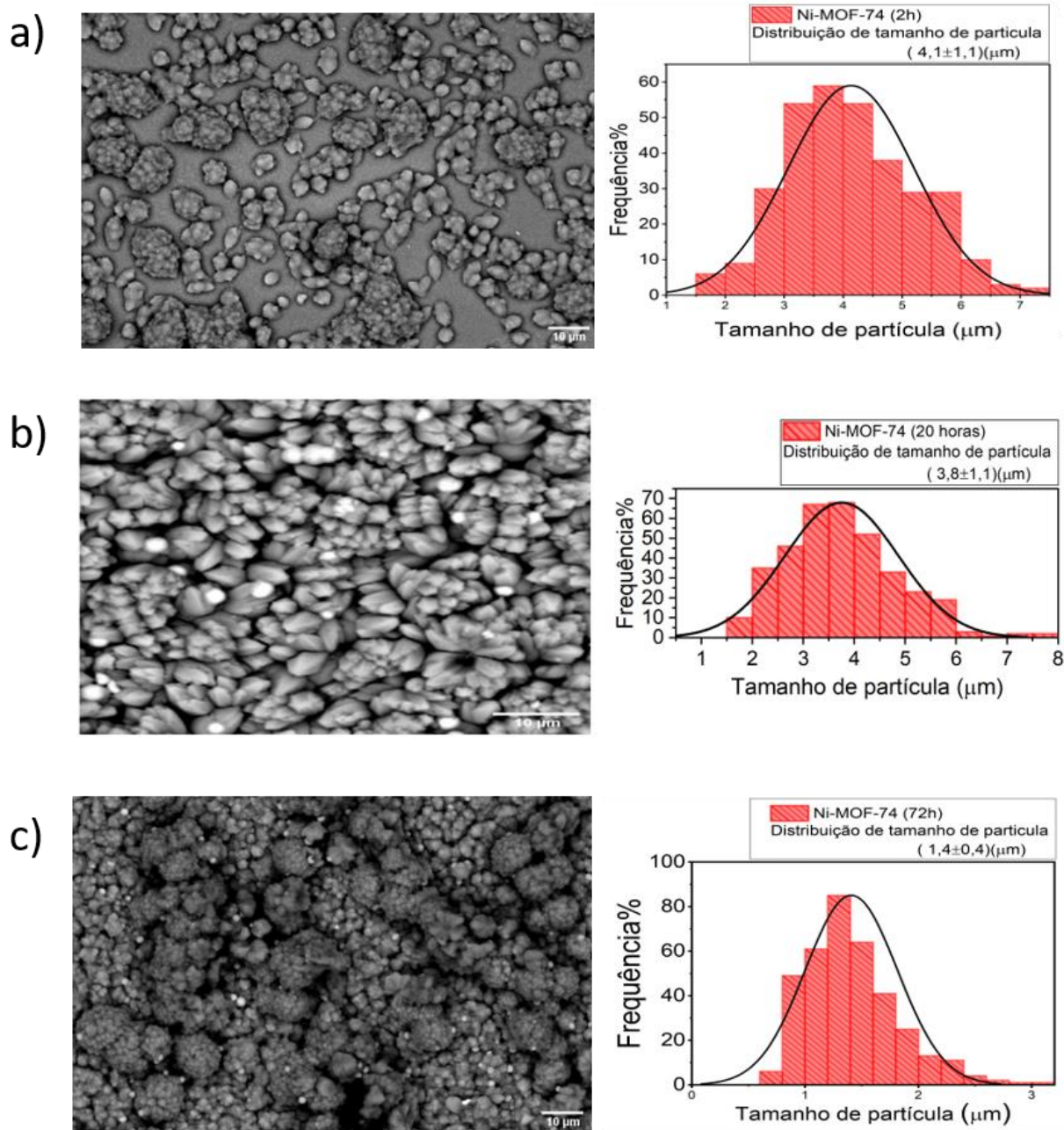


Figura 47: Micrografia utilizada e seu respectivo histograma de distribuição de tamanhos médios de partículas para Ni-MOF-74 sintetizada em 120 °C e em diferentes tempos (a) 2 horas, (b) 20 horas e (c) 72 horas.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com tempo de 2h à 120°C mostradas na Figura 46a e na Figura 47a, observa-se a predominância de aglomerados cristalinos de formato esférico bem definidos. Como observado para o filme Ni-MOF-74 $C_0/8$, com tamanhos que variam entre $\sim 1,6\mu\text{m}$ a $\sim 7,3\mu\text{m}$, e tamanho médio aproximado de $4,1\mu\text{m}$.

Observa-se também a presença de aglomerados cristalinos com aparência similar ao Ni-MOF-74 sintetizada em 100°C, possuindo formato similar a uma flor ou pinha composta de partículas menores com formato de elipsoides pontiagudos de tamanho menor cerca de $\sim 1,0\mu m$, formando aglomerados de tamanho médio consideravelmente maior, possuindo aproximadamente $\sim 12,0\mu m$. O filme sintetizado em 2 horas, macroscopicamente aparenta ser uniforme ao longo de toda sua extensão, mas as micrografias obtidas mostram o contrário, há diversas imperfeições ao longo do filme devido o processo de nucleação e crescimento dos cristais, formação assim espaços vazios entre os aglomerados cristalinos sendo possível visualizar o substrato FTO ao fundo em tom mais claro.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com tempo de 20h a horas a 120 °C mostradas na Figura 46b e Figura 47b, observa-se a predominância partículas de menor tamanho, formato similar aos elipsoides com as extremidades pontiagudas, dispostos juntamente com partículas de tamanhos menores mas formato similar juntamente com uma partícula com morfologia distinta, partículas esféricas dispostas ao longo de todo o filme, algo que não foi observado anteriormente, a junção desses três formatos de partícula elucidam a morfologia do filme estudado, os cristais presentes variam os tamanhos entre $\sim 1,0\mu m$ a $\sim 7,0\mu m$, mas com tamanho médio aproximado de $3,8\mu m$, as partículas com morfologia esférica e cor branca possuem cerca $\sim 3\mu m$ de raio aproximadamente. É observado também, que o filme sintetizado em 20h e 120°C é o único que é tanto macroscopicamente quanto microscopicamente compacto e homogêneo ao longo de toda sua extensão, não havendo espaços vazios entre os aglomerados cristalinos.

Nas micrografias do filme de Ni-MOF-74 sintetizado com tempo de 72h a horas a 120 °C mostradas na Figura 46c e Figura 47c, observa-se a predominância cristais de tamanho menor, formato similar aos elipsoides com as extremidades pontiagudas, os cristais presentes variam os tamanhos entre $\sim 0,6\mu m$ a $\sim 3,1\mu m$, mas com tamanho médio aproximado de $1,4\mu m$. Observa-se também a presença de aglomerados cristalinos com aparência similar ao Ni-MOF-74 sintetizada em 100°C, possuindo formato similar a uma flor ou pinha composta de partículas menores com formato de elipsoides pontiagudos de tamanho menor cerca de $\sim 1,0\mu m$, formando aglomerados de tamanho médio consideravelmente maior, possuindo aproximadamente $\sim 10,0\mu m$. Observa-se que microscopicamente é um filme compacto ao longo de toda sua extensão conectado entre os aglomerados cristalinos não havendo buracos ou rachaduras formando espaços vazios ao longo do filme.

A Tabela 15 abaixo mostra um resumo dos valores médios de partículas obtidos a partir da análise das micrografias obtidas para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizados em diferentes tempos.

Tabela 15- Tamanho médio de partícula calculados utilizando o programa *Image J*.

Amostra	Tamanho médio de partícula (μm)
2h	4,1(9)
20h	3,8(9)
72h	1,4(4)

O tamanho médio das partículas para Ni-MOF-74 reportados na literatura [102] variam de aproximadamente 1 à $3\mu\text{m}$. Os tamanhos médios predominantes para as partículas que compõe os filmes sintetizados em 2h e 20h estão próximas entre si diferindo para a de 72h possuindo tamanhos consideravelmente menor, no entanto, todas elas estando próximos aos valores reportados na literatura.

8 Conclusões

Nessa dissertação foram realizadas a produção de filmes baseados em redes metalorgânicas em diferentes condições, investigando a influência da variação de parâmetros físicos e químicos da síntese (diferentes metais, temperatura, concentração e tempo) nos parâmetros cristalográficos e morfológicos nos filmes obtidos. A dissertação também permitiu a aprendizagem de aspectos teóricos e práticos envolvendo as técnicas de difração de raios X (DRX) convencional $\theta - 2\theta$ e em ângulo rasante (GIXRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização de filmes.

Para síntese dos filmes de Me-MOF-74 utilizando diferentes metais (Me= Zn, Co, Ni, Mg) sobre substrato FTO, foi utilizado difração de raio X convencional $\theta - 2\theta$, com caráter de comprovação da obtenção dos compostos sintetizados. Para tanto foi feita a comparação de aspectos qualitativos e quantitativos dos difratogramas. Para todos os filmes produzidos, foram observados picos de Bragg (110), (300) e (211) característicos de MOF-74 bem como foram mantidas a proporção de intensidade desses picos específicos (sem orientação preferencial) evidenciando o sucesso na obtenção do material em formato de filme e também o caráter iso-estrutural das Me-MOF-74 (Me= Zn, Co, Ni, Mg). A análise dos difratogramas de difração de raios X e de aspectos referentes à ancoragem do material ao substrato, uniformidade em sua extensão e conectividade de crescimento das partículas que o compõe, foram critérios usados na escolha de um filme para realização de uma investigação mais aprofundada variando temperatura, concentração e tempo de síntese, visando a construção e aplicação futura em sensoriamento de gases do efeito estufa. O filme que melhor cumpriu os requisitos listados acima foi o filme de Ni-MOF-74.

Filmes de Ni-MOF-74 sobre substrato FTO foram sintetizados variando a temperatura, concentração e tempo de síntese. As técnicas de difração de ângulo rasante GIXRD e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram usadas como ferramenta de investigação dos parâmetros cristalográficos e morfologia da superfície dos filmes.

Para síntese de filmes Ni-MOF-74 sobre substrato FTO realizada em diferentes temperaturas obtivemos padrões de difração similares entre si para os compostos sintetizados de 90°-130°C e inexistência de filme na síntese realizada em 80°C, sendo este um limite inferior para formação da Ni-MOF-74 nas condições experimentais utilizados para síntese dos mesmos.

Há uma estabilidade dos valores de parâmetros estruturais tais como: parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho de cristalito. Havendo pequenos e desprezíveis desvios se comparados às referências. A morfologia dos filmes e o tamanho médio das partículas variam significativamente com a temperatura, apresentando formatos diversos, sendo o mais comum o de um elipsoide possuindo as extremidades pontiagudas (similar a um grão de arroz). O tamanho de partículas depositadas sobre o substrato para este conjunto varia entre $2 - 8\mu m$.

Nos filmes de Ni-MOF-74 sobre substrato FTO sintetizados em diferentes concentrações, C_0 à $C_0/16$, os picos característicos para MOF-74 são observados para C_0 , $C_0/2$, $C_0/4$ e $C_0/8$. Não houve formação de Ni-MOF-74 no filme $C_0/16$, sendo este um limite inferior para diluição da concentração de síntese. Há uma diminuição, já esperada, no perfil de intensidade difratada, havendo uma relação de proporcionalidade às diluições sucessivas. Os parâmetros cristalográficos, possuem boa concordância entre si e junto a literatura, com desvios pequenos e desprezíveis. O tamanho de partículas depositadas sobre o substrato para este conjunto é majoritariamente menor que aquela obtidas pra síntese variando a temperatura e próximas à $\sim 1\mu m$. No entanto, houve uma relação de favorecimento de formação de uma fase secundária amorfa ou nanocristalina, inversamente proporcional à redução da concentração. As análises das micrografias MEV corroboram para inferir tal favorecimento, devido a presença de partículas com hábito esférico e coloração branca, diferente da habitual coloração cinza das micrografias para Ni-MOF-74. O motivo deste favorecimento, juntamente ao conhecimento do composto formado se trata de algo a ser investigado em trabalhos futuros.

Para as amostras sintetizadas utilizando diferentes tempos, foi realizado o processo similar de medidas e análise para obtenção dos parâmetros cristalográficos sem observação de mudança significativa referente aos parâmetros estruturais, e entre si e junto à literatura. No entanto, a mudança do tempo de síntese acarreta mudanças significativas na morfologia final do filme obtido. Para este conjunto de medidas não há um limite inferior de obtenção dos compostos, podendo ser testado futuramente tempos menores a 2h a fim de investigar o comportamento da Ni-MOF-74 nesta situação.

Em resumo, foi possível através deste trabalho fornecer um mapa de obtenção dos filmes baseados em redes metalorgânicas através do espaço de parâmetros variados escolhido, sendo: diferentes metais, temperatura, concentração e tempo, a fim de elucidar o impacto da destes parâmetros na estrutura e morfologia final dos filmes obtidos.

9 Sugestão para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos e nas discussões apresentadas, esta seção tem como objetivo apontar possíveis caminhos para a continuidade e aprofundamento da pesquisa. As sugestões aqui descritas visam explorar novas abordagens metodológicas, expandir o escopo de aplicação das técnicas utilizadas e superar limitações observadas ao longo do trabalho. Além disso, são indicadas perspectivas promissoras que podem contribuir significativamente para o avanço do conhecimento na área, incentivando o desenvolvimento de estudos complementares e investigações mais aprofundadas.

- **Aplicar o método Rietveld aos filmes MOF-74.**

Devido à mudança de geometria de medida em incidência rasante, a intensidade coletada possui uma série de desvios de significativos que devem ser corrigidos para que método Rietveld de refinamento estrutural [103]. Entre eles destacam-se:

- I. Correção dos desvios da posição dos picos de Bragg em ângulo rasante devido a refração e reflexão tal que:

$$\Delta 2\theta = \omega - \sqrt{\omega^2 - \omega_c^2}$$

sendo ω o ângulo de incidência e ω_c o ângulo crítico referente a reflexão externa total da camada externa do filme.

- II. Correção devido a absorção de raios X durante a medida na geometria assimétrica tal que:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{A}{\mu(1 + \frac{\sin \omega}{\sin 2\theta})}$$

sendo I e I_0 a intensidade do feixe difratado e incidente respectivamente, A é a área iluminada pelo feixe na amostra e μ o coeficiente de absorção linear.

- III. Estudo influência da finitude da espessura do filme.
- IV. Correção das intensidades difratadas devido ao estresse macroscópico.

- **Sintetizar os filmes em diferentes substratos**

Crescer filmes de MOF-74 sobre diferentes substratos (Silício, Óxido de Silício, Alumina, ou substratos metálicos como cobre, alumínio, níquel, substratos de vidro comum ou ITO) e investigar os efeitos desses sobre a morfologia e estrutura dos filmes obtidos.

- **Explorar métodos de deposição**

Testar métodos de deposição como o método Blood-jet, dip-coating, spin-coating, crescimento camada por camada, a fim de investigar o impacto na sua morfologia, uniformidade e conectividade de crescimento nos filmes obtidos.

- **Caracterizações**

Realizar caracterizações óticas (infra-vermelho, espectroscopia UV-vis, espectroscopia Raman), térmicas (análise termogravimétrica TG, análise térmica diferencial DTA), elétricas e magnéticas para entender melhor o comportamento dos filmes de MOF-74 crescidos sobre diferentes substratos.

- **Filmes compósitos e dispositivação**

Testar os filmes obtidos em sensores de gases, em especial para gases do efeito estufa CO_2 e CH_4 .

Sintetizar filmes incluindo nanopartículas metálicas (Ag, Au, Pt, Pd) em sua estrutura, estudando seu impacto na estrutura e resposta no sensoriamento de gases.

Incluir dopantes como grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono e investigar seu impacto na estrutura e resposta no sensoriamento de gases.

Referências

- [1] W. B. Group, World Bank Group Climate Change Action Plan 2021–2025, (2021).
- [2] IPCC, 2023: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, (in press).
- [3] IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, (in press)
- [4] R. Frem, G. Arroyos, J. Flor, R. Alves, G. Lucena, C. Silva, and M. Coura, MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS, Quím. Nova (2018).
- [5] Y. S. Sistla and A. Khanna, Room Temperature CO₂ Adsorption Studies Using Pure and Ionic Liquid Immobilized Zeolites, J. Chem. Eng. Data **67**, 3503 (2022).
- [6] Y. Zheng, X. Xu, X. Zhang, L. Qin, Y. Lu, and G. Zhang, Design of Metal-Organic Frameworks with High Lowpressure Adsorption Performance of CO₂, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. **170**, 032073 (2018).
- [7] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, and J. Reedijk, Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013), Pure Appl. Chem. **85**, 1715 (2013).
- [8] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, Nature **402**, 6759 (1999).
- [9] J. Zhang, Z. Li, X.-L. Qi, and D.-Y. Wang, Recent Progress on Metal–Organic Framework and Its Derivatives as Novel Fire Retardants to Polymeric Materials, Nano-Micro Lett. **12**, 173 (2020).
- [10] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, Nature **423**, 705 (2003).
- [11] A. Gutiérrez-Serpa, I. Pacheco-Fernández, J. Pasán, and V. Pino, Metal–Organic Frameworks as Key Materials for Solid-Phase Microextraction Devices—A Review, Separations **6**, 47 (2019).
- [12] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, Science **341**, 1230444 (2013).
- [13] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, Science **283**, 1148 (1999).
- [14] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks, Proc. Natl. Acad. Sci. **103**, 10186 (2006).
- [15] Niklas, Putting MOFs in Numbers - an Infographic | NovoMOF, <https://blog.novomof.com/blog/putting-mofs-in-numbers-an-infographic>.
- [16] L. B. Vilhelmsen, K. S. Walton, and D. S. Sholl, Structure and Mobility of Metal Clusters in MOFs: Au, Pd, and AuPd Clusters in MOF-74, J. Am. Chem. Soc. **134**, 12807 (2012).
- [17] M. I. Gonzalez, J. A. Mason, E. D. Bloch, S. J. Teat, K. J. Gagnon, G. Y. Morrison, W. L. Queen, and J. R. Long, Structural Characterization of Framework–Gas Interactions in the Metal–Organic Framework Co₂ (Dobdc) by in Situ Single-Crystal X-Ray Diffraction, Chem. Sci. **8**, 4387 (2017).
- [18] D. Britt, D. Tranchemontagne, and O. M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks with High Capacity and Selectivity for Harmful Gases, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 11623 (2008).
- [19] T. Grant Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, and O. Yaghi, MOF-74 Building Unit Has a Direct Impact on Toxic Gas Adsorption, Chem. Eng. Sci. **66**, 163 (2011).

- [20] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science* **300**, 1127 (2003).
- [21] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science* **295**, 469 (2002).
- [22] Y. Xie, T.-T. Wang, X.-H. Liu, K. Zou, and W.-Q. Deng, Capture and Conversion of CO₂ at Ambient Conditions by a Conjugated Microporous Polymer, *Nat. Commun.* **4**, 1960 (2013).
- [23] A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, and H. Garcia, Catalysis and Photocatalysis by Metal Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **47**, 8134 (2018).
- [24] J.-R. Li, J. Sculley, and H.-C. Zhou, Metal–Organic Frameworks for Separations, *Chem. Rev.* **112**, 869 (2012).
- [25] J. Hu, Y. Chen, H. Zhang, and Z. Chen, Controlled Syntheses of Mg-MOF-74 Nanorods for Drug Delivery, *J. Solid State Chem.* **294**, 121853 (2021).
- [26] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* **112**, 1105 (2012).
- [27] H. Yuan, N. Li, W. Fan, H. Cai, and D. Zhao, Metal-Organic Framework Based Gas Sensors, *Adv. Sci.* **9**, 2104374 (2022).
- [28] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **112**, 1126 (2012).
- [29] W. Zhang and R.-G. Xiong, Ferroelectric Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **112**, 1163 (2012).
- [30] G. Mínguez Espallargas and E. Coronado, Magnetic Functionalities in MOFs: From the Framework to the Pore, *Chem. Soc. Rev.* **47**, 533 (2018).
- [31] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science* **309**, 2040 (2005).
- [32] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Acc. Chem. Res.* **43**, 58 (2010).
- [33] P. D. C. Dietzel, P. A. Georgiev, J. Eckert, R. Blom, T. Strässle, and T. Unruh, Interaction of Hydrogen with Accessible Metal Sites in the Metal–Organic Frameworks M₂(Dhtp) (CPO-27-M; M = Ni, Co, Mg), *Chem. Commun.* **46**, 4962 (2010).
- [34] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1504 (2005).
- [35] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, and H. Fjellvåg, An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal-Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal-Oxygen Chains, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6354 (2005).
- [36] H. Deng et al., Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks, *Science* **336**, 1018 (2012).
- [37] A. Khan, M. A. Qyum, H. Saulat, R. Ahmad, X. Peng, and M. Lee, Metal–Organic Frameworks for Biogas Upgrading: Recent Advancements, Challenges, and Future Recommendations, *Appl. Mater. Today* **22**, 100925 (2021).
- [38] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, and R. A. Fischer, Selective Nucleation and Growth of Metal–Organic Open Framework Thin Films on Patterned COOH/CF₃-Terminated Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13744 (2005).
- [39] R. Halder, L. Heinke, and C. Wöll, Advanced Photoresponsive Materials Using the Metal–Organic Framework Approach, *Adv. Mater.* **32**, 1905227 (2020).
- [40] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, and Ch. Wöll, MOF Thin Films: Existing and Future Applications, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1081 (2011).

- [41] S. Majumdar, B. Tokay, V. Martin-Gil, J. Campbell, R. Castro-Muñoz, M. Z. Ahmad, and V. Fila, Mg-MOF-74/Polyvinyl Acetate (PVAc) Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation, *Sep. Purif. Technol.* **238**, 116411 (2020).
- [42] J. E. Ellis, S. E. Crawford, and K.-J. Kim, Metal–Organic Framework Thin Films as Versatile Chemical Sensing Materials, *Mater. Adv.* **2**, 6169 (2021).
- [43] S. Qiu, M. Xue, and G. Zhu, Metal–Organic Framework Membranes: From Synthesis to Separation Application, *Chem Soc Rev* **43**, 6116 (2014).
- [44] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, and R. A. Fischer, Thin Films of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1418 (2009).
- [45] A. Demessence, C. Boissière, D. Grosso, P. Horcajada, C. Serre, G. Férey, G. J. A. A. Soler-Illia, and C. Sanchez, Adsorption Properties in High Optical Quality NanoZIF-8 Thin Films with Tunable Thickness, *J. Mater. Chem.* **20**, 7676 (2010).
- [46] X. Ma and D. Liu, Zeolitic Imidazolate Framework Membranes for Light Olefin/Paraffin Separation, *Crystals* **9**, 14 (2018).
- [47] Y. Chen, S. Li, X. Pei, J. Zhou, X. Feng, S. Zhang, Y. Cheng, H. Li, R. Han, and B. Wang, A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal-Organic-Framework Coatings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3419 (2016).
- [48] R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M. B. J. Roeflaers, B. F. Sels, and D. E. De Vos, Interfacial Synthesis of Hollow Metal–Organic Framework Capsules Demonstrating Selective Permeability, *Nat. Chem.* **3**, 382 (2011).
- [49] J. Liu and C. Wöll, Surface-Supported Metal–Organic Framework Thin Films: Fabrication Methods, Applications, and Challenges, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 5730 (2017).
- [50] J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, and H. Wang, Contra-Diffusion Synthesis of ZIF-8 Films on a Polymer Substrate, *Chem. Commun.* **47**, 2559 (2011).
- [51] M. He, J. Yao, L. Li, Z. Zhong, F. Chen, and H. Wang, Aqueous Solution Synthesis of ZIF-8 Films on a Porous Nylon Substrate by Contra-Diffusion Method, *Microporous Mesoporous Mater.* **179**, 10 (2013).
- [52] C. Gu, H. Zhang, P. You, Q. Zhang, G. Luo, Q. Shen, Z. Wang, and J. Hu, Giant and Multistage Nonlinear Optical Response in Porphyrin-Based Surface-Supported Metal–Organic Framework Nanofilms, *Nano Lett.* **19**, 9095 (2019).
- [53] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastré, Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications, *J Mater Chem* **16**, 626 (2006).
- [54] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. V. Gorp, W. Vanderlinden, S. D. Feyter, P. Falcaro, D. D. Vos, P. Vereecken, and R. Ameloot, Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films, *Nat. Mater.* **15**, 304 (2016).
- [55] K. B. Lausund and O. Nilsen, All-Gas-Phase Synthesis of UiO-66 through Modulated Atomic Layer Deposition, *Nat. Commun.* **7**, 13578 (2016).
- [56] L. D. Sappia, J. S. Tuninetti, M. Ceolín, W. Knoll, M. Rafti, and O. Azzaroni, MOF@PEDOT Composite Films for Impedimetric Pesticide Sensors, *Glob. Chall.* **4**, 1900076 (2020).
- [57] D. Jiang, A. D. Burrows, Y. Xiong, and K. J. Edler, Facile Synthesis of Crack-Free Metal–Organic Framework Films on Alumina by a Dip-Coating Route in the Presence of Polyethylenimine, *J. Mater. Chem. A* **1**, 5497 (2013).
- [58] G. Genesio, J. Maynadié, M. Carboni, and D. Meyer, Recent Status on MOF Thin Films on Transparent Conductive Oxides Substrates (ITO or FTO), *New J. Chem.* **42**, 2351 (2018).
- [59] V. The Bakerian Lecture.—On the Illumination of Lines of Molecular Pressure, and the Trajectory of Molecules, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **170**, 135 (1879).
- [60] R. F. Mould, Röntgen and the Discovery of X-Rays, *Br. J. Radiol.* **68**, 1145 (1995).
- [61] R. da S. Lima, J. C. Afonso, and L. C. F. Pimentel, Raios-x: fascinação, medo e ciência, *Quím. Nova* **32**, 263 (2009).
- [62] F. A. Mettler, W. Huda, T. T. Yoshizumi, and M. Mahesh, Effective Doses in Radiology and Diagnostic Nuclear Medicine: A Catalog, *Radiology* **248**, 254 (2008).

- [63] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (Springer, New York, 2005).
- [64] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2d ed (Wiley, New York, 1974).
- [65] Report of the Executive Committee for 1991, *Acta Crystallogr. A* **48**, 922 (1992).
- [66] R. J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux. Appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées* (A Paris : Chez Gougué & Née de la Rochelle ..., 1784).
- [67] C. Giacovazzo, editor, *Fundamentals of Crystallography* (International Union of Crystallography ; Oxford University Press, [Chester, England] : Oxford ; New York, 1992).
- [68] A. Bravais, *Études cristallographiques* (Bachelier, 1851).
- [69] G. F. Harrington and J. Santiso, Back-to-Basics Tutorial: X-Ray Diffraction of Thin Films, *J. Electroceramics* **47**, 141 (2021).
- [70] G. Zhang, J. T. Germaine, R. T. Martin, and A. J. Whittle, A Simple Sample-Mounting Method for Random Powder X-Ray Diffraction, *Clays Clay Miner.* **51**, 218 (2003).
- [71] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [72] *International Tables for Crystallography, Volume C, 3rd Edition, Mathematical, Physical and Chemical Tables* | Wiley, <https://www.wiley.com/en-br/International+Tables+for+Crystallography%2C+Volume+C%2C+3rd+Edition%2C+Mathematical%2C+Physical+and+Chemical+Tables-p-9780470710296>.
- [73] Pecharsky, V. K., Akselrud, L. G., & Zavalij, P.Y. 1987. Method of taking account of influence of preferred orientation (texture) in a powdered specimen by investigation of the atomic structure of the substance. *Kristallografia - Engl. transl.: Sov. Phys. Crystallogr.* **32**, 514 (1987), 32.
- [74] W. A. Dollase, Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model, *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 267 (1986).
- [75] W. C. Marra, P. Eisenberger, and A. Y. Cho, X-ray Total-external-reflection–Bragg Diffraction: A Structural Study of the GaAs-Al Interface, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979).
- [76] A. H. Compton, CXVII. The Total Reflexion of X-Rays, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 1121 (1923).
- [77] S. Kobayashi, X-Ray Thin-Film Measurement Techniques IV. In-Plane XRD Measurements, (2010).
- [78] C. J. Gilmore, J. A. Kaduk, and H. Schenk, *International Tables for Crystallography, Volume H, Powder Diffraction*, (n.d.).
- [79] T. Mitsunaga, *X-Ray Thin-Film Measurement Techniques*, (2009).
- [80] LabCri – Laboratório de Cristalografia da UFMG, <http://www.labcri.ufmg.br/>.
- [81] C. Suryanarayana, *Microstructure: An Introduction*, in *Aerospace Materials and Material Technologies*, edited by N. E. Prasad and R. J. H. Wanhill (Springer Singapore, Singapore, 2017), pp. 105–123.
- [82] Claudionico~commonswiki, English: Illustration of the Phenomena That Occur from the Interaction of Highly Energetic Electrons with Matter, Also Depicting the Pear Shape Interaction Volume Which Is Typically Observed in This Type of Interactions. (2013).
- [83] Backscattered Electron Image, BSE Image | Glossary | JEOL Ltd., <https://www.jeol.com/>.
- [84] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H. A. Ramazaniyan, Electronic and Optical Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Films, *J. Appl. Phys.* **83**, 1049 (1998).
- [85] C. G. Granqvist, Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1529 (2007).
- [86] K. Subba Ramaiah and V. Sundara Raja, Structural and Electrical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Films Prepared by Spray-Pyrolysis Technique, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1451 (2006).
- [87] D. Bélanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos, and J. I. Dickson, Thickness Dependence of Transport Properties of Doped Polycrystalline Tin Oxide Films, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1398 (1985).

- [88] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, Optical and Electrical Properties of Radio Frequency Sputtered Tin Oxide Films Doped with Oxygen Vacancies, F, Sb, or Mo, *J. Appl. Phys.* **76**, 3797 (1994).
- [89] G. Rey, C. TERNON, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni, and D. Bellet, Electron Scattering Mechanisms in Fluorine-Doped SnO₂ Thin Films, *J. Appl. Phys.* **114**, 183713 (2013).
- [90] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, and D. Bellet, Thickness Effects on the Texture Development of Fluorine-Doped SnO₂ Thin Films: The Role of Surface and Strain Energy, *J. Appl. Phys.* **111**, 033523 (2012).
- [91] B. A. D. Williamson et al., Resonant Ta Doping for Enhanced Mobility in Transparent Conducting SnO₂, *Chem. Mater.* **32**, 1964 (2020).
- [92] M.-H. Jo, B.-R. Koo, and H.-J. Ahn, Accelerating F-Doping in Transparent Conducting F-Doped SnO₂ Films for Electrochromic Energy Storage Devices, *Ceram. Int.* **46**, 25066 (2020).
- [93] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis, *Nat. Methods* **9**, 671 (2012).
- [94] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10870 (2008).
- [95] K. Yuan, T. Song, D. Wang, Y. Zou, J. Li, X. Zhang, Z. Tang, and W. Hu, Bimetal–Organic Frameworks for Functionality Optimization: MnFe-MOF-74 as a Stable and Efficient Catalyst for the Epoxidation of Alkenes with H₂O₂, *Nanoscale* **10**, 1591 (2018).
- [96] S. Xie, Q. Qin, H. Liu, L. Jin, X. Wei, J. Liu, X. Liu, Y. Yao, L. Dong, and B. Li, MOF-74-M (M = Mn, Co, Ni, Zn, MnCo, MnNi, and MnZn) for Low-Temperature NH₃-SCR and In Situ DRIFTS Study Reaction Mechanism, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 48476 (2020).
- [97] X. Su, L. Bromberg, V. Martis, F. Simeon, A. Huq, and T. A. Hatton, Postsynthetic Functionalization of Mg-MOF-74 with Tetraethylenepentamine: Structural Characterization and Enhanced CO₂ Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 11299 (2017).
- [98] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, and H. Fjellvåg, Hydrogen Adsorption in a Nickel Based Coordination Polymer with Open Metal Sites in the Cylindrical Cavities of the Desolvated Framework, *Chem. Commun.* 959 (2006).
- [99] M. Díaz-García, Á. Mayoral, I. Díaz, and M. Sánchez-Sánchez, Nanoscaled M-MOF-74 Materials Prepared at Room Temperature, *Cryst. Growth Des.* **14**, 2479 (2014).
- [100] J. Hu, Y. Chen, H. Zhang, Z. Chen, Y. Ling, Y. Yang, X. Liu, Y. Jia, and Y. Zhou, TEA-Assistant Synthesis of MOF-74 Nanorods for Drug Delivery and in-Vitro Magnetic Resonance Imaging, *Microporous Mesoporous Mater.* **315**, 110900 (2021).
- [101] Y. Shi, T. Wu, Z. Wang, C. Liu, J. Bi, and L. Wu, Photocatalytic Precise Hydrogenation of Furfural over Ultrathin Pt/NiMg-MOF-74 Nanosheets: Synergistic Effect of Surface Optimized Ni Sites and Pt Clusters, *Appl. Surf. Sci.* **616**, 156553 (2023).
- [102] X. Wu, Z. Bao, B. Yuan, J. Wang, Y. Sun, H. Luo, and S. Deng, Microwave Synthesis and Characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for Gas Separation, *Microporous Mesoporous Mater.* **180**, 114 (2013).
- [103] M. Quaas, C. Eggs, and H. Wulff, Structural Studies of ITO Thin Films with the Rietveld Method, *Thin Solid Films* **332**, 277 (1998).

APÊNDICE A- Correções e Modelagem em Difração de Raios-X

O Apêndice A aborda as correções necessárias para a análise precisa dos dados de difração de raios X, incluindo ajustes nas posições dos picos de Bragg, modelagem dos perfis de linha e fatores que influenciam a intensidade dos picos.

Correções para as posições dos picos de Bragg

Em geral desconhecemos os valores parâmetros de rede do cristal, logo desconhecemos d_{hkl} e usamos os valores experimentais de θ_{hkl} para determiná-los. Porém, para a determinação experimental da posição dos picos de difração utilizando a Lei de Bragg é necessário levar em conta correções devido a fatores instrumentais e relacionados a característica da amostra. O ângulo $2\theta_{obs}$ observado na prática é do tipo:

$$2\theta_{obs} = 2\theta_{calc} + \Delta 2\theta . \quad (0.1)$$

Ou seja, o ângulo observado em uma geometria para-focal, ou Bragg- Brentano, se tratando da geometria utilizada neste trabalho (Figura 48), será o ângulo dado pela Lei de Bragg $2\theta_{calc}$ (equação (3.7)) somado a uma correção $\Delta 2\theta$, descrita como:

$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan 2\theta} + \frac{p_2}{\sin 2\theta} + \frac{p_3}{\tan \theta} + p_4 \sin 2\theta + p_5 \cos \theta + p_6 . \quad (0.2)$$

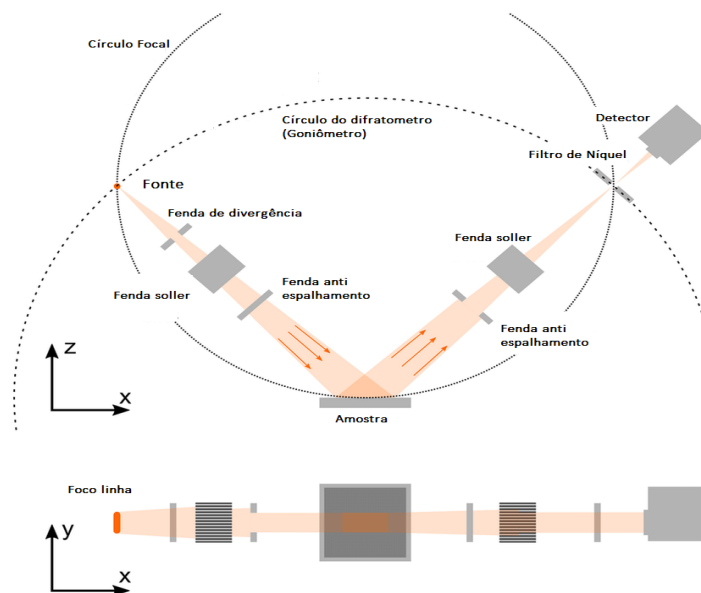


Figura 48: Esquema difratômetro geometria parafocal Bragg-Brentano. Fonte: Adaptado de [69].

Os fatores de correção p_1 e p_2 mostrados na equação (0.2) são relacionados à divergência axial do feixe, sendo calculada por:

$$p_1 = \frac{L^2 K_1}{3R^2}, \quad p_2 = \frac{L^2 K_2}{3R^2} \quad (0.3)$$

onde L o comprimento da amostra paralela ao eixo do goniômetro, R o raio do goniômetro e K_1 e K_2 constantes relacionadas a colimação do feixe. Estes termos levam em conta também desvios devido a assimetria presente no processo de medida, decorrente da imprecisão no comprimento de onda e no tamanho finito das fendas utilizadas, fazendo com que a Esfera de Ewald seja uma casca esférica espessa, levando não à medição de um ponto infinitesimal dos anéis de Debye, mas sim a um arco de circunferência. A assimetria dos picos, possui uma alta dependência angular, sendo mais proeminente nos picos de Bragg em baixo ângulo (abaixo de $\sim 30^\circ$ aproximadamente). Em alto ângulo a assimetria é pouco perceptível, mas, no entanto, presente. Através de uma configuração instrumental adequada, juntamente ao alinhamento dos componentes óticos é possível reduzir substancialmente a assimetria dos picos, mas nunca a eliminar por completo. A contribuição majoritária para assimetria se dá devido a divergência axial do feixe, podendo ser controlada através de fendas Sollers, especialmente se usadas tanto para o feixe incidente quanto para o difratado como mostrado na Figura 48. O espaçamento das fendas que compõe o Soller são fator determinante para reduzir tanto a divergência axial quanto a assimetria do feixe, no entanto, as custas de uma perda de intensidade.

O fator de correção p_3 na equação (0.2) se deve ao uso de amostras planas, e que não acompanham o raio de curvatura do goniômetro, em uma geometria Bragg-Brentano. p_3 é calculado por:

$$p_3 = -\frac{\alpha^2}{K_3}, \quad (0.4)$$

sendo α a divergência do feixe incidente no plano e K_3 uma constante. Essa distorção, costuma ser muito pequena, podendo ser mesmo desprezada.

O fator de correção p_4 na equação (0.2) é chamado de transparência, sendo relevante em amostras espessas (entre 50 a $100\mu m$) e pouco absorvedoras, como amostras orgânicas por exemplo, e obtido através da expressão:

$$p_4 = \frac{1}{2\mu_{eff}R} \quad (0.5)$$

onde μ_{eff} o coeficiente efetivo de absorção linear. A correção de transparência pode ser menos relevante em amostras menos espessas e altamente absorvedoras contendo elementos pesados.

O fator de correção p_5 na equação (0.2) é chamado de *displacement*, devido ao deslocamento da amostra em relação ao eixo (s) e ao raio (R) do goniômetro, sendo definida por:

$$p_5 = -\frac{2s}{R} \quad (0.6)$$

Para amostras em pó o *displacement* pode ser minimizado com um processo de preparação cuidadoso da amostra. Um exemplo seria a preparação do tipo *Backloading* [70], que garante uma superfície totalmente nivelada em relação ao eixo do goniômetro.

O fator de correção p_6 na equação (0.2) é uma constante chamada de deslocamento de zero, originando a partir de um desalinhamento de um ou mais eixos do goniômetro a partir de sua configuração de óticas de feixe incidente, fendas, óticas de feixe difratado e detector. Sua correção/minimização se dá alinhando cuidadosamente o difratômetro. Um alinhamento de zero típico se dá alinhando o feixe incidente (tubo de raios X) e o detector, tendo o estágio de amostras como ponto médio e fixo entre eles. Nesse procedimento coloca-se tanto o feixe incidente, eixo θ , quanto o feixe difratado, ângulo que o detector faz com as porta amostras, 2θ em 0° , com isto o alinhamento se dá ligando esses três componentes (tubo, porta amostras e detector) através de uma linha reta imaginária, corrigindo em 2θ os possíveis desvios.

Vale ressaltar que os fatores de correção mostrados na equação (0.2) estão correlacionados entre si, fornecendo, muitas vezes, contribuições similares ao padrão de difração, sendo difícil distingui-los caso não ocorram separadamente de forma pronunciada. Por exemplo, os erros envolvendo transparência e o *displacement* estão fortemente correlacionados e contribuem similarmente para o difratograma. É importante enfatizar que a aplicação incorreta ou a falta de aplicação de alguma das correções referentes ao deslocamento dos picos irá impactar tanto na exatidão quanto na precisão dos parâmetros de rede da célula unitária.

Formas de perfil e correções dos picos de difração

De forma geral, existem três possibilidades de abordagens para descrever as formas de pico descritas equação (3.15). A primeira emprega funções empíricas que ajustam o perfil sem tentar associar seus parâmetros a quantidades físicas. A segunda se trata de uma abordagem

semiempírica, que descreve funções de dispersão instrumental e de comprimento de onda usando funções empíricas, enquanto as propriedades referentes a amostra são modeladas usando parâmetros físicos reais. Na terceira, chamada de abordagem de parâmetros fundamentais, todos os componentes da função de forma de pico são modelados usando quantidades físicas racionais.

A intensidade do padrão de difração no i -ésimo pondo pode ser calculada a partir da expressão (0.7) abaixo:

$$Y_i = \sum_{k=1}^m I_{hkl} \left[y_n(x_n) + \frac{1}{2} y_n(x_n + \Delta x_n) \right] + b_i, \quad (0.7)$$

onde I_{hkl} é a intensidade dos picos de Bragg, $x_n = 2\theta_i - 2\theta_n$, Δx_n é a diferença angular entre as componentes $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ caso exista, n é o número de reflexões que contribuem para a intensidade de um determinado pico de difração e y_n é a função que descreve a forma do pico. A equação (0.7) permite introduzir e analisar o comportamento de diferentes funções normalizadas independentemente da intensidade do pico, ou seja, assumindo que a integral definida de uma função de forma de pico y_n , calculada de menos infinito até mais infinito, é igual a um em cada caso. As quatro funções de forma de pico empíricas mais comumente usadas são as seguintes:

$$\text{Gauss} \quad y(x) = G(x) = \frac{C_g^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} e^{-C_g x^2} \quad (0.8)$$

$$\text{Lorentz} \quad y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad (0.9)$$

$$\text{Pseudo-Voigt} \quad y(x) = PV(x) = \eta \frac{C_g^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} e^{-C_g x^2} + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad (0.10)$$

$$\text{Pearson VII} \quad y(x) = PVII = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - \frac{1}{2})} \frac{C_P^{1/2}}{\pi H} (1 + C_P x^2)^{-\beta} \quad (0.11)$$

Sendo Γ a função Gama. Esta função pode ser entendida como uma extensão do fatorial, sendo definida como $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$, ou é possível abrir os termos, caso os argumentos forem reais como $\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z-1)$, não existindo $z = 0, -1, -2 \dots$, e assumindo valor de

$(z - 1)!$ quando $z = 1, 2, 3, \dots$. A constante H , também chamado equação de Caglioti, é a largura meia altura para a função de Gauss, Pseudo-Voigt e Pearson VII definida por:

$$H = [U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W]^{1/2} \quad (0.12)$$

H' é a largura meia altura para a função de Lorentz definida por:

$$H' = \left[\frac{U}{\cos \theta} + V \tan \theta \right] \quad (0.13)$$

U , V e W são parâmetros de perfil de linha chamados de FWHM *full-width at half maximum*, ou largura total à meia altura. O parâmetro $x = 2\theta_i - 2\theta_k/H_k$ é o ângulo de Bragg do i -ésimo pico subtraído a posição do k -ésimo pico dividido pela sua largura meia altura.

Os fatores de normalização para as funções são:

- *Gauss*: $C_g = 4 \ln(2)$, e $C_g^{1/2}/\sqrt{\pi}H$, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} G(x)dx = 1$.
- *Lorentz*: $C_L = 4$, e $C_L^{1/2}/\sqrt{\pi}H$, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} L(x)dx = 1$.
- *Pearson VII*: $C_P = 4 \left(2^{1/\beta} - 1 \right)$, e $\Gamma(\beta)/\Gamma(\beta - \frac{1}{2})C_P^{1/2}/\sqrt{\pi}H$ tal que $\int_{-\infty}^{\infty} PVII(x)dx = 1$.

Para a função Pseudo-Voigt (0.10) $\eta = \eta_0 + \eta_1(2\theta) + \eta_2(2\theta)^2$ é o fator que pondera as contribuições entre as funções Gaussianas ou Lorentzianas. Funções de Gaussianas são boas para ajustar as bases dos picos, no entanto a altura dos picos é melhor ajustada pela função Lorentziana. Por isso, a função Pseudo-Voigt é usada para ajustar as contribuições para cada pico, através do fator η . A Figura 49 apresenta as contribuições típicas das funções Gaussianas (0.8) e Lorentziana (0.9) para um pico de Bragg.

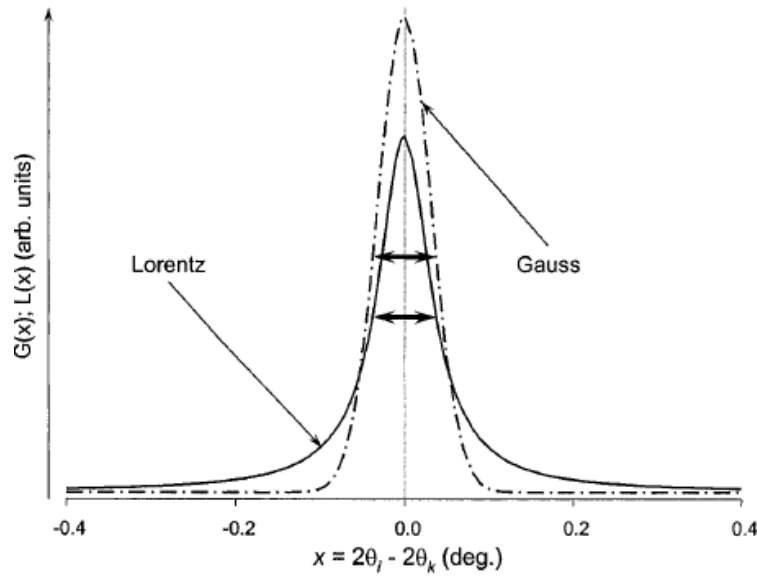


Figura 49: Ilustração das contribuições para perfil de linha para uma função Gaussiana e uma função Lorentziana. Fonte: [63].

As funções de perfil citadas nas equações (0.8) à (0.11) são centrossimétricas tendo a coordenada (x) como ponto médio. No entanto, o perfil dos picos de Bragg é intrinsecamente assimétrico devido a diversos fatores instrumentais, sendo a divergência axial do feixe uma das maiores contribuições. Como mencionado na seção 3.5, é possível minimizar este efeito utilizando fendas Sollers tanto no feixe incidente quanto no feixe difratado, resultando em uma melhoria da assimetria. Porém fatores relacionados à amostra e geometria do experimento como a planicidade da amostra, transparência e curvatura não nula dos anéis de Debye também contribuem para a assimetria dos picos de Bragg, podendo ser amenizados com um alinhamento cuidadoso do difratômetro, algo já abordado na mesma seção. Na prática, procedimentos anteriores à medida, como alinhamento do equipamento, são combinados com tratamentos dos dados pós-medida para minimizar a assimetria dos picos.

Uma das formas corrigir a assimetria dos picos de Bragg em tratamento pós-medida é incluir um fator multiplicativo a equação (0.7) que aumente a intensidade dos picos de um lado e diminua do lado oposto conforme a seguinte expressão:

$$A(z_i) = 1 - \alpha \frac{z_i \times |z_i|}{\tan \theta} \quad (0.14)$$

na qual α é o parâmetro de assimetria, $z_i = 2\theta_k - 2\theta_i$ é a distância entre os picos simétricos e o perfil calculado. A correção (0.14) é aplicada para todos os picos de Bragg e, por ser uma correção multiplicativa, pode ser utilizada para todas as formas de perfil mencionadas nas equações (0.8) à (0.11).

Há outros métodos de correção de assimetria baseados em manipulações das funções de perfil. Por exemplo, em difração de alta resolução, é comum o uso da função *split-Pseudo-Voigt* ou *split-Pearson VII*. Os parâmetros gerados a partir dessa abordagem são U , V , W e outros seis novos parâmetros $\beta_0^L, \beta_1^L, \beta_2^L, \beta_0^R, \beta_1^R, \beta_2^R, \beta$, relacionados ao tratamento do perfil dos picos de Bragg lado direito e esquerdo. Também é possível obter os parâmetros para FWHM, no entanto, essa abordagem gera um total de vinte parâmetros, aumentando a precisão de ajuste de assimetria, no entanto, proporcionalmente também aumentando o custo computacional.

Intensidade do perfil de difração

A determinação da intensidade dos picos em um difratograma é feita pela integração da área abaixo do pico de Bragg, descontando a contribuição do background como mostrado na expressão (3.15). Essa intensidade, conforme antecipado na equação (3.6), traz consigo informações fundamentais para a resolução da estrutura e/ou identificação de fases presentes em um determinado material. Os principais fatores que influenciam na intensidade dos picos são: fatores estruturais, devido à conformação dos átomos na estrutura cristalina, fatores devido à amostra como distribuição de formato e tamanho de grão, microestrutura, entre outros, e fatores instrumentais devido à radiação utilizada, geometria e foco, propriedades do detector, fendas, monocromadores, etc. Ou seja, a intensidade dos picos traz consigo uma enorme quantidade de informações embutidas na forma dos picos de difração de Bragg.

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (y_i^{obs} + b_i) \quad (0.15)$$

O cálculo para as intensidades integradas se dá explicitamente através da expressão abaixo:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times LP_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (0.16)$$

Onde se considera parâmetros estruturais, instrumentais e referentes a amostra, sendo:

- K – Fator de escala ou constante multiplicativa que normaliza as intensidades integradas observadas experimentalmente e as intensidades calculadas. Está relacionada ao poder de espalhamento de raios X das fases cristalográficas presentes na amostra.
- p_{hkl} – Fator de multiplicidade que considera a presença a existência de reflexões simetricamente equivalentes (e que difratam em um mesmo θ_{hkl}) na célula unitária.
- LP_{θ} – Fator de Lorentz -Polarização que depende da geometria utilizada e polarização parcial da onda eletromagnética espalhada.

- A_θ – Fator de absorção que depende da absorção do feixe incidente difratado e da porosidade da amostra de policristalinas.
- T_{hkl} – Orientação preferencial referente aos possíveis desvios da distribuição da aleatoriedade dos grãos, na qual a orientação de um conjunto significativo de cristalitos favorece uma determinada orientação.
- E_{hkl} – Fator de Extinção que considera desvios do modelo de difração cinemático. Para policristais.
- F_{hkl} – Fator de estrutura que depende da estrutura cristalina e organização interna dos átomos no cristal, tipos do átomo, distribuição entre os sítios e movimento térmico já discutido na seção (3.2).

O termo de Lorentz -Polarização (LP_θ) é a junção de dois efeitos geométricos distintos intrinsecamente relacionados ao processo de difração. O fator de Lorentz (L) leva em consideração dois efeitos geométricos diferentes ambos com dependência angular θ . Um desses fatores surge devido ao tamanho finito dos pontos da rede recíproca e ao fato de a esfera de Ewald ser espessa. Isso faz com que diferentes pontos da rede recíproca fiquem em contato com a esfera de Ewald por períodos diferentes durante a medição, possuindo uma contribuição proporcional a $1/\sin \theta$. O outro fator surge devido a largura finita do sistema de detecção, que faz com que um comprimento fixo dos anéis de Debye seja interceptado possuindo uma contribuição proporcional a $1/\sin 2\theta$. O fator de polarização (P_θ) surge devido à polarização parcial da radiação no processo de espalhamento. Considerando a orientação do vetor elétrico, o feixe parcialmente polarizado pode ser representado por duas componentes: uma tem sua amplitude paralela ($A_{//}$) ao eixo do goniômetro e outra tem a amplitude perpendicular ($A_{\perp}$) ao mesmo eixo. A intensidade difratada é proporcional ao quadrado da amplitude e as duas projeções do feixe parcialmente polarizado no vetor de onda difratado são proporcionais a 1 para $(A_{//})^2$ e $\cos^2 2\theta$ para $(A_{\perp})^2$. Assim, a intensidade do feixe decai devido a polarização parcial após o espalhamento de acordo com:

$$P_\theta \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (0.17)$$

As correções de Lorentz e polarização para a intensidade integrada são geralmente combinadas em um único fator de correção: o fator Lorentz-polarização (LP_θ). Se um cristal monocromador não é usado na configuração do equipamento, o fator LP_θ é dado por:

$$LP_{\theta} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos \theta \sin^2 \theta}. \quad (0.18)$$

Caso seja utilizado algum cristal monocromador, um termo multiplicativo deve ser adicionado à expressão (0.18) referente ao ângulo de difração do monocromador θ_M , resultando na expressão para LP_{θ} abaixo:

$$LP_{\theta} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos \theta \sin^2 \theta}. \quad (0.19)$$

Fatores de correção de absorção A_{θ} também devem ser empregados, devido principalmente, ao espalhamento inelástico (Efeito Compton). A absorção de raios X é um fator dependente das características da geometria utilizada na medida e da amostra. A atenuação no feixe difratado pode ser calculado pelo parâmetro A_{θ} através da expressão

$$A_{\theta} = \frac{1}{V} \int e^{(-\mu_{ef} \cdot l)} dV \quad (0.20)$$

na qual V é o volume da porção que contribui para o espalhamento, l a espessura do material e μ_{ef} o coeficiente de absorção linear, tabelado na Tabela Internacional de Cristalografia Vol. C [72]. Essa expressão é de difícil aplicação, pois o valor exato do volume que contribui para o espalhamento é muitas vezes desconhecido. No entanto, é possível obter uma expressão útil aproximada por:

$$A_{\theta} \propto e^{(-\mu_{ef} l / \sin \theta)}. \quad (0.21)$$

A correção da absorção é fundamental para obtenção de modelos estruturais quimicamente coerentes.

Para a correção devido a orientação preferencial, é preciso levar em conta a teoria clássica de difração de policristais, assumindo duas hipóteses básicas: a aleatoriedade da orientação relativa dos cristalitos e a presença de um número muito grande deles, tendendo ao infinito. Quando essas duas condições são satisfeitas, garante-se que na amostra haja sempre a mesma quantidade de cristalitos em todas as direções, representando cada reflexão de Bragg permitida. No entanto, essas hipóteses só serão satisfeitas se o número de grãos que compõem a amostra for infinito, o que nunca ocorre. Mesmo que o número de cristalitos seja muito grande, não há garantia de que suas orientações relativas sejam aleatórias. Além disso é preciso fazer

considerações referentes ao formado dos cristalitos e se os mesmos possuem formas isotrópicas. No entanto, em geral, os cristalitos apresentam formas anisotrópicas, como disco ou agulha, o que resulta em orientações não aleatórias das partículas e, conseqüentemente, dos planos cristalinos. Essa não aleatoriedade nas orientações relativas dos grãos que compõem a amostra é chamada de orientação preferencial e causa distorções consideráveis na intensidade espalhada em um experimento de difração.

A orientação preferencial é levada em conta pela introdução de um termo de correção T_{hkl} na equação (0.16). Um cuidadoso preparo da amostra pode minimizar ou até mesmo evitar esse efeito. No entanto, em casos de orientação preferencial severa ou amostras delicadas, a precaução na preparação pode não ser suficiente. A forma anisotrópica das partículas possui dois casos limites: grãos em formato de disco e grãos em formato de agulha. Os grãos em formato de disco tendem a se alinhar com o eixo de simetria perpendicular à superfície da amostra, enquanto os grãos em formato de agulha tendem a ter seu eixo de simetria alinhado paralelamente à superfície da amostra. Esse eixo de simetria dos grãos coincide com um vetor específico da rede recíproca, chamado d_{hkl}^{*T} .

Nos dois casos limites, a intensidade dos picos de Bragg correspondentes a vetores da rede recíproca paralelos ou perpendiculares a d_{hkl}^{*T} é muito afetada, enquanto a intensidade dos demais picos é menos afetada. Portanto, os efeitos da orientação preferencial na intensidade de qualquer reflexão (hkl) podem ser descritos por uma função do ângulo ϕ_{hkl} entre o vetor correspondente a essa reflexão d_{hkl}^* e um vetor d_{hkl}^{*T} , que é a direção de orientação preferencial. O ângulo ϕ_{hkl} pode ser calculado por:

$$\cos \phi_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{*T} \cdot d_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*T} d_{hkl}^*}. \quad (0.22)$$

O fator orientação preferencial T_{hkl} na equação (0.16) pode ser expresso através de três modelos, com diferentes níveis de complexidade. O modelo criado por Pecharsky *et al.* [73] sendo o mais simples deles, consiste em descrever a dependência de T_{hkl} com ângulo ϕ_{hkl} através de uma elipse. Os valores para T_{hkl} serão:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \phi_{hkl}^i]^{-1/2} \quad (0.23)$$

onde a soma é realizada sobre todos os pontos N simetricamente equivalentes a rede recíproca e a magnitude o parâmetro orientação preferencial pode ser definida como $\tau = T_{\perp}/T_{\parallel}$, sendo $T_{\perp}$ o número de picos de Bragg cuja direção é perpendicular ao eixo de orientação preferencial e $T_{\parallel}$ o número de picos de Bragg paralelos a orientação preferencial.

Um modelo de orientação preferencial um pouco mais complexo é modelado através da função March-Dollase [74]:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right]^{-3/2} \quad (0.24)$$

A orientação preferencial T_{hkl} é proporcional a probabilidade de um ponto da rede recíproca estar sobre a esfera de Ewald. Dito de outra forma, esse fator é proporcional ao número de cristalitos com planos hkl paralelos a superfície da amostra. Se $\tau < 1$ o modelo descreve partículas com formato de disco, se $\tau > 1$ descreve amostra com formato de agulhas, se $\tau = 1$ a função distribuição radial é uma esfera de raio unitário, correspondendo a uma amostra aleatória, ou seja, não há orientação preferencial.

Em casos de orientação preferencial comportada, os dois modelos discutidos anteriormente fornecem praticamente os mesmos resultados. No entanto, caso haja orientação preferencial acentuada, o modelo que melhor corrige tal contribuição é o baseado em harmônicos esféricos e dado por:

$$T(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y) \quad (0.25)$$

Onde h representa uma reflexão de Bragg e y uma orientação da amostra, L é a ordem máxima dos harmônicos esféricos C_l^{mn} são os coeficientes dos harmônicos esféricos, k_l^m k_l^n são os harmônicos esféricos como função das reflexões e orientações da amostra. Apenas harmônicos de ordem par devem ser considerados na equação (0.25), visto que o padrão de difração é centrossimétrico. O número de termos usados depende da simetria do sistema cristalino em estudo, e a ordem máxima dos harmônicos deve ser escolhida de modo a levar a resultados realistas. O uso de um número desnecessariamente grande de coeficientes e harmônicos de ordem muito alta podem levar a resultados numericamente excelentes, no entanto, com parâmetros estruturais quimicamente incorretos.

APÊNDICE B- Alinhamento e Configuração Experimental

O Apêndice B descreve o procedimento detalhado de alinhamento do difratômetro Empyrean-Panalytical, com ênfase na configuração utilizada para medições em modo GIXRD, essencial para a caracterização dos filmes analisados neste trabalho.

Alinhamento do difratometro Empyrean-Panalytical

O processo comum para qualquer medida de filmes quando se utiliza o Cradle ou berço de Euler se inicia respeitando os processos listados abaixo de 1 à 3, sendo:

- 1) **Alinhamento de altura Z:** todos os offsets de medidas anteriores devem ser zerados, é colocado os braços do difratômetro em $2\theta=0^\circ$, com a amostra sob o berço de Euler realiza-se uma varredura no eixo z, normalmente de 0 a 10mm, de forma que o feixe seja completamente encoberto pela amostra, ou seja, a amostra inicia-se abaixo do feixe colhendo uma intensidade máxima $I_{m\acute{a}x}$ e após a varredura não há nenhuma intensidade detectada, após isto, posiciona-se o Cradle na posição z(mm) em que $I=I_{m\acute{a}x}/2$.
- 2) **Alinhamento da inclinação em relação ao feixe:** fixada altura z do passo anterior, em seguida o alinhamento da inclinação se dá, varrendo o ângulo de incidência ω em alguns graus, normalmente de 0° a 5° , para que a amostra esteja paralela ao feixe, buscando um perfil de curva gaussiano como mostrado abaixo na b), move-se no eixo ω , buscando o ponto central e mais intenso da curva obtida, após isto, modifica-se o ω -offset no software de medida para descontar a diferença para que o centro da curva esteja em $\omega =0^\circ$.
- 3) Repetem-se os passos 1) e 2) cerca de 2 a 3 vezes, assegurando que não haja mudança após a realização dos passos.

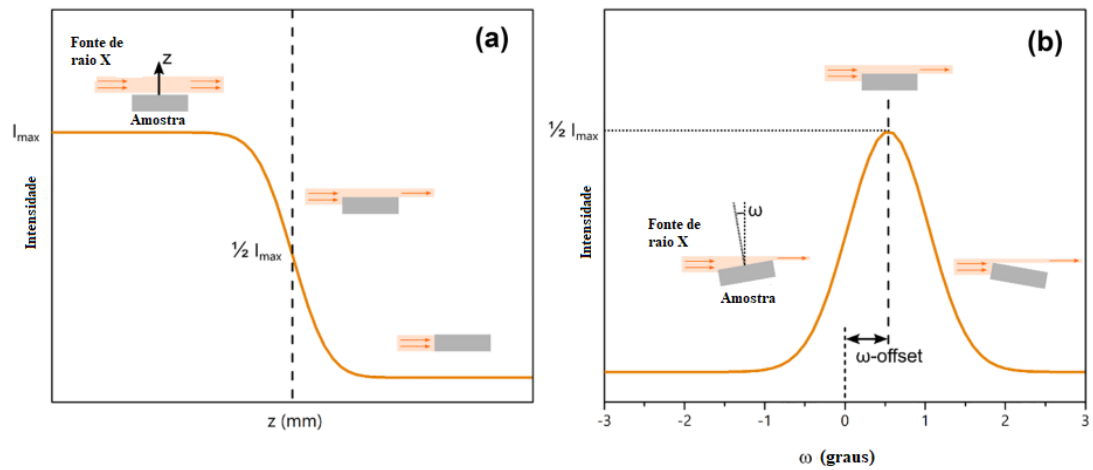


Figura 50: Exemplo de alinhamento correto da altura da amostra no difratômetro a) Varredura da altura em z b) Varredura em ω $2\theta=0^\circ$. As linhas pontilhadas mostram a posição em que o difratômetro deve ser colocado. Fonte: [69].

Feito o ajuste de altura da amostra podemos realizar a medida no modo convencional $\theta - 2\theta$, ou do modo de difração rasante GIXRD, que será descrito a seguir.

Para realização da medida GIXRD, após concluir o procedimento de alinhamento de altura, realiza-se uma série de medidas para escolher qual o melhor ângulo de incidência rasante ω . Para os filmes de MOF-74, adotamos o seguinte procedimento, selecionamos o plano (511) referente a MOF situado em $2\theta = 25,77^\circ$, estando próximo ao plano mais intenso do substrato de FTO (110) localizado em $2\theta = 26,58$, com isto, realizamos diversas medidas varrendo em 2θ com o ângulo de incidência ω fixo, variamos $\omega = 3^\circ$ a $0,1^\circ$. Utilizando as seguintes condições da *Tabela 16* abaixo:

Tabela 16- Configuração do difratômetro Empyrean-Panalytical usado na escolha do ângulo de incidência ω ótimo para os filmes de Ni-MOF-74 sintetizado variando temperatura, concentração e tempo.

Radiação	CuK_α (1,54187Å)
Ótica feixe incidente	<i>Fixed Divergence Slit</i> (FDS)
<i>Divergence Slit</i> (DS)	1/4°
<i>Anti-scatter Slit</i> (AS)	1/2°
Soller no feixe incidente	0,04rad
Porta amostras	<i>Cradle Five-Axis</i>
Ótica feixe difratado	<i>Parallel Plate Collimator</i>
Filtro absorvedor K_β	Filtro de Níquel
Detetor	PIXcell ^{3D} 2x2, modo 0D
Tipo de Varredura	Assimétrica com ω fixo variando 2θ
Varredura angular	25°-28°
Passo angular	0,04°
Tempo de exposição por passo	20s
Tempo total de medida	25min

Após realizada a medida os difratogramas obtidos são analisadas e postos sob comparação para escolher qual ângulo ω ótimo que suprime o substrato e, ao mesmo tempo, mantém o máximo de intensidade do material, então, enfim realiza-se a medida de difração em ângulo rasante, fixando o ângulo ω ótimo e realizando a varredura em 2θ , com intervalo angular passo e tempo de exposição escolhidos.

A cada filme medido neste trabalho utilizando GIXRD o procedimento de alinhamento e obtenção do ângulo ω foi repetido.