

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo de MOFs zeolíticas de imidazolato com Zn(II) e Co(II) e  
emprego na condensação de Knoevenagel**

Karen Niége Franke

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dilson Cardoso

Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos

Prof<sup>a</sup> Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Prof<sup>a</sup> Dra. Janaina Fernandes Gomes

Prof<sup>a</sup> Dra. Sibeles Berenice Castellã Pergher

São Carlos - SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo de MOFs zeolíticas de imidazolato com Zn(II) e Co(II) e  
emprego na condensação de Knoevenagel**

Karen Niége Franke

Defesa de Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP

2021

Franke, Karen Niége

Estudo de MOFs zeolíticas de imidazolato com Zn(II) e Co(II) e emprego na condensação de Knoevenagel / Karen Niége Franke -- 2021. 187f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Dilson Cardoso

Banca Examinadora: André Luis Dantas Ramos, Dilson Cardoso, Heloíse de Oliveira Pastore, Janaina Fernandes Gomes, Sibeles Berenice Castellã Pergher

Bibliografia

1. Catálise heterogênea. 2. Reação de condensação de Knoevenagel. 3. Redes metalorgânicas. I. Franke, Karen Niége. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

## **Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Karen Niége Franke, realizada em 26/05/2021.

### **Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos (UFS)

Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher (UFRN)

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (UNICAMP)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao João Vítor, meu companheiro de vida, que esteve comigo durante toda esta jornada e com certeza estará presente comigo nos desafios futuros.*

*Aos meus amados pais, Hedy e Renato, por sempre acreditarem no meu potencial e serem responsáveis pela minha formação como pessoa.*

*Ao restante da minha família e à família do João Vítor que mesmo distantes demonstraram sempre muito apoio e carinho.*

*À Thais e ao Andrew pela amizade e parceria.*

*Ao prof. Dr. Dilson Cardoso pelos ensinamentos, pela orientação durante todo o percurso do doutorado e por inspirar a passagem do conhecimento.*

*Aos colegas de grupo que auxiliaram na construção desta tese de forma direta ou indireta, em especial à Maria Eduarda, ao Iago, ao Domingos e à Juliana.*

*Aos colegas e colaboradores do LabCat (UFSCar) e do LACAp (CPqMAE/UFSCar), que formam um grupo de trabalho que gera amizades e companheirismo.*

*Ao prof. Dr. André Luis, à prof<sup>a</sup> Dra. Heloise, à prof<sup>a</sup> Dra. Janaina e à prof<sup>a</sup> Dra. Sibebe por participarem e contribuírem na banca de defesa.*

*À CAPES pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/UFSCar) e a Central Analítica (DQ/UFSCAR) pelo apoio técnico em análises.*

*E, por fim, a todos que conheci e amizades que construí.*

## RESUMO

Um novo segmento de materiais porosos tem ganhado destaque nos últimos anos: as redes metalorgânicas (MOFs). As redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs), subclasse das MOFs, são redes metalorgânicas formadas por cátions metálicos e imidazolatos e topologias semelhantes às zeólitas. O ligante imidazolato apresenta nitrogênio piridínico em sua estrutura que é responsável por parte do caráter básico das ZIFs. No presente trabalho, foram estudadas ZIFs de Zn(II) e de Co(II) de estruturas ZIF-8, ZIF-67 e ZIF-L e sua aplicação na reação modelo de condensação de Knoevenagel. Destaca-se o método de síntese destes materiais, onde água foi utilizada como solvente e com auxílio de agente desprotonador. Foram realizadas difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar CHNS, termogravimetria, fisissorção de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> e espectroscopia de infravermelho com CDCl<sub>3</sub> como molécula sonda. A partir do espectrograma de infravermelho com CDCl<sub>3</sub>, a Zn-6TEA, de estrutura ZIF-8, sintetizada com o auxílio de trietilamina como agente desprotonador, apresentou três bandas na região de sítios básicos fracos. A Co-6TEA, que possui estrutura ZIF-67, apresentou bandas nas mesmas posições, demonstrando sítios básicos similares entre estas ZIFs sodalitas. A Zn-1FS, de estrutura ZIF-8, foi sintetizada utilizando formiato de sódio, e devido à baixa basicidade deste agente desprotonador, a nucleação foi desacelerada obtendo tamanho de partícula médio elevado (~ 6 - 10 µm) quando comparado ao tamanho de partícula médio da Zn-6TEA (123 ± 25% nm). Na condensação de Knoevenagel, a Zn-1FS apresentou 28% de conversão com 30 min de reação a 40 °C, enquanto a Zn-6TEA apresentou 64,6% nas mesmas condições. Demonstrando, assim, que o método de síntese influencia diretamente nas propriedades e desempenho catalítico das ZIFs. Sugere-se, que, apesar da flexibilidade destas estruturas, a reação ocorra na superfície e que um menor tamanho de partícula e conseqüente maior área externa favoreçam a reação de Knoevenagel. A amostra Zn-6TEA não apenas apresentou elevada conversão como também se mostrou estável nesta reação, mantendo conversão de 75% após cinco reusos por 1 h a 40 °C.

*Palavras-chave: redes metalorgânicas (MOFs); redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs); condensação de Knoevenagel; catálise heterogênea*

## ABSTRACT

A new segment of porous materials has emerged last years: metal-organic frameworks (MOFs). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), a subclass of MOFs, are formed by metallic cations and imidazoles presenting similar topologies to zeolites. The imidazolate linker have pyridinic nitrogen in its structure, which is part responsible for the basic character of these materials. In the present work, Zn(II) and Co(II) ZIFs with ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L structures were applied in Knoevenagel condensation model reaction. The method of synthesis of these materials stands out, where water was used as a solvent and synthesis was facilitated by a deprotonating agent. X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, CHNS elemental analysis, thermogravimetry, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> physisorption and infrared spectroscopy with CDCl<sub>3</sub> as probe molecule was performed. Zn-6TEA, with has ZIF-8 structure and was prepared with triethylamine as deprotonating agent, presented three bands in the region of weak basic sites from the infrared spectrogram with CDCl<sub>3</sub>. Co-6TEA, which has a ZIF-67 structure, showed bands at the same positions, demonstrating similar basic sites between these sodalite ZIFs. Zn-1FS, with a ZIF-8 structure, was synthesized using sodium formate, and due to the low basicity of this deprotonating agent, nucleation was slowed down, obtaining a high average particle size (~ 6 - 10 μm) when compared to the average particle size of Zn-6TEA (123 ± 25% nm). In Knoevenagel condensation, Zn-1FS showed 28% conversion with 30 min of reaction at 40 °C, while Zn-6TEA showed 64.6% under the same conditions. Thus, demonstrating that the synthesis method directly influences the properties and catalytic performance of ZIFs. It is suggested that, despite the flexibility of these structures, the reaction occurs on the surface and the smaller particle size and consequent larger external area favor the Knoevenagel reaction. The Zn-6TEA sample not only showed high conversion but was also stable in this reaction, maintaining 75% conversion after five reuses for 1 h at 40 °C.

Keywords: metal-organic frameworks (MOFs); zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs); Knoevenagel condensation reaction; heterogeneous catalysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações de artigos científicos de MOFs na catálise.....	13
Figura 2 – Rede metalorgânica simplificada.....	16
Figura 3 – Série de reações de complexos $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ e $\text{AgNO}_3$ .....	17
Figura 4 – Representação da estrutura clatrato de Hofmann $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .....	18
Figura 5 – Representação da estrutura $\text{Cd}(\text{HMDA})\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{C}_7\text{H}_9\text{N})$ .....	18
Figura 6 – Representação de uma camada da rede metalorgânica stepanovita .....	21
Figura 7 – Geometrias de conectores metálicos e ligantes orgânicos em MOFs.....	22
Figura 8 – Tabela periódica apresentando metais já incorporados em MOFs .....	23
Figura 9 – Cátions metálicos como conectores e sua geometria de coordenação....	23
Figura 10 – Ligantes orgânicos carboxílicos utilizados na síntese de MOFs .....	24
Figura 11 – Ligantes orgânicos nitrogenados utilizados na síntese de MOFs .....	25
Figura 12 – Unidades de construção secundárias presentes em MOFs .....	26
Figura 13 – Representação da MOF $\{[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ .....	29
Figura 14 – Estrutura cristalina da MOF-5: UCSs $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$ e ligantes BDC .....	30
Figura 15 – Série de IRMOFs sintetizadas por Yaghi e colaboradores.....	31
Figura 16 – Estrutura IRMOF-2, suas variantes -F, -Cl e -I e isotermas de $\text{N}_2$ .....	32
Figura 17 – Zeólita A versus ZIF-20: comparação dos anéis da cavidade tcz .....	33
Figura 18 – Representação das estruturas ZIF-n (onde $n=2-11$ ) .....	34
Figura 19 – Ângulos de ligação em ZIFs e zeólitas.....	35
Figura 20 – Topologia sodalita da zeólita sodalita e da ZIF-8 .....	35
Figura 21 – Ligantes imidazóis e funcionalização de ZIFs .....	36
Figura 22 – Funcionalização da ZIF-90.....	37
Figura 23 – Difractogramas e isotermas de $\text{N}_2$ da ZIF-90, ZIF-91 e ZIF-92.....	37
Figura 24 – Estruturas e cavidades da ZIF-95 e da ZIF-100.....	38
Figura 25 – Ângulos de ligação de zeólitas e ZIF-8, ZIF-11, ZIF-95 e ZIF-100.....	38
Figura 26 – Métodos de síntese convencionais com temperatura .....	39
Figura 27 – Fatores que influenciam a síntese solvotérmica de MOFs.....	40
Figura 28 – Métodos de síntese aplicados para MOFs .....	40
Figura 29 – Ação de desprotonação do 2-metilimidazol pela trietilamina.....	46
Figura 30 – Representação da (a) ZIF-L e (b,c) microscopias de varredura.....	47
Figura 31 – (A) Método de síntese da MUV-3 e (B) fisissorção de $\text{NO}$ .....	47

Figura 32 – Patentes publicadas até o momento por país de acordo com a WIPO ..	48
Figura 33 – Principais reações básicas estudadas em MOFs.....	52
Figura 34 – Reações em série estudadas em MOFs .....	53
Figura 35 – Mecanismo geral de Knoevenagel catalisada com piperidina.....	54
Figura 36 – Síntese de ZIFs de Zn(II) em meio aquoso com trietilamina .....	59
Figura 37 – Síntese de ZIFs de Co(II) em meio aquoso com trietilamina.....	61
Figura 38 – Síntese de ZIFs de Zn(II) em meio aquoso com trietilamina variando o tempo de agitação.....	62
Figura 39 – Síntese de ZIF de Zn(II) e Co(II) em meio aquoso com trietilamina .....	64
Figura 40 – Síntese de ZIF de Zn(II) em meio aquoso com di-n-propilamina.....	66
Figura 41 – Síntese de ZIF de Zn(II) em meio metanoico com formiato de sódio .....	68
Figura 42 – Cella de reação e acessório Praying Mantis utilizados no modo DRIFT com $CDCl_3$ .....	73
Figura 43 – Reação de condensação de Knoevenagel do benzaldeído com cianoacetato de etila .....	75
Figura 44 – Difractogramas das ZIFs de Zn(II) sintetizados com trietilamina .....	78
Figura 45 – Padrões de difração da ZIF-8 e da zeólita sodalita na forma sódica.....	80
Figura 46 – Difractogramas das ZIFs de Co(II) sintetizados com trietilamina .....	81
Figura 47 – Difractogramas normalizados das amostras Zn-0TEA e Co-0TEA .....	82
Figura 48 – Difractogramas normalizados das amostras Zn-6TEA e Co-6TEA .....	83
Figura 49 – Microscopias eletrônicas de varredura das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina .....	84
Figura 50 – Distribuição de tamanho de partícula das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina.....	85
Figura 51 – Microscopias eletrônicas de varredura das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina .....	86
Figura 52 – Distribuição de tamanho de partícula das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina.....	87
Figura 53 – Termogramas e análises térmicas diferenciais em ar sintético das amostras (A) Zn-0TEA, (B) Zn-6TEA, (C) Co-0TEA e (D) Co-6TEA.....	90
Figura 54 – Termogramas em ar sintético das amostras Zn-0TEA, Zn-6TEA, Co-0TEA e Co-6TEA.....	92
Figura 55 – Termogramas e análises térmicas diferenciais em nitrogênio da (A) Zn-6TEA e (B) Co-6TEA .....	93
Figura 56 – Termogramas em meio oxidante e inerte da Zn-6TEA.....	93
Figura 57 – Termogramas em meio oxidante e inerte da Co-6TEA .....	94
Figura 58 – Espectros FTIR-ATR das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina...	96

Figura 59 – Espectros FTIR-ATR das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina ..	97
Figura 60 – Isotermas de N <sub>2</sub> das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina .....	98
Figura 61 – Isoterma de N <sub>2</sub> da ZIF-6TEA em escala semilogarítmica.....	99
Figura 62 – Isotermas de N <sub>2</sub> da (A) Zn-2TEA, (B) Zn-4TEA e (C) Zn-6TEA .....	100
Figura 63 – Isotermas de N <sub>2</sub> das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina .....	101
Figura 64 – Isotermas de N <sub>2</sub> da (A) Co-2TEA, (B) Co-4TEA e (C) Co-6TEA .....	101
Figura 65 – Isotermas de CO <sub>2</sub> das amostras Zn-0TEA e Zn-6TEA.....	103
Figura 66 – Isotermas de CO <sub>2</sub> das amostras Co-0TEA e Co-6TEA .....	104
Figura 67 – Espectrograma no modo DRIFT de adsorção do CDCl <sub>3</sub> da Zn-6TEA..	107
Figura 68 – Espectrograma no modo DRIFT de adsorção do CDCl <sub>3</sub> da Co-6TEA .	107
Figura 69 – Possíveis complexos do clorofórmio deuterado com a ZIF-8.....	110
Figura 70 – Cinética na reação de Knoevenagel das ZIFs de Zn(II) a 40 °C .....	110
Figura 71 – Cinética na reação de Knoevenagel das ZIFs de Co(II) a 40 °C.....	112
Figura 72 – Cinética na reação de Knoevenagel das ZIF-L, ZIF-8 e ZIF-67 a 40 °C .....	114
Figura 73 – Cinética na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA e Co-6TEA a 30 °C e 40 °C .....	115
Figura 74 – Conversão na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA após cinco usos .	116
Figura 75 – Difração de raios X da Zn-6TEA como sintetizada e após cinco usos .	117
Figura 76 – Conversão na reação de Knoevenagel da MCM-41 após cinco usos..	118
Figura 77 – Difração de raios X da MCM-41 como sintetizada e após cinco usos..	118
Figura 78 – Difratoogramas da Zn-6TEA ao longo do tempo de síntese .....	119
Figura 79 – Difratoogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-30min.....	120
Figura 80 – Espectrogramas de FTIR-ATR da Zn-6TEA sintetizada em diferentes tempos .....	121
Figura 81 – Difratoogramas das amostras ZnCo-6TEA, Co-6TEA e Zn-6TEA .....	122
Figura 82 – (A) Análise térmica diferencial da ZnCo-6TEA e (B) termogravimétricas da ZnCo-6TEA, Co-6TEA e Zn-6TEA .....	123
Figura 83 – Espectrogramas no modo ATR da Zn-6TEA, Co-6TEA e ZnCo-6TEA	124
Figura 84 – Isotermas de N <sub>2</sub> das amostras ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA .....	125
Figura 85 – Cinética na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA, Co-6TEA e ZnCo-6TEA a 40 °C .....	126
Figura 86 – Difratoogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6DPA .....	127
Figura 87 – Espectrogramas de FTIR-ATR das amostras Zn-6TEA e Zn-6DPA.....	128
Figura 88 – Cinética na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA e Zn-6DPA a 40 °C.	129

Figura 89 – Difractogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-60C .....	130
Figura 90 – Cinética para reação de Knoevenagel das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-60C a 40 °C.....	131
Figura 91 – Difractogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS .....	132
Figura 92 – Microscopia eletrônica de varredura da Zn-1FS .....	133
Figura 93 – Microscopias eletrônicas de varredura da (A) Zn-6TEA e (B) Zn-1FS .	133
Figura 94 – Isotermas de N <sub>2</sub> das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS.....	134
Figura 95 – Termograma e análise térmica diferencial em ar sintético da Zn-1FS .	136
Figura 96 – Termogramas em ar sintético Zn-6TEA e Zn-1FS.....	137
Figura 97 – Cinética para condensação de Knoevenagel das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS a 40 °C .....	138
Figura 98 – Síntese de ZIFs de zinco em meio aquoso com trietilamina .....	158
Figura 99 – Síntese de ZIFs de cobalto em meio aquoso com trietilamina .....	158
Figura 100 – Síntese de ZIFs de zinco e cobalto em meio aquoso com trietilamina .....	159
Figura 101 – Síntese de ZIFs de zinco em meio aquoso com dipropilamina .....	159
Figura 102 – Tabela de síntese de ZIFs de zinco em meio metanoico com formiato de sódio.....	160
Figura 103 – Cromatograma obtido para condensação de Knoevenagel .....	161
Figura 104 – Curvas de calibração de benzaldeído e etil $\alpha$ -cianocinamato .....	162
Figura 105 – Padrão de difração da ZIF-L .....	163
Figura 106 – Padrão de difração da ZIF-8 .....	163
Figura 107 – Padrão de difração da ZIF-67 .....	164
Figura 108 – Medida de infravermelho da trietilamina.....	167
Figura 109 – Espectrogramas de FTIR-ATR das ZIFs de Zn(II) e banda característica da ligação C-N da trietilamina .....	167
Figura 110 – Espectrogramas de FTIR-ATR das ZIFs de Zn(II) e banda característica em 2970 cm <sup>-1</sup> da trietilamina .....	168
Figura 111 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Zn-2TEA .....	169
Figura 112 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Zn-4TEA .....	170
Figura 113 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Zn-6TEA .....	171
Figura 114 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Co-2TEA.....	172
Figura 115 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Co-4TEA.....	173
Figura 116 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Co-6TEA.....	174
Figura 117 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da ZnCo-6TEA.....	175

Figura 118 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Zn-1FS.....	176
Figura 119 – Método t-plot aplicado à isoterma de N <sub>2</sub> da Zn-1FS.....	177
Figura 120 – Método de Dubinin-Astakhov para isoterma de CO <sub>2</sub> da Zn-6TEA.....	178
Figura 121 – Método de Dubinin-Astakhov para isoterma de CO <sub>2</sub> da Co-6TEA .....	179
Figura 122 – Método de Dubinin-Astakhov para isoterma de N <sub>2</sub> da Zn-6TEA .....	180
Figura 123 – Ajuste da cinética por decaimento exponencial da ZnCo-6TEA.....	181
Figura 124 – Ajuste da cinética por função hiperbólica da ZnCo-6TEA .....	182
Figura 125 – Bandas e vibrações características da ZIF-8 e ZIF-67 por FTIR.....	183

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Complexos de Co(III), cloreto e amônia .....	17
Tabela 2 – Propriedades relevantes de zeólitas e MOFs para a catálise.....	20
Tabela 3 – Nomenclatura e número CAS de ligantes orgânicos carboxílicos usuais em MOFs.....	25
Tabela 4 – Características das zeólitas e das ZIFs.....	39
Tabela 5 – Compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67 .....	45
Tabela 6 – Principais reações ácidas estudadas em MOFs.....	50
Tabela 7 – Reagentes para síntese de ZIFs de Zn(II) com agente desprotonador trietilamina.....	58
Tabela 8 – Reagentes para síntese de ZIFs de Co(II) com agente desprotonador trietilamina.....	59
Tabela 9 – Reagentes para síntese de ZIF de Zn(II) e Co(II) com agente desprotonador trietilamina.....	63
Tabela 10 – Reagentes para síntese de ZIF de Zn(II) com agente desprotonador di-n-propilamina.....	64
Tabela 11 – Reagentes para síntese de ZIF de Zn(II) com formiato de sódio .....	67
Tabela 12 – Reagentes utilizados para a reação de condensação de Knoevenagel	75
Tabela 13 – Análise elementar CHNS das amostras Zn-0TEA e Zn-6TEA.....	88
Tabela 14 – Parâmetros texturais das ZIFs de Zn(II) ou Co(II) na fisissorção de N <sub>2</sub> .....	102
Tabela 15 – Parâmetros de Dubinin-Astakhov das isotermas de CO <sub>2</sub> das ZIFs .....	105
Tabela 16 – Deslocamento de banda e afinidade protônica do DRIFT com CDCl <sub>3</sub>	108
Tabela 17 – Cálculo do TOF <sub>0</sub> na reação de Knoevenagel a 40 °C.....	114
Tabela 18 – Parâmetros texturais das ZIFs ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA na fisissorção de N <sub>2</sub> .....	125
Tabela 19 – Parâmetros texturais das isotermas de N <sub>2</sub> da Zn-6TEA e Zn-1FS .....	135
Tabela 20 – Observações referentes ao compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67	157
Tabela 21 – Configuração do cromatógrafo .....	161
Tabela 22 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Zn-6TEA	165
Tabela 23 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Co-6TEA .....	165
Tabela 24 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Zn-6DPA .....	165
Tabela 25 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Zn-1FS..	166

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Topologias de MOFs possíveis a partir de química reticular .....	27
Quadro 2 – Topologias de MOFs possíveis a partir de química reticular .....	28

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-MeIM	2-metilimidazol
ATG	Análise termogravimétrica
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada
CHNS	Análise elementar de C, H, N e S
DFT	Teoria do funcional da densidade
DRIFT	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada de perda de massa
FS	Formiato de sódio
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
IM	Imidazolato
IRMOF	Rede metalorgânica isorreticular
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	Rede metalorgânica
PC	Polímero de coordenação
SV	Soma das valências
TEA	Trietilamina
TOF	Frequência de reação
TPD	Dessorção a temperatura programada
UCS	Unidade de construção secundária
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>
ZIF	Rede zeolítica de imidazolato

## SUMÁRIO

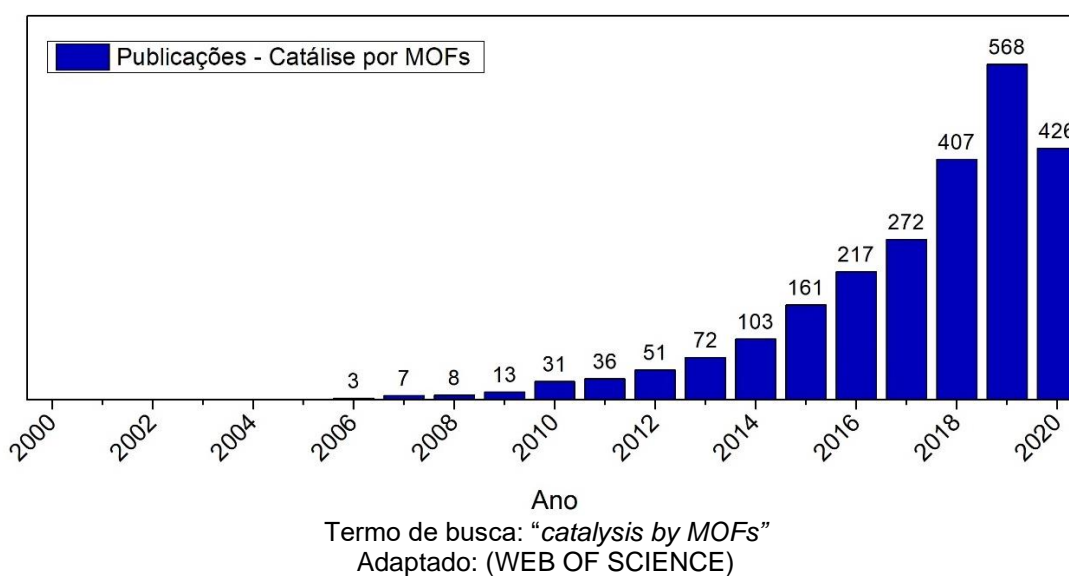
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>2.1</b>	<b>Redes metalorgânicas</b> .....	15
2.1.1	Redes metalorgânicas na história .....	16
2.1.2	MOFs e zeólitas: estruturas cristalinas porosas .....	19
2.1.3	Unidades de construção.....	21
2.1.3.1	<i>Metais</i> .....	22
2.1.3.2	<i>Ligantes orgânicos</i> .....	24
2.1.3.3	<i>Unidades de construção secundárias</i> .....	26
2.1.4	Estruturas e subclasses .....	29
2.1.4.1	<i>Redes metalorgânicas isorreticulares (IRMOFs)</i> .....	30
2.1.4.2	<i>Redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs)</i> .....	32
2.1.5	Métodos de síntese de MOFs .....	39
2.1.5.1	<i>Métodos de síntese da ZIF-8 e ZIF-67</i> .....	42
2.1.6	Áreas de aplicação das MOFs .....	48
2.1.6.1	<i>MOFs aplicadas na catálise heterogênea</i> .....	49
2.1.6.2	<i>ZIF-8 e ZIF-67 na condensação de Knoevenagel</i> .....	53
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	56
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	57
<b>4.1</b>	<b>Síntese das ZIFs</b> .....	57
4.1.1	Síntese em meio aquoso de zinco com trietilamina .....	58
4.1.2	Síntese em meio aquoso de cobalto com trietilamina .....	59
4.1.3	Síntese em meio aquoso de zinco com trietilamina em tempo variável .....	61
4.1.4	Síntese em meio aquoso de zinco e cobalto com trietilamina.....	63
4.1.5	Síntese em meio aquoso de zinco com di-n-propilamina .....	64
4.1.6	Síntese em meio metanólico de zinco com formiato de sódio.....	66
<b>4.2</b>	<b>Caracterização das ZIFs</b> .....	69
4.2.1	Difratometria de raios X (DRX).....	69
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	70
4.2.3	Análise elementar (CHNS) .....	70
4.2.4	Análise termogravimétrica (ATG) .....	71
4.2.5	Espectroscopia de infravermelho no modo ATR .....	71
4.2.6	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	71
4.2.7	Fisissorção de CO <sub>2</sub> .....	72

4.2.8	Espectroscopia de infravermelho no modo DRIFT com $\text{CDCl}_3$ .....	73
4.3	<b>Aplicação das ZIFs na reação de condensação de Knoevenagel</b> .....	74
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	77
5.1	<b>ZIFs de Zn(II) ou Co(II) sintetizadas com trietilamina</b> .....	77
5.1.1	Difratometria de raios X .....	77
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	84
5.1.3	Análise elementar CHNS .....	88
5.1.4	Termogravimetria .....	90
5.1.5	Espectroscopia de infravermelho no modo ATR .....	95
5.1.6	Fisissorção de $\text{N}_2$ .....	97
5.1.7	Fisissorção de $\text{CO}_2$ .....	103
5.1.8	DRIFT com $\text{CDCl}_3$ como molécula sonda .....	106
5.1.9	Estudo cinético da condensação de Knoevenagel .....	110
5.1.10	Estabilidade dos materiais na condensação de Knoevenagel .....	115
5.2	<b>Desenvolvimento e formação da ZIF de Zn(II) com o tempo de síntese</b> 119	
5.3	<b>ZIF misto de Zn(II) e Co(II) sintetizada com trietilamina</b> .....	121
5.4	<b>ZIF de Zn(II) sintetizada com di-n-propilamina</b> .....	127
5.5	<b>ZIF de Zn(II) e sintetizada a 60 °C e com trietilamina</b> .....	129
5.6	<b>ZIF de Zn(II) e sintetizada em metanol e com formiato de sódio</b> .....	131
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	139
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	141
	<b>APÊNDICE A – Compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67</b> .....	157
	<b>APÊNDICE B – Tabelas de síntese</b> .....	158
	<b>APÊNDICE C – Configuração do cromatógrafo a gás e calibração</b> .....	161
	<b>APÊNDICE D – Padrões de difração das estruturas ZIF-L e ZIF-8</b> .....	163
	<b>APÊNDICE E – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio</b> .....	165
	<b>APÊNDICE F – Trietilamina por infravermelho no modo ATR</b> .....	167
	<b>APÊNDICE G – Método t-plot</b> .....	169
	<b>APÊNDICE H – Método de Dubinin-Astakhov</b> .....	178
	<b>APÊNDICE I – Ajuste na cinética de Knoevenagel da ZnCo-6TEA</b> .....	181
	<b>ANEXO A – Modos vibracionais da ZIF-8 e ZIF-67 por FTIR</b> .....	183

## 1 INTRODUÇÃO

As redes metalorgânicas (MOFs) são compostas por ligantes orgânicos e conectores metálicos ordenados em unidades de construção secundárias (UCSs) que se unem em uma estrutura cristalina porosa. Estes materiais são relativamente novos no meio científico, e mais recente ainda é a aplicação destes sólidos na catálise. Ao buscar no sistema *Web of Science* o termo “*catalysis by MOFs*”, verifica-se que o interesse por estes materiais na catálise aumentou exponencialmente nas últimas duas décadas (Figura 1). A queda no ano de 2020 pode ser justificada por artigos ainda não contabilizados na base de dados e uma possível queda de publicações devido a dificuldades enfrentadas na pesquisa em meio a pandemia do COVID-19.

Figura 1 – Publicações de artigos científicos de MOFs na catálise



O formato estrutural singular das MOFs permite aplicações em diversas áreas além da catálise, como: adsorção de gases, biomedicina, sensores ambientais, adsorção de corantes, eletrólise, separação de hidrocarbonetos, etc. [1]. O potencial destes materiais faz com que o interesse não seja apenas acadêmico como também industrial. A empresa multinacional BASF patenteou a MOF “Basolite® C 300” e atualmente a comercializa pela Sigma-Aldrich para uso em adsorção com foco na separação de alcanos e isômeros de parafinas [2]. Estima-se que há cerca de 4.500 patentes registradas com o termo “metal organic framework” até 2021 pela agência *World Intellectual Property Organization* (WIPO) [3].

Um relatório publicado pela *BCC Research* afirma que as MOFs possuíam um valor de mercado de 124 milhões de dólares em 2020. E por se tratar de um grupo emergente de estruturas, possui ainda uma projeção de atingir um valor de mercado de 578 milhões de dólares para 2025 [4]. Apesar do vasto potencial encontrado nas MOFs, atualmente o sólido poroso mais comercializado no mercado global são as zeólitas, atingindo um valor de mercado de 3,8 bilhões de dólares em 2020 pela *Expert Market Research* [5].

Como visto, há um interesse emergente na pesquisa das MOFs, enquanto as zeólitas já possuem uma base de conhecimento consolidada com a *International Zeolite Association* (IZA), além de grande valor de mercado. Tendo em vista o interesse que se tem na versatilidade de MOFs e na estabilidade das zeólitas, justifica-se o estudo das redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs), um subgrupo de MOFs, que apresentam ambas as características. As ZIFs possuem topologia semelhante às zeólitas, o que lhes confere elevada estabilidade térmica quando comparadas a outras MOFs, e apresentam ainda grupos imidazolatos que possuem átomos de nitrogênio que podem atuar como sítios básicos para reações catalíticas [6].

Existem estudos aplicando ZIFs na catálise, porém são poucos os que correlacionam os métodos de síntese utilizados com as propriedades desejadas para estes materiais na aplicação catalítica [7]. Portanto, no presente estudo foi realizada a síntese de ZIFs de Zn(II) e Co(II), de estruturas ZIF-8, ZIF-67 e ZIF-L. Estes materiais foram preparados em meio aquoso com auxílio de agente desprotonador. As ZIFs sintetizadas foram caracterizadas e aplicadas na reação modelo de condensação de Knoevenagel. Verificou-se que o método de síntese escolhido e a proporção de reagentes influenciaram diretamente nas propriedades das ZIFs. Tais propriedades, como: a distribuição de sítios básicos, estrutura ZIF formada e área externa; impactaram diretamente na conversão catalítica. Por tudo exposto, o presente trabalho demonstra que existe um grande potencial no avanço científico a ser realizado no que se refere a integração das ZIFs aplicadas na catálise.

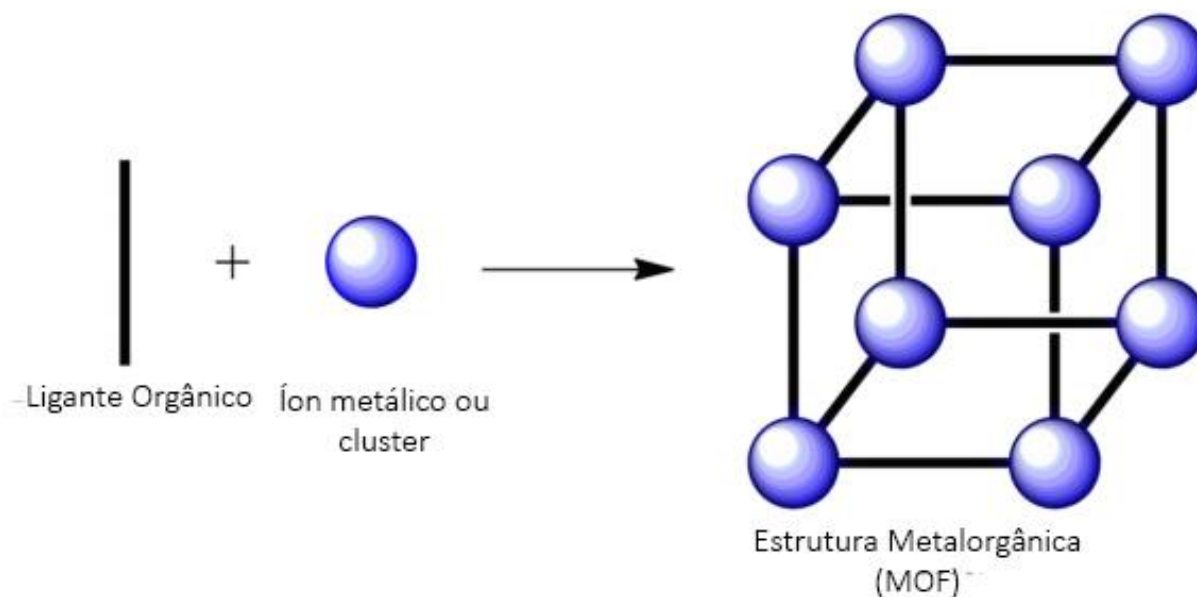
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentadas as redes metalorgânicas (MOFs), sua história, suas características, e como estas estruturas se assemelham ou diferem das zeólitas. Devido ao grande número de estruturas pertencentes às MOFs, elas são classificadas pelas suas unidades de construção. Existem ainda subgrupos pertencentes a esta categoria de materiais, como o das redes metalorgânicas isorreticulares (IRMOFs) e o das redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs), destaca-se que este último subgrupo citado foi o utilizado no presente trabalho. Estas classificações e subgrupos estão também descritos no decorrer deste capítulo. Ao fim deste capítulo, estão apresentados os métodos de síntese destes materiais e suas áreas de aplicações. Ressalta-se ainda, a sua aplicação na catálise heterogênea em reações como a de condensação de Knoevenagel.

### 2.1 Redes metalorgânicas

A partir do século XXI, as redes metalorgânicas (MOFs) se tornaram uma das famílias de sólidos porosos mais estudadas, devido às possibilidades praticamente infinitas de composições e estruturas [8]. Atualmente, mais de 10.000 MOFs são conhecidas e novas estruturas reais e hipotéticas vêm sendo estudadas [9]. Assim como as zeólitas, esses materiais são cristalinos e apresentam porosidade [10]. Porém, diferentemente destes aluminossilicatos, apresentam em sua estrutura uma sequência regular de ligações orgânicas e inorgânicas [11], como representado na Figura 2. Devido a esta estrutura singular, as MOFs acabaram por unir dois campos da química que geralmente atuavam e pensavam separadamente, a química orgânica e a química inorgânica [12].

Figura 2 – Rede metalorgânica simplificada



Adaptado: (ZAFAR; SHARMIN, 2016) [13]

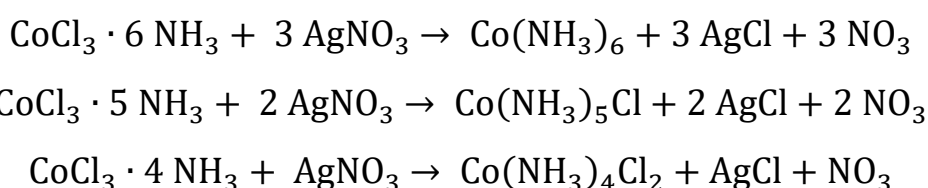
### 2.1.1 Redes metalorgânicas na história

A primeira rede metalorgânica sintetizada foi o pigmento azul da Prússia em 1706 por Heinrich Von Diesbach [12, 14]. Von Diesbach estava trabalhando em seu laboratório em Berlim produzindo pigmento vermelho a partir de uma solução de alumínio, carbonato de potássio e insetos cochonilhas triturados (fonte do ácido carmínico) [15]. No entanto, a reação habitual resultou em um sólido azul devido à contaminação da solução de carbonato de potássio que foi obtida com Johann Konrad Dippel, um alquimista local [14]. A contaminação havia sido com "óleo animal", uma solução considerada milagrosa na época composta por sangue, ossos e miúdos [15]. Desta forma foi sintetizado o ferrocianeto férrico ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) que somente após 273 anos foi identificado como o primeiro polímero de coordenação (PC) e atualmente faz parte também das redes metalorgânicas (MOFs) [16].

Os conceitos fundamentais químicos dos PCs foram desenvolvidos pelo químico suíço Alfred Werner e resultaram no prêmio Nobel de química em 1913. Ele foi o primeiro a demonstrar que a estereoquímica (área da química que estuda o arranjo espacial dos átomos em moléculas) não é um fenômeno limitado a compostos carbônicos [17, 18]. Antes disso, em 1857, Friedrich August Kekulé havia proposto um modelo que assumia que todo elemento tinha apenas uma valência possível e, portanto, apenas um número de coordenação [12, 19]. Essa denotação representava

a composição química correta, porém não descrevia a estrutura molecular verdadeira [12, 20]. Werner demonstrou que a teoria de Kekulé estava errada ao adicionar ácido hidrocloreto a uma solução de  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  e verificar que não houve a liberação de todas as seis moléculas amônia do complexo [12]. Sendo assim, Werner deduziu que a amônia não liberada estava fortemente ligada ao átomo central de cobalto. Após isso, ele conduziu uma série de experimentos com compostos  $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n = 1-6$ ) adicionando nitrato de prata e formando diferentes quantidades de cloreto de prata como subproduto (Figura 3) [12, 21].

Figura 3 – Série de reações de complexos  $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$  e  $\text{AgNO}_3$



Adaptado: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

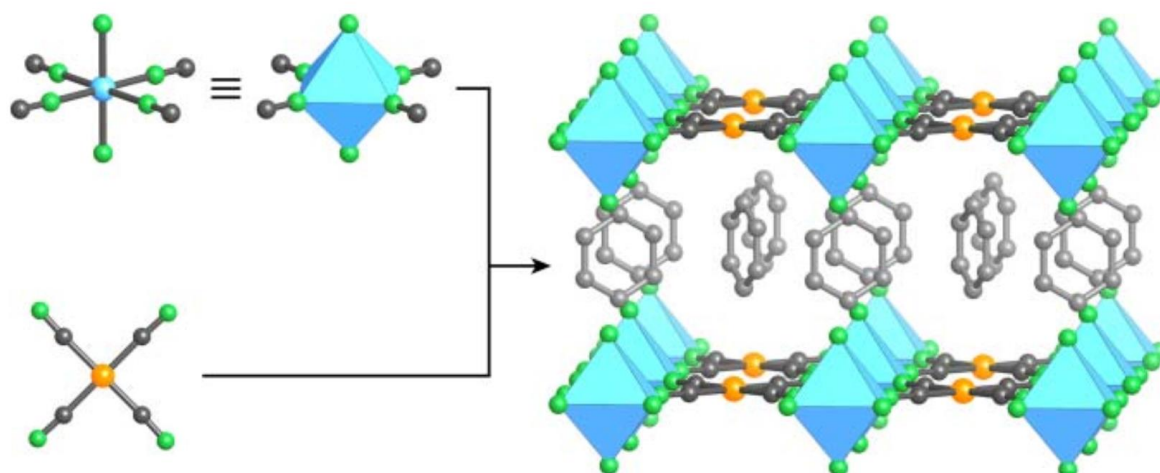
Experimentos de condutividade nestas soluções apresentaram uma correlação direta da condutividade com o número de íons cloreto livres [12]. Por exemplo, o complexo  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  possui valência primária de 3 que é satisfeita pelos íons cloreto, enquanto a valência secundária de 6 é satisfeita pelas moléculas  $\text{NH}_3$ , como apresentado na Tabela 1 [21].

Tabela 1 – Complexos de Co(III), cloreto e amônia

Complexo	Cor	Número de íons cloreto	Fórmula química
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Laranja	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Roxo	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	1	Trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta	1	Cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

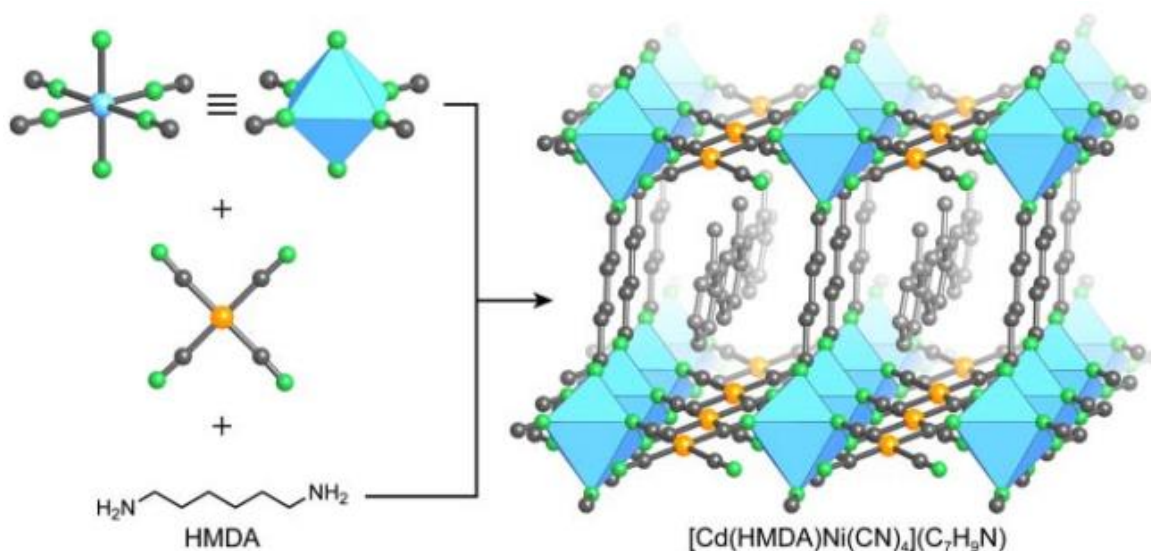
Adaptado: (TYAGI, 2009) [21]

O trabalho de Werner inspirou outros estudos na química de coordenação, como o de Hofmann e Küspert que em 1897 obtiveram a rede de coordenação com fórmula química  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  [12, 22]. Na Figura 4 pode-se verificar que a estrutura deste composto é bidimensional, ligada por grupos CN e com benzenos encapsulados nos canais. No entanto, este complexo, denominado de complexo de Hofmann, perdia estabilidade ao ter o benzeno removido dos canais [8].

Figura 4 – Representação da estrutura clatrato de Hofmann  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ 

A representação dos átomos é dada por: Ni em amarelo e azul, C em cinza, N em verde e benzenos em cinza claro. Os átomos de hidrogênio foram omitidos.  
 Fonte: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

Pesquisadores, inspirados nesta nova estrutura desenvolvida, sintetizaram novos compostos do tipo Hofmann. Estudos adicionando ligantes orgânicos facilitaram o ajuste da distância entre as camadas e modificaram fortemente as propriedades destes materiais. Na Figura 5 é representada a estrutura tridimensional  $\text{Cd}(\text{HMDA})\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})$  obtida a partir adição de 1,6-hexanodiamina (HMDA) à síntese do clatrato de Hofmann [12].

Figura 5 – Representação da estrutura  $\text{Cd}(\text{HMDA})\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})$ 

A representação dos átomos é dada por: Ni em amarelo e azul, C em cinza, N em verde e benzenos em cinza claro. Os átomos de hidrogênio foram omitidos.  
 Fonte: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

Deste então, diversos compostos desta categoria foram sintetizados e caracterizados cristalograficamente. Estes novos compostos, formados por ligantes orgânicos e inorgânicos, foram nomeados de redes metalorgânicas (MOFs) por Yaghi e colaboradores em 1995 [23]. Porém, apenas em 1999, foi sintetizada a MOF-5, que não apresentava apenas ligantes orgânicos e inorgânicos ordenados, como também estabilidade química [24]. Esta estabilidade se deve à forte ligação entre o metal e o ligante orgânico e, juntamente com a cristalinidade e porosidade, é considerado um fator fundamental para uma estrutura ser considerada uma rede metalorgânica [12, 25]. As MOFs, assim como zeólitas, possuem diversas estruturas já conhecidas e que vêm sendo descobertas.

### 2.1.2 MOFs e zeólitas: estruturas cristalinas porosas

As zeólitas, conhecidas muito tempo antes das redes metalorgânicas, são materiais puramente inorgânicos. Esta característica as torna apropriadas para diversas aplicações como em reações catalíticas a condições extremas de pressão e temperatura [26]. A porosidade destes aluminossilicatos auxiliam em diversas reações catalíticas, onde a uniformidade dos poros e dos canais possibilitam a aplicação em reações de seletividade de forma [27]. Devido a estas características, as zeólitas estão entre as classes mais importantes de catalisadores comerciais [28, 29].

As redes metalorgânicas apresentam algumas características semelhantes às zeólitas, como poros e canais uniformes [30]. O diâmetro de poros das zeólitas caracteristicamente está entre 0,3 a 1 nm, valores estes dentro da faixa micrométrica. Por outro lado, o grupo das MOFs, apresenta estruturas que possuem ultramicroporos até estruturas com poros de até 9,5 nm, intervalo este que abrange a faixa entre as zeólitas microporosas e as sílicas mesoporosas [31]. Contudo, as MOFs diferem das estruturas zeolíticas em alguns aspectos importantes. Devido à presença de compostos orgânicos, as MOFs podem ser sintetizadas em uma variedade química muito maior [32]. A presença de compostos orgânicos faz com que a maioria destas estruturas não apresentem estabilidade acima de 300 °C (temperatura distante ainda da estabilidade encontrada em zeólitas) [33, 34]. Uma exceção de MOF que possui elevada estabilidade térmica é a estrutura  $\text{Li}_2(2,6\text{-NDC})$  que pode suportar até 610 °C em atmosfera inerte [35]. Em geral, as MOFs não competem com as zeólitas em reações que requeiram condições de alta temperatura e/ou pressão. Sendo assim,

estas redes metalorgânicas são mais adequadas para reações em condições amenas, como reações de alto valor agregado na química fina [30, 36]. A Tabela 2, apresenta as principais características relevantes para a catálise de MOFs e zeólitas.

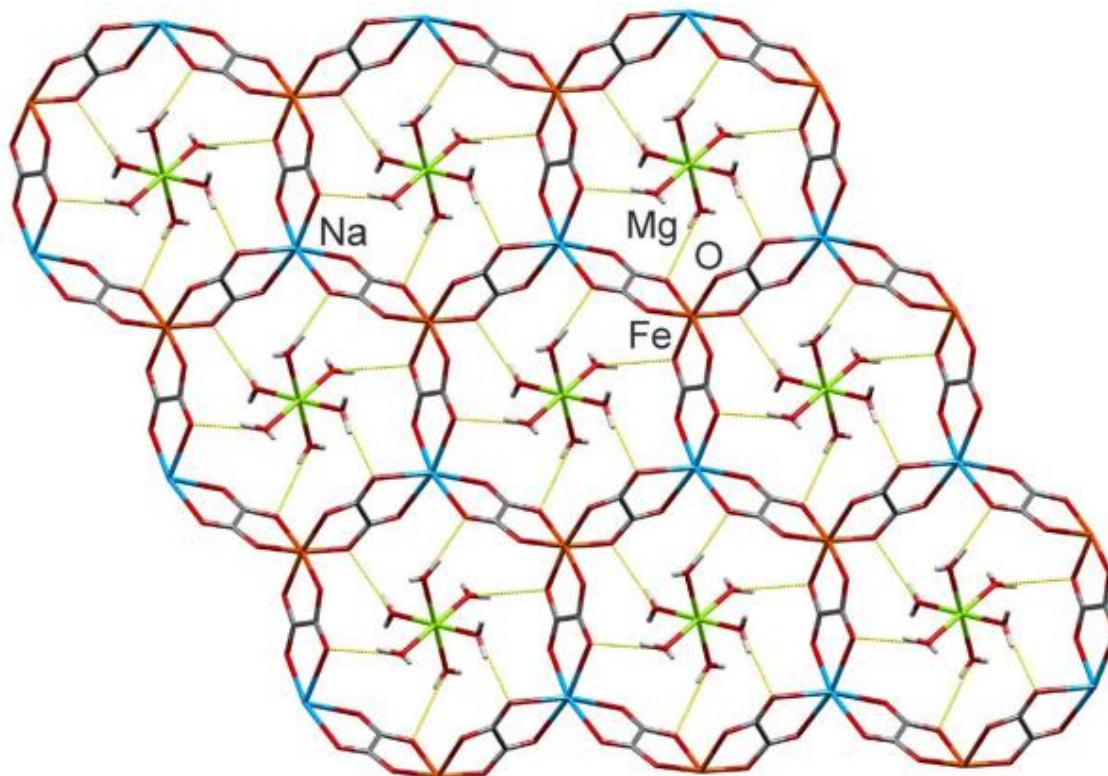
Tabela 2 – Propriedades relevantes de zeólitas e MOFs para a catálise

Propriedades	Zeólitas	MOFs
Volume de poros	0,1 – 0,5 cm <sup>3</sup> /g	Diversas estruturas com volumes superiores a 1 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidade química	Estável para solventes, ácidos e agentes oxidantes e redutores	Escolha limitada de solventes e podem ser instáveis a ácidos e/ou bases
Estabilidade térmica	Maioria é estável acima de 450 °C	Maioria não é estável acima de 300 °C
Basicidade	Decorrente dos oxigênios da estrutura	Introduzida por modificações pós-síntese ou grupos funcionais presentes nos ligantes
Acidez de Lewis	Sítios devido a íons metálicos na estrutura ou posições de troca	Posições de coordenação
Acidez de Brønsted	Dependente da proporção de Al na rede e presente nas ligações Si-O(H)-Al	Introduzida por modificações pós-síntese ou grupos funcionais presentes nos ligantes

Adaptado: (DHAKSHINAMOORTHY et al., 2011) [37]

Além das similaridades já citadas entre as MOFs e as zeólitas, recentemente novos aspectos em comum vêm sendo encontrados. Sabe-se há mais de 250 anos que as zeólitas estão presentes na natureza como minerais aluminossilicatos, no entanto apenas no ano de 2016 surgiram evidências de que as MOFs também estão presentes na natureza na forma de minerais [26, 38]. O estudo em questão demonstrou que os minerais stepanovita e zhemchuzhnikovita possuem estrutura MOF do tipo metal oxalato, apesar de não apresentarem porosidade permanente devido à presença de cátions Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> nos poros (Figura 6) [38].

Figura 6 – Representação de uma camada da rede metalorgânica stepanovita



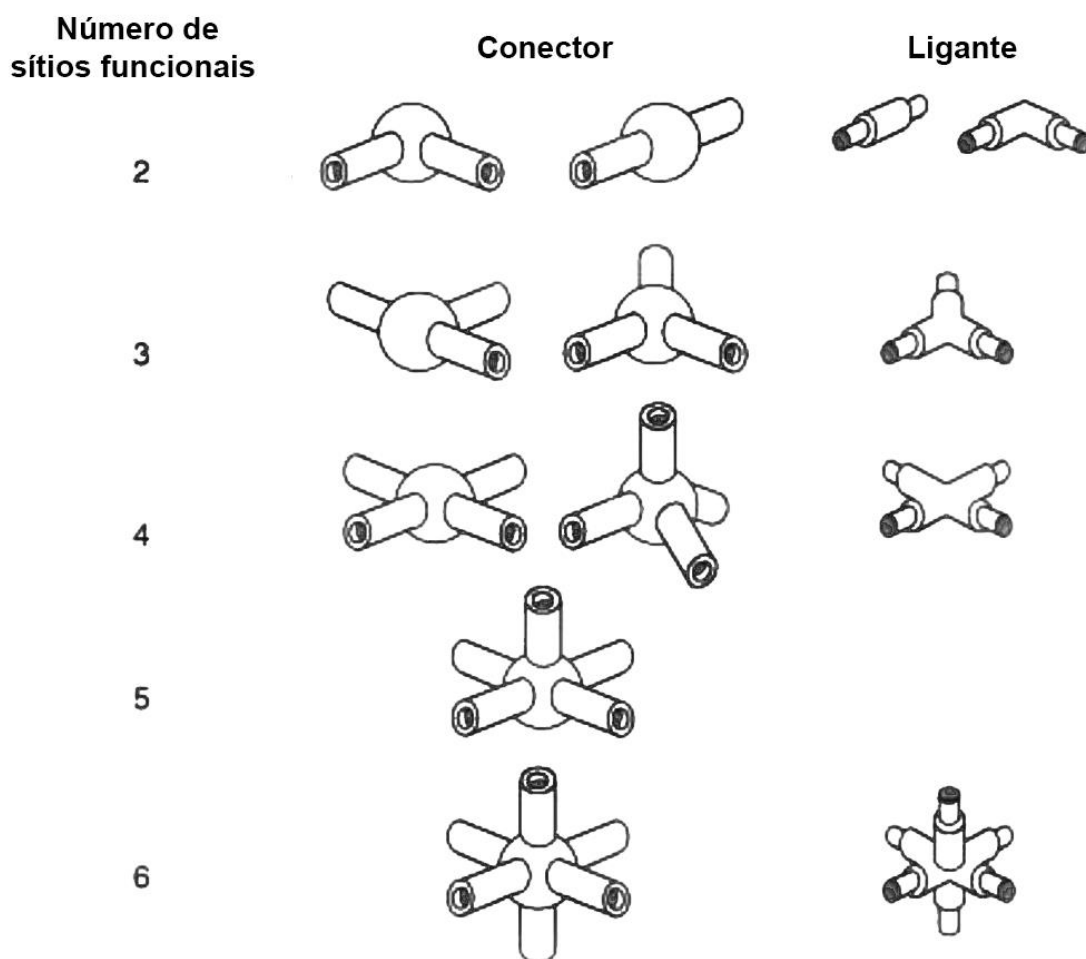
As ligações de hidrogênio entre a estrutura  $[\text{NaFe}(\text{ox})_3]^{2-}$  e o cátion compensador  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  foram representadas com linhas amarelas  
 Fonte: (HUSKIĆ et al., 2016) [38]

### 2.1.3 Unidades de construção

Com o aumento exponencial de redes metalorgânicas reportadas na literatura, fez-se necessário o uso de princípios de topologia para simplificar e sistematizar as estruturas descobertas [12]. Como parte da estrutura das MOFs é inorgânica e parte orgânica, as unidades de construção foram divididas em metais (ou cluster metálicos) e ligantes orgânicos, respectivamente. Tanto as unidades orgânicas quanto as inorgânicas formam blocos de construção secundários que compõem a rede metalorgânica [39, 40].

Os conectores metálicos e os ligantes orgânicos podem ser caracterizados pelo número de coordenação e pela geometria de coordenação, como apresentado na Figura 7. As geometrias podem variar de acordo com o metal e seu estado de oxidação, dentre elas estão as geometrias: linear, forma T, forma Y, tetraédrica, quadrado planar, pirâmide quadrada, trigonal bipiramidal, octaédrica, prismática trigonal, pentagonal bipiramidal e as formas distorcidas correspondentes [41].

Figura 7 – Geometrias de conectores metálicos e ligantes orgânicos em MOFs



Adaptado: (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004) [41]

### 2.1.3.1 Metais

As redes metalorgânicas possuem em sua estrutura cátions ou clusters metálicos, como previamente mencionado. Dentre os metais utilizados para síntese destas estruturas estão metais de transição, alcalinos, alcalinos terrosos, lantanídeos e semimetais (Figura 8) [12, 40]. Os metais geralmente estão presentes apenas na forma de conectores inorgânicos em unidades de construção secundárias (UCS) de MOFs. Porém, eles podem estar presentes de outras formas em ligantes orgânicos ou até mesmo podem ser incorporados à estrutura a partir de metalação<sup>1</sup> [12].

<sup>1</sup> A metalação em MOFs é comumente realizada pós-síntese a partir de adição metálica em grupos coordenados, troca iônica com outras cargas presentes na rede ou ainda a partir da encapsulação de moléculas nos poros [226]

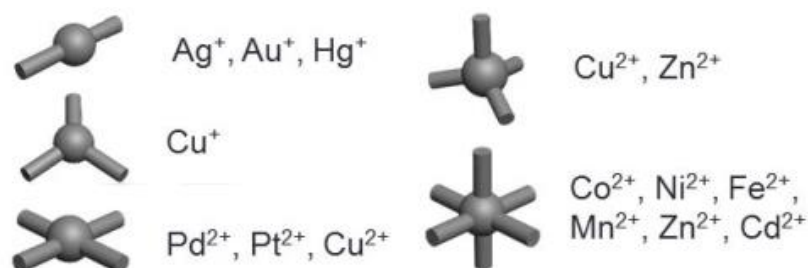
Figura 8 – Tabela periódica apresentando metais já incorporados em MOFs

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ho		

Em azul: metais utilizados em unidades de construção secundárias ou parte de ligante orgânico  
 Em laranja: metais incorporados a partir de metalação  
 Fonte: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

Além dos diferentes metais que podem ser incorporados, outro fator importante é o seu estado de oxidação. A geometria espacial pode variar de acordo com o metal e o número de oxidação, o que possibilita diferentes arranjos moleculares em MOFs (Figura 9).

Figura 9 – Cátions metálicos como conectores e sua geometria de coordenação



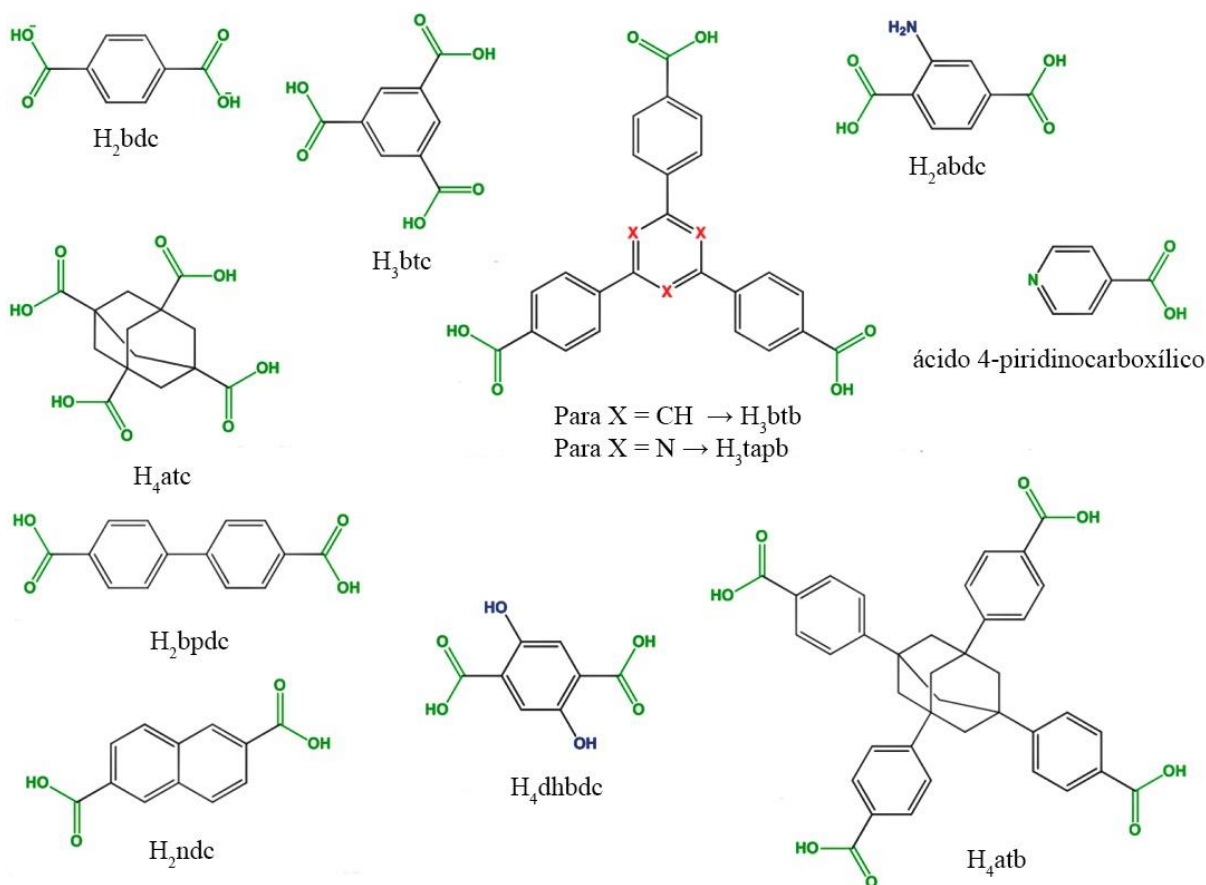
Adaptado: (MARTINS; RONCONI, 2017) [40]

### 2.1.3.2 Ligantes orgânicos

Além da influência dos metais na estrutura, os ligantes orgânicos também desempenham um papel importante nas MOFs. É preferível sistemas rígidos a flexíveis quando tratamos de redes metalorgânicas, desta forma os ligantes orgânicos devem ser escolhidos a fim de se formar MOFs porosos, cristalinos e estáveis [42]. As unidades orgânicas tipicamente utilizadas na síntese de MOFs consistem em: carboxilatos, ânions nitrogenados (como exemplo a piridina e o imidazol), fosfonatos, sulfonatos ou compostos heterocíclicos [13].

Carboxilatos multidentados são muito utilizados como ligantes orgânicos devido a sua natureza 3D e por favorecem a formação da ligação M-O-C (metal-oxigênio-carbono) [39, 43]. Alguns ligantes orgânicos carboxílicos usuais em MOFs estão apresentados na Figura 10 e suas abreviaturas, nomenclaturas e números CAS estão na Tabela 3.

Figura 10 – Ligantes orgânicos carboxílicos utilizados na síntese de MOFs



Adaptado: (ZAFAR; SHARMIN, 2016) [13]

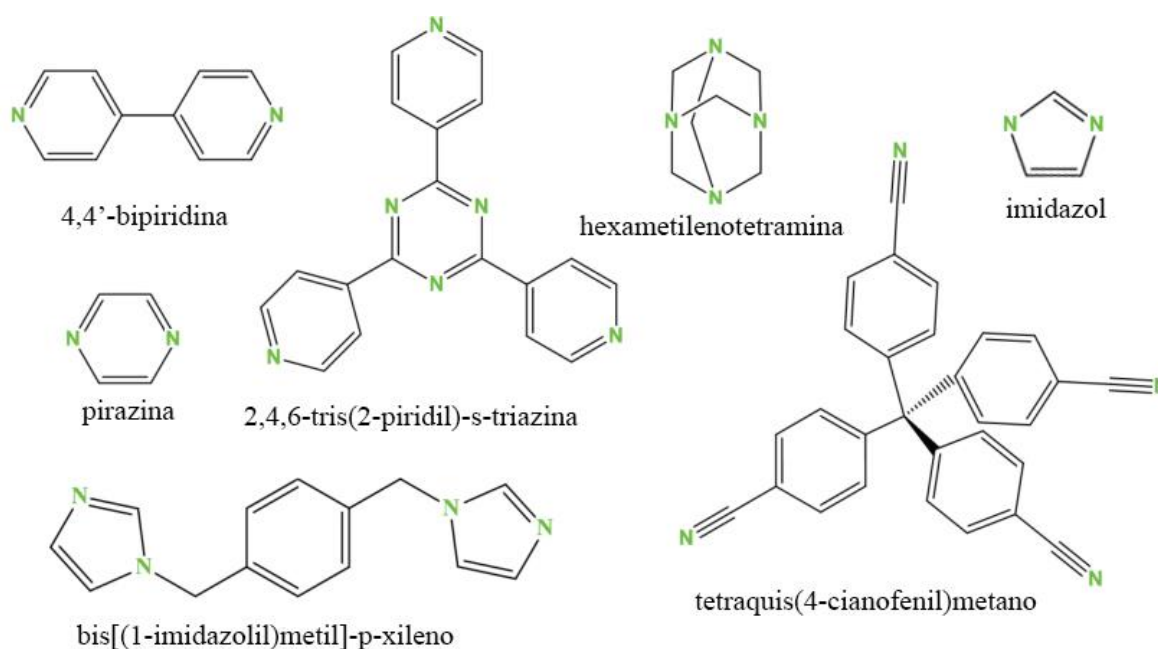
Tabela 3 – Nomenclatura e número CAS de ligantes orgânicos carboxílicos usuais em MOFs

Abreviatura	Carboxilatos orgânicos	CAS
H <sub>2</sub> abdc	ácido 2-amino-tereftálico	10312-55-7
H <sub>2</sub> bpdc	ácido-bifenil-4,4' dicarboxílico	787-70-2
H <sub>2</sub> bdc	ácido 1,4-benzenodicarboxílico	100-21-0
H <sub>2</sub> ndc	ácido 2,6-naftalenodicarboxílico	1141-38-4
H <sub>3</sub> btb	ácido 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzóico	50446-44-1
H <sub>3</sub> btc	ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico	554-95-0
H <sub>3</sub> tapb	ácido 4,4',4''-(s-triazino-2,4,6-triil)tribenzóico	61414-16-2
H <sub>4</sub> atb	ácido 4,4',4'',4'''-(adamantano-1,3,5,7-tetrail) tetrabenzóico	-
H <sub>4</sub> atc	ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico	100884-80-8
H <sub>4</sub> dhbdc	ácido 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxílico	610-92-4

Fonte própria

Ligantes orgânicos do tipo amina também estão presentes como ligantes orgânicos em MOFs e podem atuar como sítios ativos para reações na catálise básica (como a reação de condensação de Knoevenagel) além de apresentarem elevada afinidade com gases ácidos [44, 45]. Alguns exemplos de ligantes orgânicos nitrogenados estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Ligantes orgânicos nitrogenados utilizados na síntese de MOFs

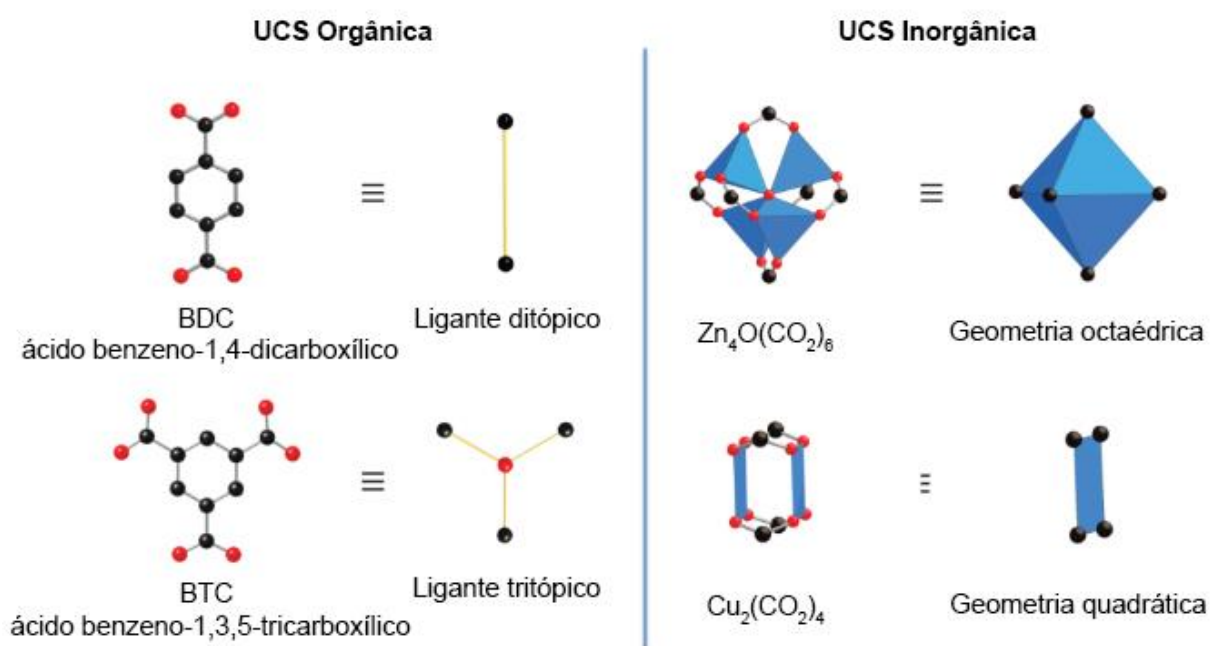


Adaptado: (ZAFAR; SHARMIN, 2016) [13]

### 2.1.3.3 Unidades de construção secundárias

O termo unidade de construção secundária (UCS) foi originalmente utilizado para classificar a extensa química estrutural de zeólitas ao desconstruí-las em subunidades [46]. Essa subdivisão permite descrever estruturas complexas a partir da repetição de arranjos de átomos e unidades de construção [12]. Partindo do mesmo princípio, as unidades de construção secundárias podem ser subdivididas em dois grupos principais em MOFs: UCS inorgânica e UCS orgânica (Figura 12) [47, 48]. Em contraste com conectores metálicos simples, as UCSs inorgânicas possuem grande diversidade nas ligações e geometrias possíveis. Dessa forma, as UCSs inorgânicas possibilitam a formação de um grande número de MOFs

Figura 12 – Unidades de construção secundárias presentes em MOFs











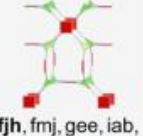

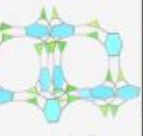



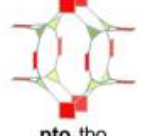

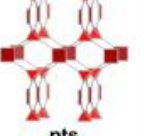
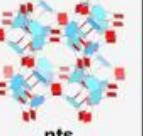
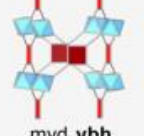


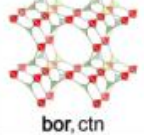


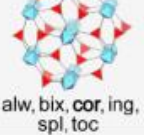

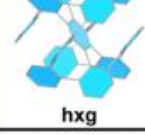
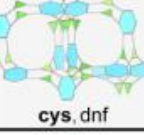

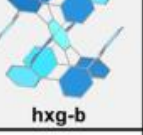

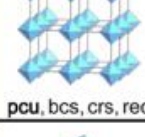
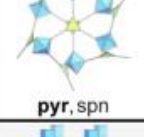
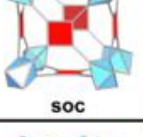
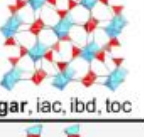
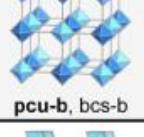

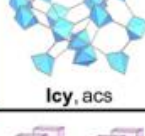

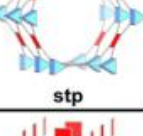
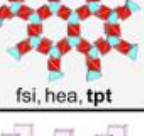
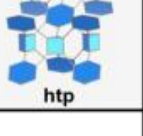
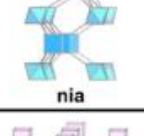

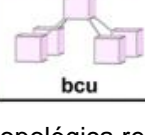
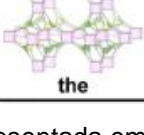
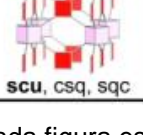
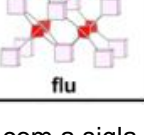
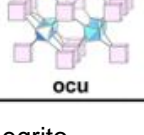
A representação dos átomos é dada por: C em preto, O em vermelho, Zn por poliedros azuis e Cu por quadrados azuis. Os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Adaptado: (ALSHAMMARI; JIANG; CORDOVA, 2016) [48]

É possível pré-determinar as topologias destas MOFs formadas na união de diferentes UCSs (orgânicas e inorgânicas) utilizando conhecimento de química reticular, como apresentado nos Quadro 1 e Quadro 2 [49]. Os quadros apresentam a geometria e número de coordenação da UCS orgânica (UCS1) e da UCS inorgânica

(UCS2), juntamente com a representação e nomenclatura de três letras<sup>2</sup> das redes formadas a partir da união destas subunidades.

Quadro 1 – Topologias de MOFs possíveis a partir de química reticular

UCS 1 \ UCS 2	— 2-c	 3-c	 4-c	 4-c	 6-c	 6-c
 3-c	 <b>srs</b>	 <b>bwt, pyo, srs-b, lhs-b</b>	 <b>fjh, fmj, gee, iab, yac, yao</b>	 <b>asn, ept, ofp</b>	 <b>cys, dnf*</b>	 <b>anh, ant, apo, brk, cep*, cml, czz, eea, qom, rti, tsx, zzz</b>
 4-c	 <b>nbo, lvt, rhr</b>	 <b>pto, tbo</b>	 <b>cev, cdl, cdm, cdm, cds, cdz, mot, muo, qdl, qzd, ssd, sse, ssf, sst</b>	 <b>pts</b>	 <b>nts</b>	 <b>myd, ybh</b>
 4-c	 <b>dia, lcs, qtz, sod</b>	 <b>bor, ctn</b>	 <b>fgl, mog, pds, pth, pti, ptr, ptt</b>	 <b>bni, byl, cag, cbt, coe, crb, fel, icm, kea, lon, pcl, qtz-b, sca, tpd, ucn</b>	—	 <b>alw, bix, cor, ing, spl, toc</b>
 6-c	 <b>hxg</b>	 <b>cys, dnf</b>	 <b>she</b>	—	 <b>hxg-b</b>	—
 6-c	 <b>pcu, bcs, crs, reo</b>	 <b>pyr, spn</b>	 <b>soc</b>	 <b>gar, iac, ibd, toc</b>	—	 <b>pcu-b, bcs-b</b>
 6-c	 <b>lcy, acs</b>	 <b>ceq, dag, fmz, hwx, moo, sab, sit, ydq</b>	 <b>stp</b>	 <b>fsi, hea, tpt</b>	 <b>htp</b>	 <b>nia</b>
 8-c	 <b>bcu</b>	 <b>the</b>	 <b>scu, csq, sqc</b>	 <b>flu</b>	—	 <b>ocu</b>







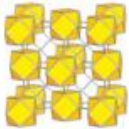
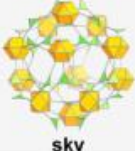
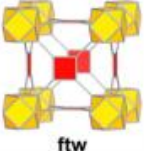


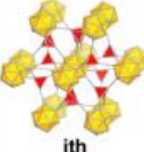
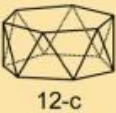
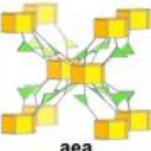
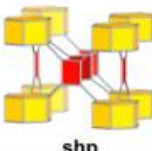

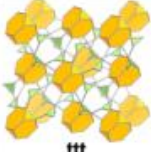
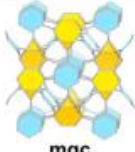


A rede topológica representada em cada figura está com a sigla destacada em negrito.

Onde: UCS 1 = ligante orgânico e UCS 2 = ligante inorgânico

Adaptado: (KALMUTZKI; HANIKEL; YAGHI, 2018) [50]

<sup>2</sup> A nomenclatura de topologias de rede utiliza três letras em negrito e estão compiladas na base de dados na RCSR (*Reticular Chemistry Structure Resource*). A escolha das siglas pode ser decorrente de nomes de minerais encontrados na natureza que possuam a mesma topologia (e.g. diamante, **dia**) ou podem ser arbitrários [12].

Quadro 2 – Topologias de MOFs possíveis a partir de química reticular

UCS 1 \ UCS 2	— 2-c	 3-c	 4-c	 4-c	 6-c	 6-c
 12-c	 <b>fcu</b>	 <b>sky</b>	 <b>ftw</b>	 <b>edc</b>	-	-
 12-c	-	-	-	 <b>ith</b>	-	-
 12-c	-	 <b>aea</b>	 <b>shp</b>	-	-	-
 12-c	-	 <b>ttt</b>	-	-	 <b>mgc</b>	-
 24-c	-	-	-	 <b>twf</b>	-	-

A rede topológica representada em cada figura está com a sigla destacada em negrito.

Onde: UCS 1 = ligante orgânico e UCS 2 = ligante inorgânico

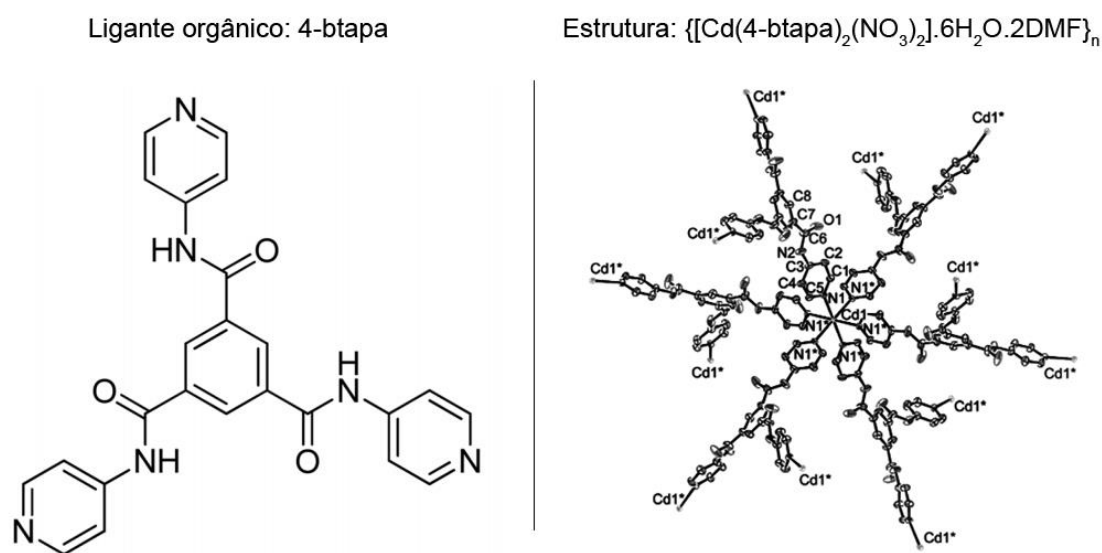
Adaptado: (KALMUTZKI; HANIKEL; YAGHI, 2018) [50]

Apesar do auxílio da previsão de estruturas a partir da química reticular, estudos demonstram que as geometrias das UCSs nem sempre são tão simples de se determinar. A geometria das UCSs não são influenciadas apenas pelo ligante e pelo tipo de metal utilizado, ela depende também da distância entre o metal e o ligante, do solvente utilizado e do ânion que está balanceando o cátion metálico [51].

### 2.1.4 Estruturas e subclasses

A estrutura de uma MOF é influenciada por diversos fatores, como as características do ligante (ângulo de ligação, comprimento e volume do ligante, quiralidade, etc.) e a tendência dos íons metálicos assumirem determinada geometria [1]. Apesar das diversas estruturas já descobertas e que vêm sendo estudadas, ainda não existe qualquer consenso quanto a nomenclatura e terminologia utilizadas para classificar estes materiais [52, 53]. Na falta de nomenclatura apropriada, a recomendação da IUPAC é utilizar siglas e símbolos utilizados na química reticular (*Reticular Chemistry Structural Resource* - RCSR) que representem a topologia da MOF [53]. Diversas estruturas complexas podem ser descritas desta forma, como exemplo a estrutura  $\{[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$  onde a sigla 4-btapa corresponde a *1,3,5-benzene tricarboxylic acid tris[N-(4-pyridyl)amide]* (Figura 13) [54]. Esta MOF foi testada para a reação de condensação de Knoevenagel e obteve 100% de conversão após 12 h de reação utilizando como reagentes benzaldeído e malonitrila com 4 %mol de catalisador em temperatura e pressão ambientes.

Figura 13 – Representação da MOF  $\{[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$



Os centros Cd(II) estão coordenados octaedricamente a átomos de N e seis ligantes 4-btapa.

As moléculas de H<sub>2</sub>O e átomos de hidrogênio foram omitidos.  
Adaptado: (HASEGAWA et al., 2007; ZHU et al., 2017) [45, 54]

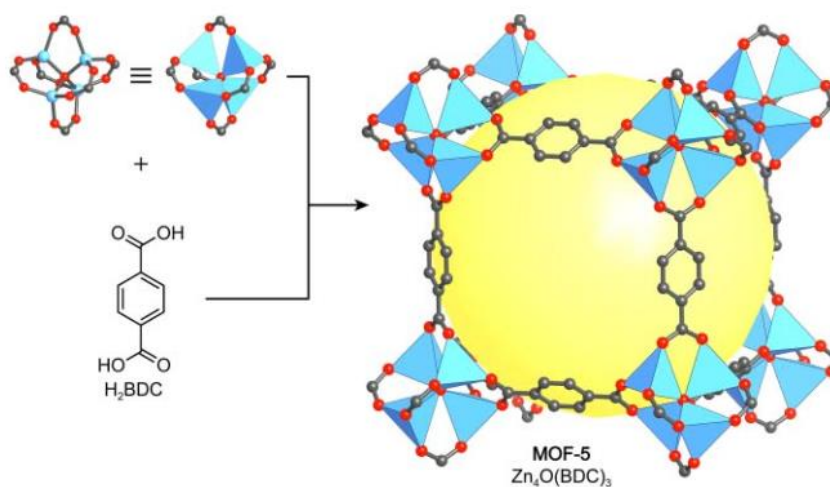
Além da descrição a partir da química reticular, a IUPAC está de acordo com a prática habitual de dar nomes a estruturas novas importantes utilizando o nome do local de origem da descoberta prosseguido pela numeração [53]. Como exemplo de MOFs com esse tipo de nomenclatura, tem-se a estrutura HKUST-1 obtida na Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong e que possui elevada capacidade de armazenagem de hidrogênio, 0,47 % (m/m) de H<sub>2</sub> a 303 K e 35 bar [55].

Outra forma usual de nomear as estruturas MOFs consta no uso de acrônimos que determinam uma característica similar a todas as estruturas do grupo seguido pelo número da síntese. Neste grupo estão incluídos as IRMOFs (Redes metalorgânicas isorreticulares) e as ZIFs (Redes zeolíticas de imidazolato) que estão descritas na sequência [56, 57].

#### 2.1.4.1 Redes metalorgânicas isorreticulares (IRMOFs)

O estudo de IRMOFs surgiu com o intuito de aumentar a quantidade de estruturas MOFs conhecidas, para isso, manteve-se a topologia da estrutura (apresentadas no Quadro 1 e Quadro 2), porém modificou-se outras propriedades utilizando UCS orgânica de mesma geometria [56]. Yaghi e colaboradores foram os precursores no estudo desses materiais, utilizando como base a MOF-5 que possui clusters Zn-O-C ligados de forma octaédrica a anéis benzênicos formando uma estrutura cúbica simples (Figura 14) [12].

Figura 14 – Estrutura cristalina da MOF-5: UCSs Zn<sub>4</sub>O(-COO)<sub>6</sub> e ligantes BDC



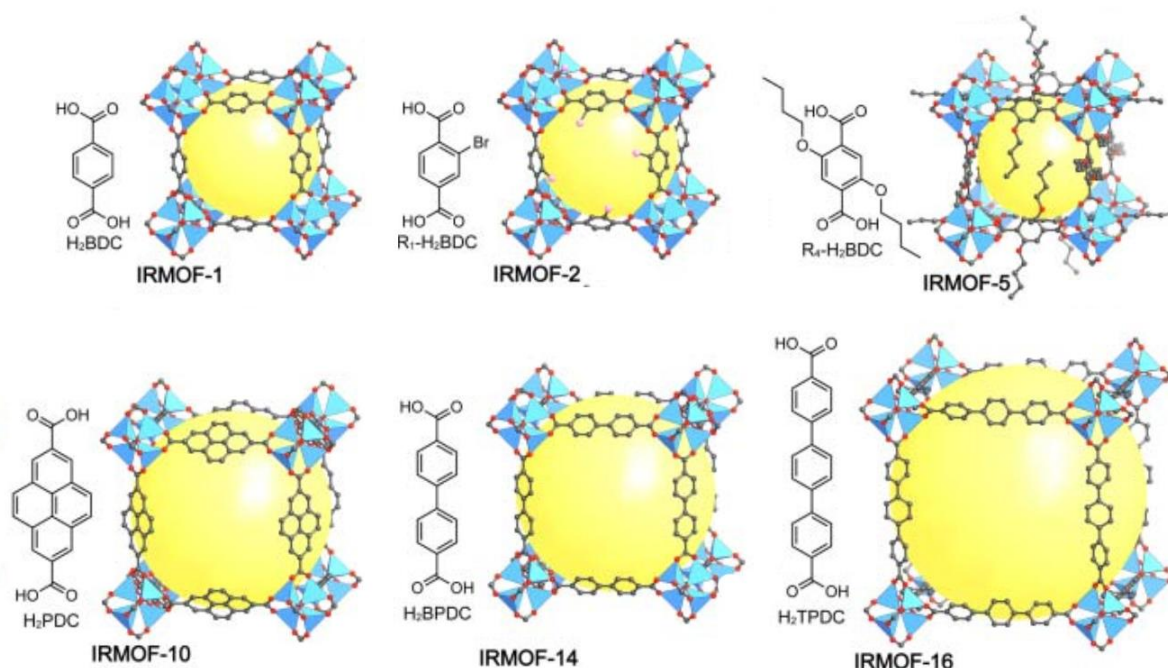
A esfera amarela representa a cavidade e os átomos são representados por: Zn em azul, C em cinza, O em vermelho (os átomos de hidrogênio foram omitidos).

BDC = ácido benzeno-1,4-dicarboxílico

Adaptado: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

Os ligantes utilizados para a síntese seguiram princípios da química reticular e continham os seguintes grupos: -Br, -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. O tamanho do poro da estrutura expandiu devido as moléculas longas, como o bifênolo, o tetrahidropireno, o pireno e o terfenilo [56]. No total foram obtidas 16 novas estruturas que mantiveram a topologia, porém diferiam no tamanho de poro. Seis destas estruturas e seus ligantes orgânicos correspondentes estão apresentados na Figura 15 [12, 56].

Figura 15 – Série de IRMOFs sintetizadas por Yaghi e colaboradores



As esferas amarelas representam a maior esfera que pode ser inserida no poro. A representação dos átomos é dada por: Zn em azul, C em cinza, O em vermelho.

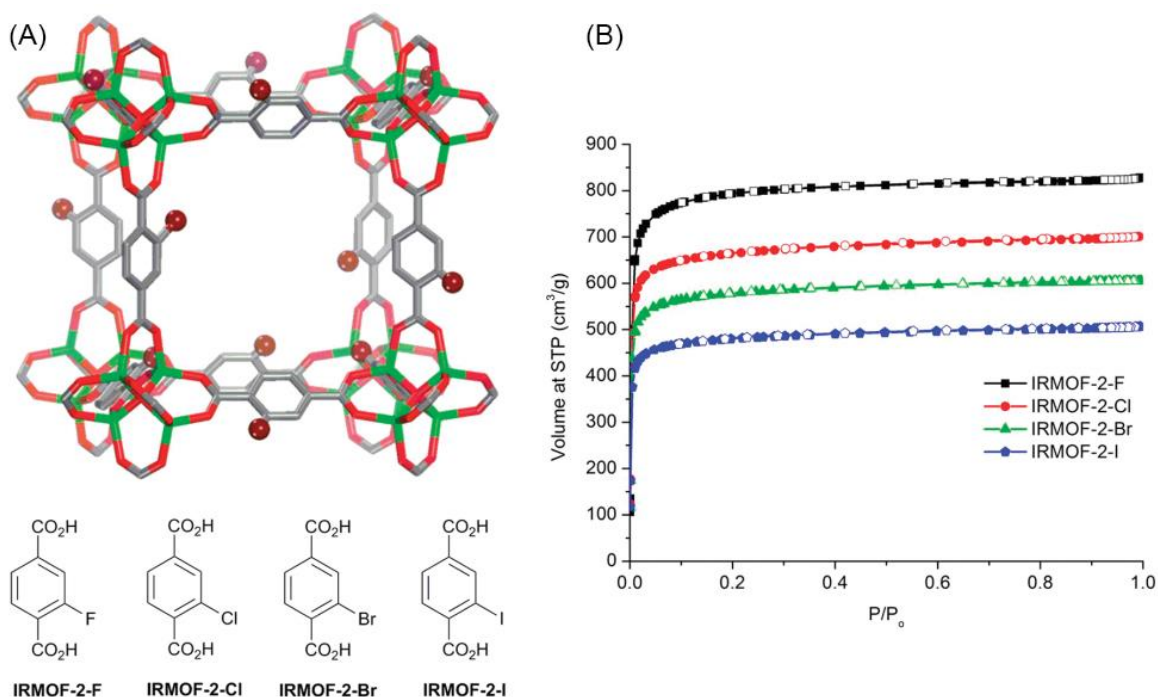
Os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Adaptado: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

As estruturas IRMOF-9, IRMOF-11, IRMOF-13 e IRMOF-15, não representadas na Figura 15, formaram estruturas concatenadas (interligadas) que não obtiveram o mesmo padrão de aumento de porosidade com o crescimento do ligante orgânico. De forma geral, o padrão obtido foi de que o aumento do comprimento do ligante orgânico resultou em um aumento do diâmetro de poro da estrutura. Por exemplo, o diâmetro de poro encontrado para a IRMOF-1 (MOF-5) foi de 1,85 nm enquanto o diâmetro de poro da IRMOF-16 foi de 2,88 nm, resultando em mais de 1 nm de diferença entre uma estrutura e outra [56].

A modificação do diâmetro de poro pode alterar as propriedades físico-químicas destes materiais, porém existem outros fatores que afetam estas propriedades. Posteriormente, foram realizados estudos variando os grupos funcionais. Allendorf e colaboradores variaram o halogênio na posição orto do anel ligante para a IRMOF-2. Foram empregados ligantes orgânicos derivados do H<sub>2</sub>bdc na síntese e as redes IRMOF-2-F, IRMOF-2-Cl, IRMOF-2-Br e IRMOF-2-I foram obtidas. A partir das isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> pode-se verificar que a IRMOF-2-F obteve a maior capacidade de adsorção, cerca de 75% maior que a IRMOF-2-I. A estrutura, as variantes e os resultados de fisissorção estão apresentados na Figura 16 [58].

Figura 16 – Estrutura IRMOF-2, suas variantes -F, -Cl e -I e isotermas de N<sub>2</sub>



Em: (A) Representação da estrutura IRMOF-2 e suas variantes halogenadas no ligante bdc<sub>2</sub>;

(B) Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>

Adaptado: (MEEK et al., 2011) [58]

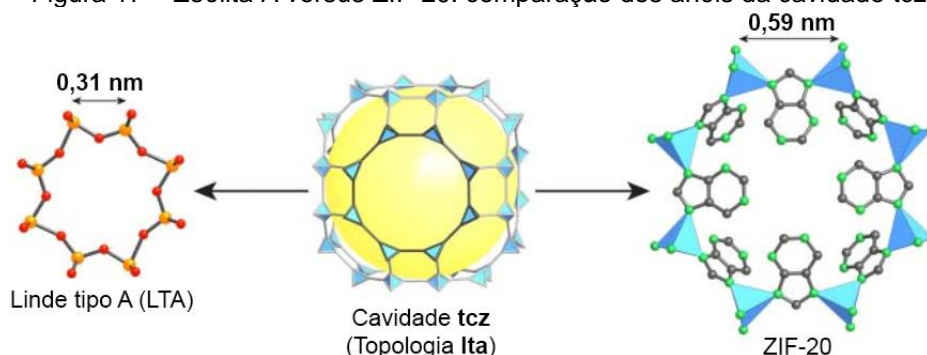
#### 2.1.4.2 Redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs)

As zeólitas são compostas por unidades tetraédricas Si(Al)O<sub>4</sub> conectadas entre si por ligações covalentes a átomos de oxigênio resultando em cerca de 250 tipos de estruturas possíveis catalogadas até 2020 [59, 60]. De acordo com o último relatório da EMR (empresa de consultoria e pesquisa de mercado), o mercado global das zeólitas atingiu o valor de 3,8 bilhões de dólares em 2020 [5]. Porém, um desafio

de longa data no segmento de zeólitas é incorporar íons metálicos e unidades orgânicas nos poros ou como parte integral da estrutura zeolítica. A incorporação de metais e unidades orgânicas é desejável para aplicações catalíticas, pois as propriedades estéricas e eletrônicas dos sítios metálicos de transição teriam os efeitos aprimorados por ligantes orgânicos. Zeólitas que combinassem estas características não haviam sido obtidas com sucesso até o surgimento das ZIFs [61]. Este novo subgrupo de MOFs foi desenvolvido com o objetivo de englobar a presença de íons metálicos e unidades orgânicas com a estabilidade e variedade das zeólitas.

As ZIFs são estruturas pertencentes ao grupo das redes metalorgânicas formadas por ligantes imidazolatos e com topologias semelhantes as zeólitas e atualmente são incluídas no grupo de zeólitas metalorgânicas (MOZs) [61–63]. A estrutura da MOF tipicamente possui ligantes com função quelante (como carboxilatos e pirazolatos), o que favorece a formação das unidades de construção secundárias (UCSs). No caso das ZIFs, os ligantes imidazolatos favorecem a formação de tetraedros simples com os cátions de metais de transição, favorecendo assim as topologias tetraédricas encontradas em zeólitas [12]. Exemplificando as semelhanças estruturais destes materiais, tem-se uma comparação dos anéis das estruturas da zeólita LTA e da ZIF-20 (Figura 17). Ambas as estruturas apresentam rede com topologia LTA composta pela cavidade **tcz** (definição no rodapé 2 - pg. 27), na Figura 17 são comparadas as composições moleculares dos anéis de 8 membros. Verifica-se que as intersecções de silício e alumínio da zeólita LTA estão na mesma localização dos anéis que os tetraedros de zinco, enquanto os oxigênios na zeólita LTA estão na mesma posição dos anéis que os ligantes imidazolatos na ZIF-20 [12].

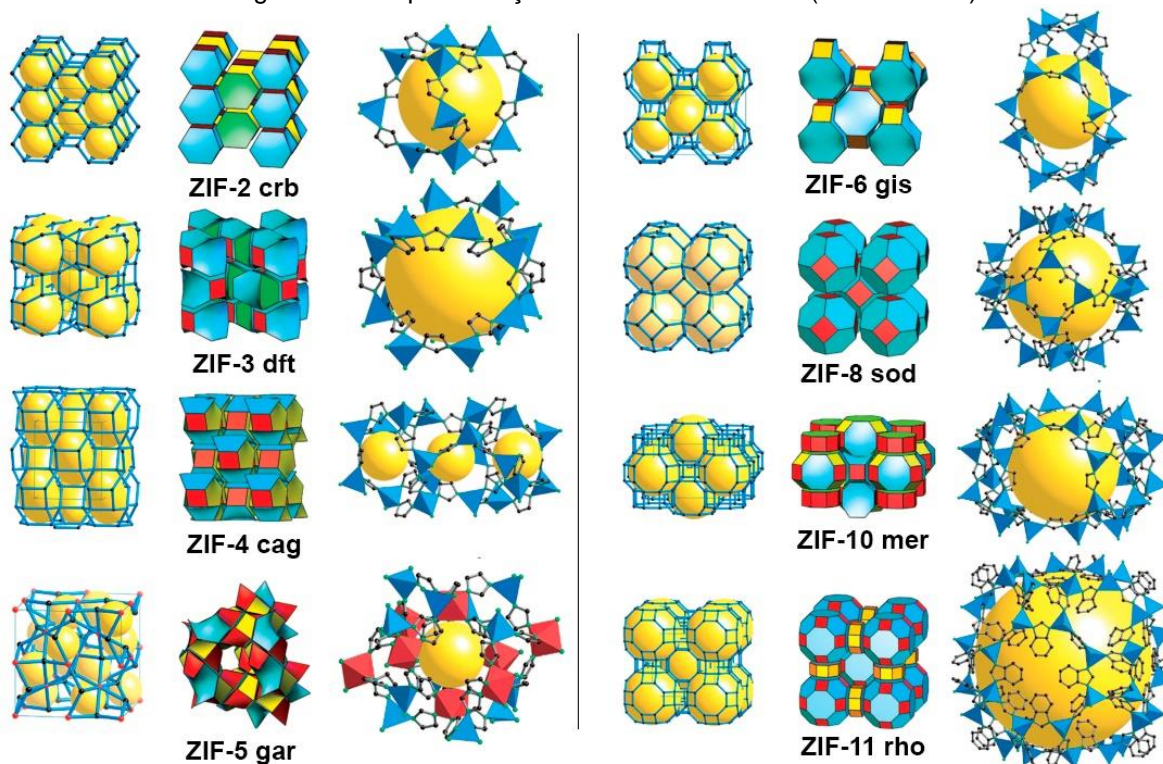
Figura 17 – Zeólita A versus ZIF-20: comparação dos anéis da cavidade tcz



A representação é dada por: Zn em azul, C em cinza, N em verde; O em vermelho; Al e Si em laranja  
Adaptado: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

Park e colaboradores foram os primeiros a sintetizar estas redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs). Em um primeiro estudo, doze ZIFs foram obtidas a partir da copolimerização do Zn(II), Co(II) e/ou In(III) com ligantes do tipo imidazolato (IM). Oito destas estruturas e suas cavidades estão apresentadas na Figura 18 [61].

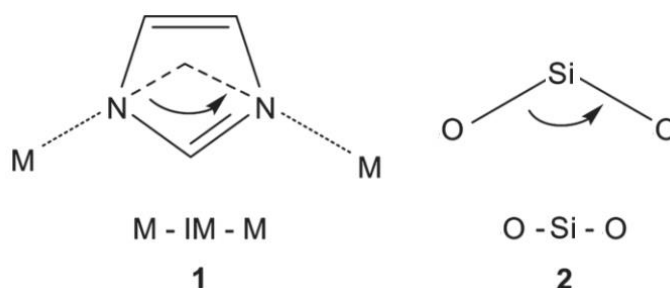
Figura 18 – Representação das estruturas ZIF-n (onde n=2-11)



Tem-se: a estrutura de um único cristal (esquerda e centro) e a maior cavidade na estrutura (direita) Os tetraedros em azul representam o  $ZnN_4$  ou  $CoN_4$ , os octaedros em vermelho representam o  $InN_6$   
Adaptado: (PARK et al., 2006) [61]

A semelhança entre ZIFs e zeólitas foi verificada a partir da análise das estruturas de  $Co(IM)_2$  e  $Zn(IM)_2$ , utilizando como base para este estudo redes interligadas de tetraedros de  $CoN_4$  e  $ZnN_4$ . Pesquisadores repararam então que o ângulo das ligações M-IM-M era próximo a  $145^\circ$ . Conforme apresentado na Figura 19, este ângulo coincidiu com o ângulo da ligação O-Si-O encontrada em zeólitas [61]. No entanto, a distância da ligação O-Si-O é de 0,31 nm enquanto a distância da ligação M-IM-M é de 0,59 nm, levando a topologias similares para estas estruturas porém maiores diâmetros de anéis e distancias interplanares para as ZIFs [12].

Figura 19 – Ângulos de ligação em ZIFs e zeólitas

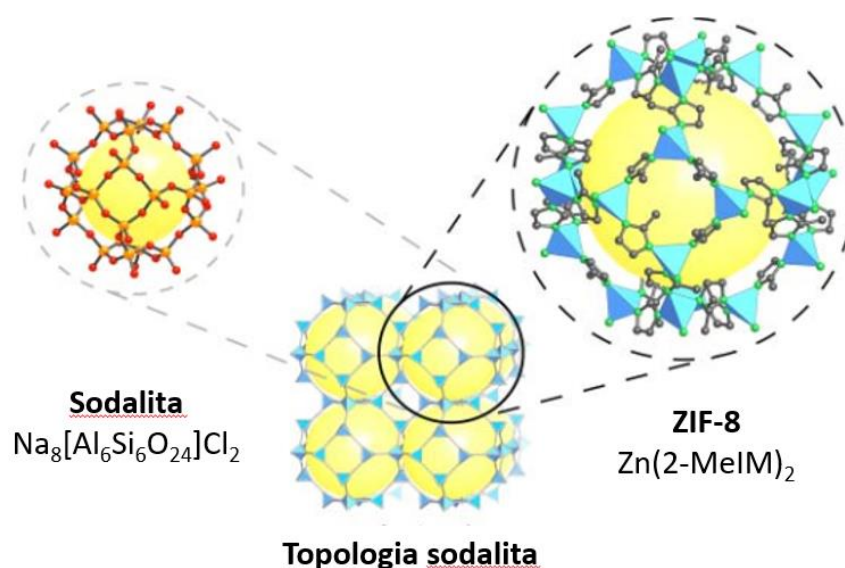


Tem-se: (1) ângulo de ligação  $145^\circ$  em ZIFs; (2) ângulo de ligação  $145^\circ$  em zeólitas

Adaptado: (PARK et al., 2006) [61]

Foram avaliadas também a estabilidade térmica, estrutural, química e dos poros das ZIFs. Para isto, Park e colaboradores realizaram testes utilizando as estruturas ZIF-8 e ZIF-11 [61]. Estudos com adsorção de gás e testes de estabilidade química e térmica demonstraram que estes materiais apresentaram porosidade permanente, elevada estabilidade térmica (até  $550^\circ\text{C}$  em  $\text{N}_2$ ) e resistência química notáveis a ebulição de água alcalina e solventes orgânicos [61]. De fato as ZIFs são comumente mais estáveis que outras MOFs, destacando-se a ZIF-8 com topologia sodalita (Figura 20) que é capaz de manter a cristalinidade e porosidade quando exposta a água, soluções alcalinas ou solventes orgânicos por um longo período [12].

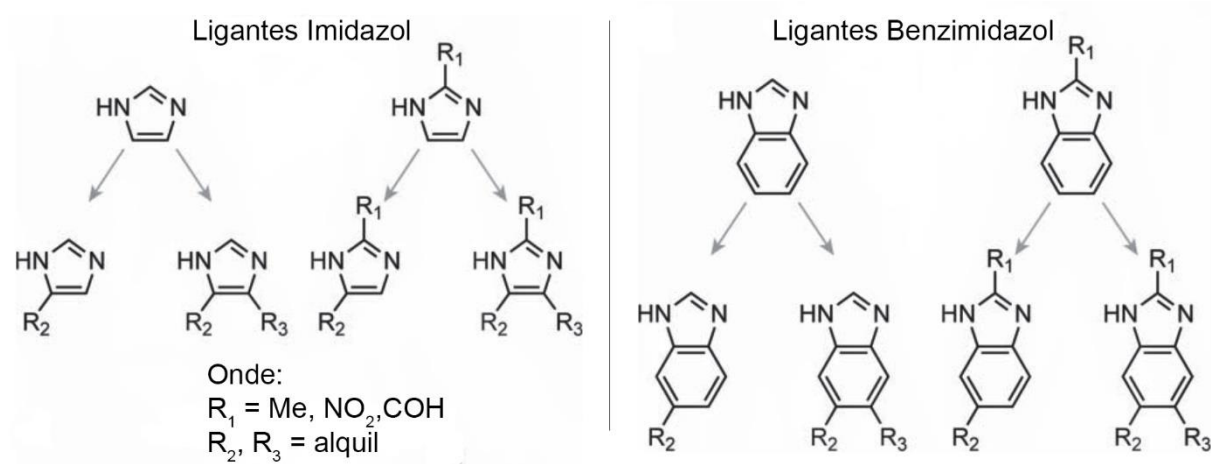
Figura 20 – Topologia sodalita da zeólita sodalita e da ZIF-8



Adaptado: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

Desde o surgimento das ZIFs, pesquisadores passaram a estudar modificações na síntese e pós-síntese destes materiais e assim novas estruturas foram idealizadas e/ou sintetizadas [64, 65]. A funcionalização dos ligantes imidazóis pode ser realizada de forma semelhante a outras MOFs. Por vezes a funcionalização pode ser realizada pré- ou pós-síntese, permitindo a formação de uma grande quantidade de estruturas com variadas funcionalidades. Para isto, se faz necessário conhecer os ligantes possíveis de serem utilizados e prever a estrutura que será formada por análise de química reticular. Alguns exemplos de derivados do ligante imidazol estão descritos na Figura 21 [12].

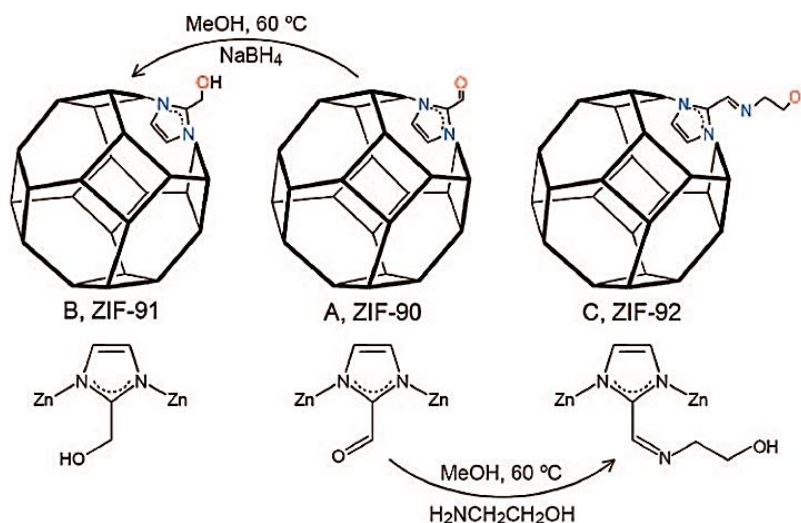
Figura 21 – Ligantes imidazóis e funcionalização de ZIFs



Adaptado: (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019) [12]

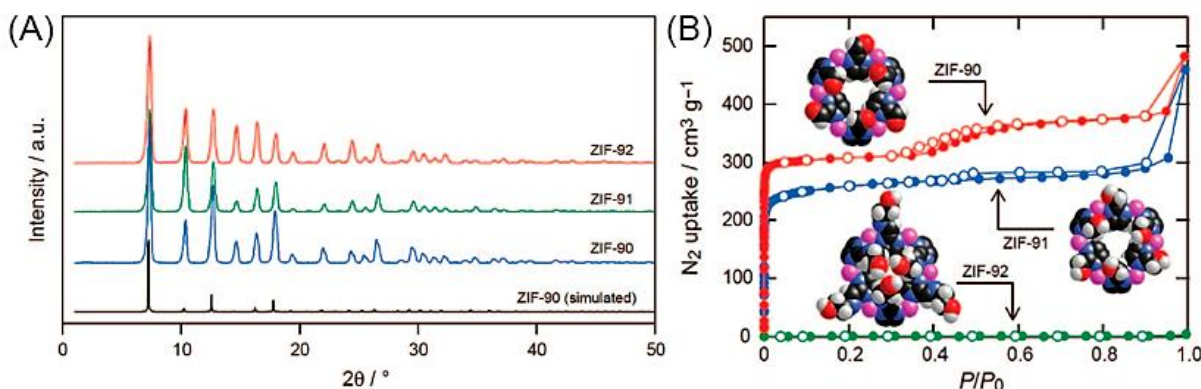
Seguindo os princípios de modificação pós-síntese, Morris e colaboradores realizaram a funcionalização pós-síntese da ZIF-90. Duas novas estruturas, nomeadas ZIF-91 e ZIF-92, foram obtidas a partir de redução com borohidreto de sódio ou reação com etanolamina (Figura 22) [65].

Figura 22 – Funcionalização da ZIF-90



Fonte: (MORRIS et al., 2008) [65]

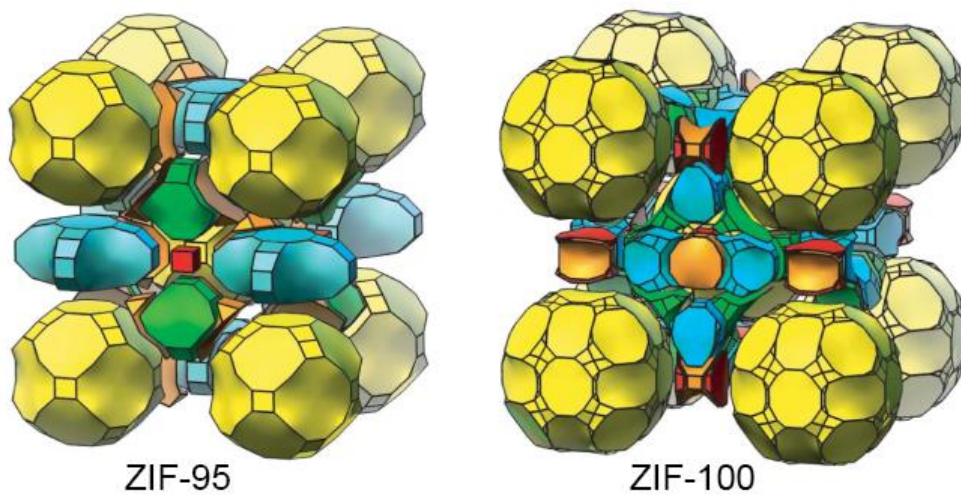
Os difratogramas e as isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  das ZIFs sintetizadas por Morris e colaboradores estão apresentados na Figura 23 (A) e (B), respectivamente. Apesar dos difratogramas apresentarem planos de difração semelhantes entre as ZIFs sintetizadas, as isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  apresentaram uma pequena redução de área para a ZIF-91 em comparação com a ZIF-90 e total obstrução dos poros devido à presença dos grupos imina para a ZIF-92 [65]. Demonstrando assim, que a funcionalização de ZIFs influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas destas estruturas.

Figura 23 – Difratogramas e isotermas de  $\text{N}_2$  da ZIF-90, ZIF-91 e ZIF-92

Tem-se: (A) Difratogramas e (B) isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$   
 Adaptado: (MORRIS et al., 2008) [65]

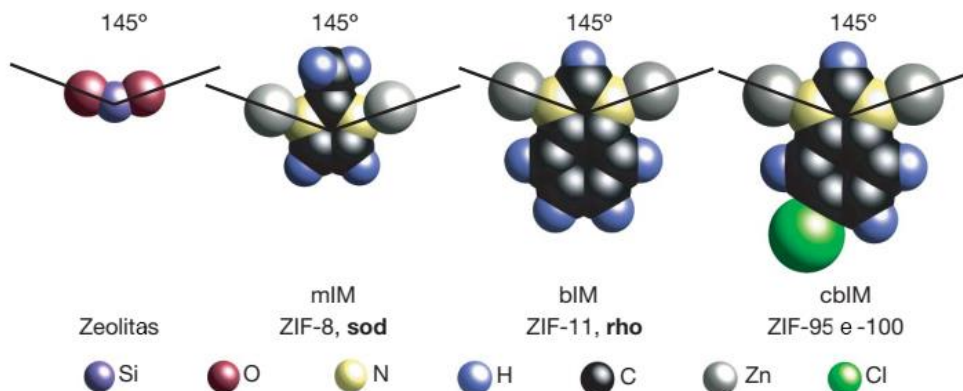
Outros estudos foram realizados sem o uso de funcionalização, como o de Wang e colaboradores em 2008 onde duas novas ZIFs foram descobertas com escala e complexidade não conhecidas em nenhuma zeólita (Figura 24). As ZIFs foram nomeadas de ZIF-95 e ZIF-100 e possuem os mesmos ângulos de ligação de 145° das zeólitas e demais ZIFs (Figura 25), porém possuem cavidades complexas de até 264 vértices construídas com até 7.524 átomos [64]. Devido as cavidades de grande dimensão e a estabilidade inerente das ZIFs, a ZIF-100 apresentou uma capacidade de adsorver até 28 L de misturas com CO<sub>2</sub> para 1 L de material em condições naturais de temperatura e pressão (CNTP) [64].

Figura 24 – Estruturas e cavidades da ZIF-95 e da ZIF-100



Adaptado: (WANG et al., 2008) [64]

Figura 25 – Ângulos de ligação de zeólitas e ZIF-8, ZIF-11, ZIF-95 e ZIF-100



Adaptado: (WANG et al., 2008) [64]

Um breve resumo comparando as principais características das zeólitas e das ZIFs está apresentado na Tabela 4 [62]. Apesar das semelhanças, ainda existem diferenças significativas nas possíveis aplicações para cada material e necessidade de reduzir o custo da produção das ZIFs para torná-las aplicáveis na indústria.

Tabela 4 – Características das zeólitas e das ZIFs

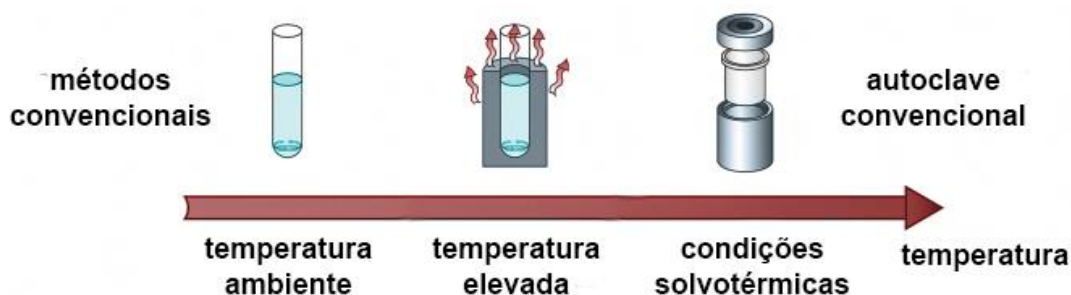
	Zeólitas	ZIFs
Tipo da estrutura	Inorgânica	Inorgânica-orgânica
Composição	Si; Al; O	Zn; Co; C; N; H e outros
UCSs	[SiO <sub>4</sub> ] e [AlO <sub>4</sub> ]	M(Im) <sub>2</sub>
Estruturas possíveis	Em torno de 250	Mais de 100 e vem crescendo
Estabilidade	Depende da razão Si/Al, geralmente alta estabilidade química e térmica	Estabilidade térmica de até 550 °C e alta estabilidade química a meios orgânicos e aquosos
Compatibilidade	Fraca interação com polímeros	Maior compatibilidade com polímeros orgânicos
Variabilidade	Razão Si/Al adaptável, geralmente difícil de funcionalizar	Possibilidade de funcionalização química com ligantes orgânicos
Desenvolvimento	Mais de 50 anos	Em torno de 15 anos
Aplicabilidade	Baixo custo e aplicação industrial em larga escala	Alto custo e potencial para aplicações industriais

Adaptado: (CHEN et al., 2014) [62]

### 2.1.5 Métodos de síntese de MOFs

As sínteses convencionais de estruturas trabalham com a otimização de parâmetros e os métodos variam de acordo com a temperatura, como apresentado na Figura 26 [11]. Os parâmetros mais importantes incluem: a temperatura, as concentrações do sal metálico e do ligante, a solubilidade dos reagentes e o pH da solução [1].

Figura 26 – Métodos de síntese convencionais com temperatura



Adaptado: (STOCK; BISWAS, 2012) [66]

Tipicamente, as MOFs são obtidas a partir de síntese solvotérmica combinando ligantes orgânicos com sais metálicos, onde os reagentes geralmente são misturados em solventes polares, como: água, dialquilformamidas, dimetilsulfóxido ou acetonitrila. Os parâmetros são os mesmos das sínteses convencionais e influenciam na transferência de massa e calor para a síntese solvotérmica (Figura 27) [11]. É de extrema importância a padronização destes parâmetros de síntese, pois pequenas diferenças no pH, na polaridade do solvente, na concentração e na temperatura têm sido associados a qualidade inferior de cristais e até mesmo a formação de uma fase completamente diferente [48].

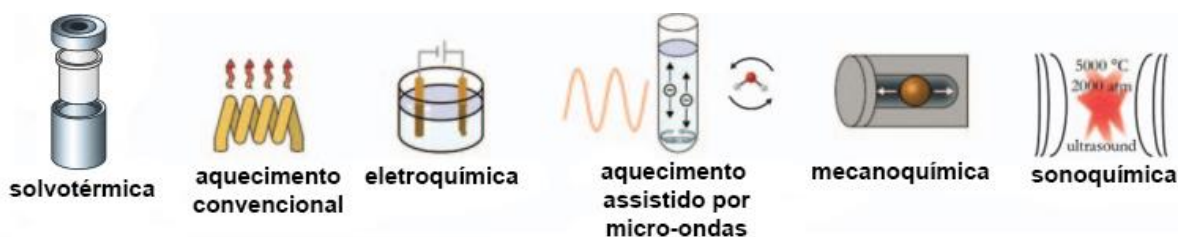
Figura 27 – Fatores que influenciam a síntese solvotérmica de MOFs



Adaptado: (SPIVEY et al., 2013) [11]

Além da tradicional síntese solvotérmica e do aquecimento convencional, outros métodos vêm sendo estudados, como as sínteses eletroquímica, mecanoquímica, sonoquímica e aquecimento assistido por micro-ondas (Figura 28) [11, 67].

Figura 28 – Métodos de síntese aplicados para MOFs



Adaptado: (SPIVEY et al., 2013) [11]

A radiação por micro-ondas pode minimizar o tempo de síntese, pois diferentemente do aquecimento convencional (onde o calor é conduzido pelas paredes do recipiente) a interação da mistura reacional com a radiação aquece rapidamente o volume [11, 67]. É comum ocorrer um aumento na taxa de nucleação o que leva a menores partículas de MOF [11]. Apesar da cristalização rápida, as

vantagens dessa técnica incluem: seletividade de fase [68], faixas estreitas de distribuição de tamanho de partículas [69] e controle de morfologia facilitado [70].

Na síntese sonoquímica, uma forte oscilação ultrassônica (20 kHz - 10 MHz) faz com que ocorra o fenômeno de cavitação acústica [71]. A oscilação ultrassônica faz com que áreas cíclicas alternadas de baixa e alta pressão sejam formadas resultando em bolhas. Estas bolhas então colapsam devido à instabilidade levando a elevadas temperaturas e pressões locais (5000 °C e 2000 atm). Este processo, de extrema energia térmica e mecânica local, faz com que a nucleação e cristalização sejam aceleradas em alguns casos devido ao aumento da taxa de dissolução de reagentes [11]. Cristais de alta pureza de Mg-MOF-74 foram sintetizados em 1 h pelo método sonoquímico após adição de trietilamina (TEA) como agente para desprotonação. Outro aspecto interessante foi a formação de mesoporos nesta MOF, provavelmente devido a defeitos na estrutura causados pela ligação competitiva entre a TEA e o ligante orgânico desprotonado aos íons  $Mg^{2+}$  [72].

A primeira MOF produzida por método eletroquímico foi a estrutura HKUST-1 que após ser reportada foi patenteada em 2005 pela BASF [73]. Esta estrutura possui o nome comercial de Basolite® C 300 e é comercializada pela Sigma-Aldrich [2]. O objetivo em utilizarem o método eletroquímico foi a exclusão de ânions, como nitratos, percloratos ou clorados durante a síntese, o que é uma preocupação para produção em grande escala. Ao invés de utilizarem sais metálicos, íons metálicos são introduzidos por dissolução anódica ao meio reacional, o qual contém os ligantes e o sal condutor. Solventes próticos são utilizados para evitar a deposição do metal no cátodo e  $H_2$  é formado nesse processo. As vantagens deste método para produção industrial é a possibilidade de processo contínuo que gera maiores quantidades de produto em relação aos processos em batelada [66]. De forma geral, a síntese eletroquímica é muito seletiva e pode produzir filmes finos. Esta síntese vem sendo aplicada para MOFs de Cu e Zn [11]. Outra vantagem para aplicação industrial é a possibilidade de utilização de praticamente todo o ligante orgânico [74].

A força mecânica pode induzir diversos fenômenos físicos e reações químicas [75]. A síntese mecanoquímica tem como base a quebra mecânica das ligações intramoleculares seguido pela transformação química [66]. Uma das vantagens deste método é o alto rendimento que as reações sólido-sólido tipicamente proporcionam

[76]. Pichon e colaboradores foram os primeiros a utilizar a síntese mecanoquímica para obtenção de MOFs, obtiveram a  $\text{Cu}(\text{INA})_2$  (INA = ácido isonicotínico) a partir de moagem do ácido isonicotínico com acetato de cobre por 10 minutos sem aquecimento ou solvente [77]. Pode-se ver que outros benefícios em utilizar a síntese mecanoquímica para MOFs é a não necessidade de solventes e a possibilidade de realizar a síntese em temperatura ambiente [67, 78].

#### 2.1.5.1 Métodos de síntese da ZIF-8 e ZIF-67

Como visto previamente, a síntese de MOFs é influenciada por diversos fatores, como: método de síntese, escolha do solvente, proporção e quantidade dos reagentes [66, 67]. Os mesmos fatores influenciam na síntese das ZIFs, sendo necessário conhecimento e pesquisa para poder obter as estruturas desejadas. Dentre as ZIFs, destaca-se a importância de aperfeiçoar a síntese da estrutura ZIF-8 (Figura 20), a qual possui potencial de aplicação em diversas áreas [62]. A ZIF-8 já foi estudada para várias aplicações, como: adsorção de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  [79], separação de hidrocarbonetos por adsorção [80], sensor para controle ambiental [81], transporte de medicamento (*drug delivery*) [82], redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  [83] e catálise heterogênea [84].

A ZIF-67 é uma estrutura análoga à ZIF-8, possui a mesma topologia sodalita e ligante orgânico, porém o cátion metálico da estrutura é o  $\text{Co}(\text{II})$  [85]. É possível a formação da mesma topologia sodalita com estes diferentes cátions metálicos devido aos raios iônicos com valores próximos quando a carga positiva é de  $2+$  e a coordenação é tetraédrica. Por exemplo, nestas condições de carga elétrica e coordenação, o raio iônico do  $\text{Zn}(\text{II})$  é de  $0,74\text{\AA}$  e o do  $\text{Co}(\text{II})$  é de  $0,72\text{\AA}$  [86, 87].

Um compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67 é apresentado na Tabela 5 e observações quanto a este compilado estão apresentados na Tabela 20 no Apêndice A. Pode-se verificar que os métodos de síntese variam bastante entre si, quanto: a escolha do precursor metálico e do solvente, proporções molares dos reagentes e na temperatura e tempo de síntese. Os métodos de sínteses diversificados podem resultar em ZIFs com diferentes propriedades, como área superficial e tamanho de partícula [88, 89]. Existem ainda sínteses de ZIF-8 que afirmam aumento da

basicidade a partir de troca iônica do ligante orgânico pós-síntese e criação de mesoporos a partir da adição de surfactantes [90, 91].

Jian e colaboradores verificaram que a escolha do precursor metálico de Zn(II) influenciou diretamente no tamanho de partícula, avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) [88]. Eles obtiveram partículas de diâmetro médio completamente diferentes apenas mudando o precursor metálico: 200 nm para  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e 1,7  $\mu\text{m}$  para  $\text{ZnSO}_4$  para uma proporção de 2-MeIM/Zn = 35 [88].

Tabela 5 – Compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67

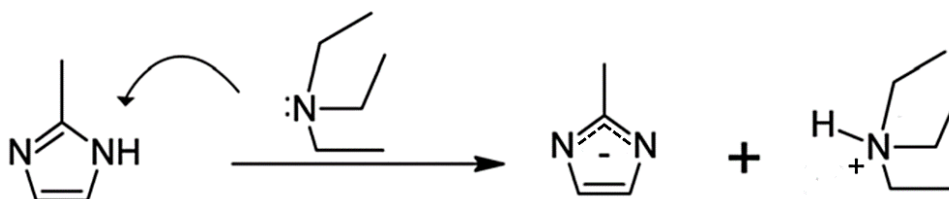
MOF	Reagentes			Proporção molar de síntese (M <sup>1</sup> = 1)			Síntese			Referência
	Precursor metálico	Solvente	Outro	L <sup>2</sup>	S <sup>3</sup>	O <sup>4</sup>	Método	T (°C)	Tempo	
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	DMF	-	0,9	290	-	Solvotérmica	140	24 h	(Park et al., 2006) [61]
ZIF-8	Zn(OH) <sub>2</sub>	metanol	NH <sub>4</sub> OH	2	63	320	Agitação	T <sub>amb</sub>	48 h	(Chizallet et al., 2010) [6]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	água	-	70	1238	-	Agitação	T <sub>amb</sub>	5 min	(Pan, et al., 2011) [92]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	água	CTABr	70	1238	0.008	Agitação	T <sub>amb</sub>	5 min	(Pan, et al., 2011) [93]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	água	TEA	6	500	2	Agitação	T <sub>amb</sub>	30 min	(Nordin et al., 2014) [94]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	metanol	-	7	473	-	Agitação	T <sub>amb</sub>	24 h	(Horiuchi et al., 2015) [89]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	DMF	-	0,9	287	-	Solvotérmica	T <sub>amb</sub>	24 h	(Lee et al., 2015) [7]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	metanol	-	0,9	875	-	Agitação	T <sub>amb</sub>	24 h	
ZIF-8	Zn(OAc) <sub>2</sub> ZnSO <sub>4</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , ZnBr <sub>2</sub> , ZnI <sub>2</sub>	água	-	35	1280	-	Sem agitação	T <sub>amb</sub>	24 h	(Jian et al., 2015) [88]
ZIF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	água / metanol	HCOONa	2; 5 ou 8	1000	0, 2 ou 4	Agitação	T <sub>amb</sub>	24 h	(Hadi et al., 2019) [95]
ZIF-8/67	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O e Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	metanol	-	8	740	-	Agitação	T <sub>amb</sub>	24 h	(Zhou et al., 2017) [96]
ZIF-67	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	DEF/DMF	-	3	266	-	Solvotérmica	100	72 h	(Banerjee et al., 2008) [85]
ZIF 67	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	água	-	58	1100	-	Agitação	T <sub>amb</sub>	6 h	(Qian et al., 2012) [97]
ZIF-8 e ZIF-67	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O e Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	metanol	-	8	n/d	-	Agitação	T <sub>amb</sub>	1h e 8h <sup>5</sup>	(Amarante et al., 2017) [98]

Tem-se: <sup>1</sup>M = precursor metálico; <sup>2</sup>L = ligante orgânico; <sup>3</sup>S = solvente; <sup>4</sup>O = outro reagente e <sup>5</sup>tempos para ZIF-8 e ZIF-67 respectivamente

Fonte: própria

A primeira síntese de ZIF-8 na literatura utilizou DMF como solvente [61] e posteriormente pesquisadores começaram a realizar outras sínteses utilizando metanol como solvente [6, 89]. Em 2011, Pan e colaboradores foram os primeiros a sintetizarem o ZIF-8 em meio aquoso com sucesso [92]. A estrutura foi obtida em questão de minutos, porém foi necessário um elevado excesso de 2-MeIM para que a estrutura fosse formada. Na síntese mencionada, o excesso de 2-MeIM foi muito superior a sínteses com os solventes utilizados previamente. Para formação da ZIF-8 foi necessário uma proporção molar de 1:60 de Zn:2-MeIM contra uma proporção habitual de 1:6 quando o metanol é utilizado como solvente [92]. Posteriormente, Gross e colaboradores utilizaram trietilamina (TEA) como agente desprotonador do ligante orgânico 2-MeIM pela primeira vez na síntese da ZIF-8 (Figura 29). Ao utilizar a TEA, uma quantidade muito menor de 2-MeIM foi necessária para síntese em meio aquoso (proporção molar mínima de 1:4 de Zn:2-MeIM) [99].

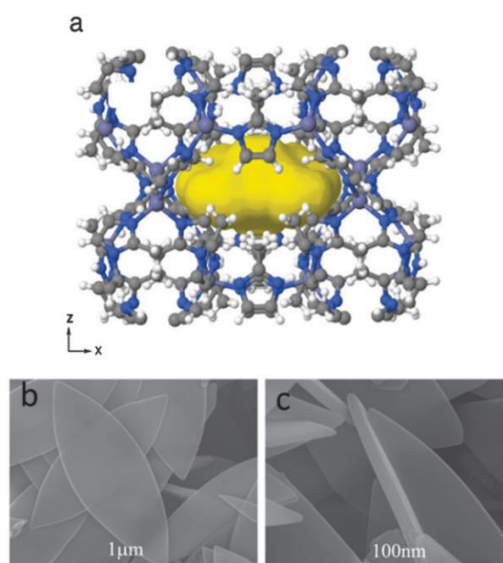
Figura 29 – Ação de desprotonação do 2-metilimidazol pela trietilamina



Adaptado: (NORDIN et al., 2014) [94]

Nordin e colaboradores também utilizaram TEA como agente desprotonador na síntese da ZIF-8 em meio aquoso [94]. Neste estudo, constataram a formação de uma estrutura que não conseguiram identificar quando a concentração de TEA foi insuficiente para formação da ZIF-8 [94]. A estrutura formada se tratava da ZIF-L ( $\text{Zn}(\text{2-MeIM})_2 \cdot (\text{2-MeIM})_{1/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3/2}$ ), identificada por Chen e colaboradores como sendo uma estrutura 2D com elevada capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  [100]. A Figura 30 apresenta a estrutura da ZIF-L (*leaf* em inglês), a qual possui cavidade única em “formato de almofada” e as microscopias de varredura apresentam que o hábito das partículas possui formato de folhas o que dá o nome da estrutura [100].

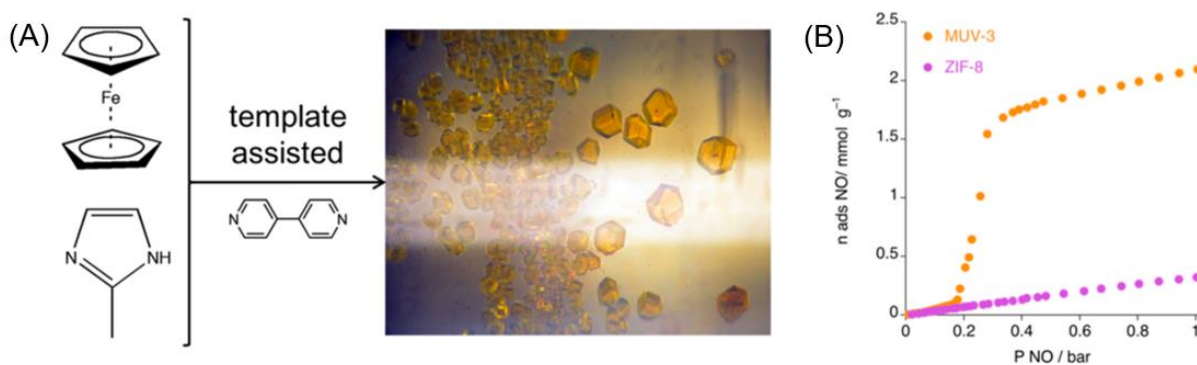
Figura 30 – Representação da (a) ZIF-L e (b,c) microscopias de varredura



Fonte: (CHEN et al., 2013) [100]

A ZIF-L pode ser obtida utilizando tanto Zn(II) ou Co(II) como conector metálico, assim como as ZIFs de estrutura sodalita previamente citadas (ZIF-8 e ZIF-67) [101]. López-Cabrelles e colaboradores realizaram ainda síntese de uma estrutura análoga a ZIF-8 contendo Fe(II) como cátion metálico e a nomearam de MUV-3 [102]. A MUV-3, diferentemente das estruturas de Zn(II) e Co(II), apenas pôde ser obtida a partir do ferroceno na ausência de solvente, sob vácuo e utilizando 4,4-bipiridina como direcionador de estrutura (*template*) (Figura 31 (A)) [102]. Apesar de possuir método de síntese complexo, quando comparada a ZIF-8 e ZIF-67, esta ZIF se destaca pela capacidade de adsorver NO (Figura 31 (B)) [102]. Pode-se ver, assim, que a escolha da síntese é uma etapa fundamental para que a ZIF seja adequada à aplicação desejada.

Figura 31 – (A) Método de síntese da MUV-3 e (B) fisissorção de NO



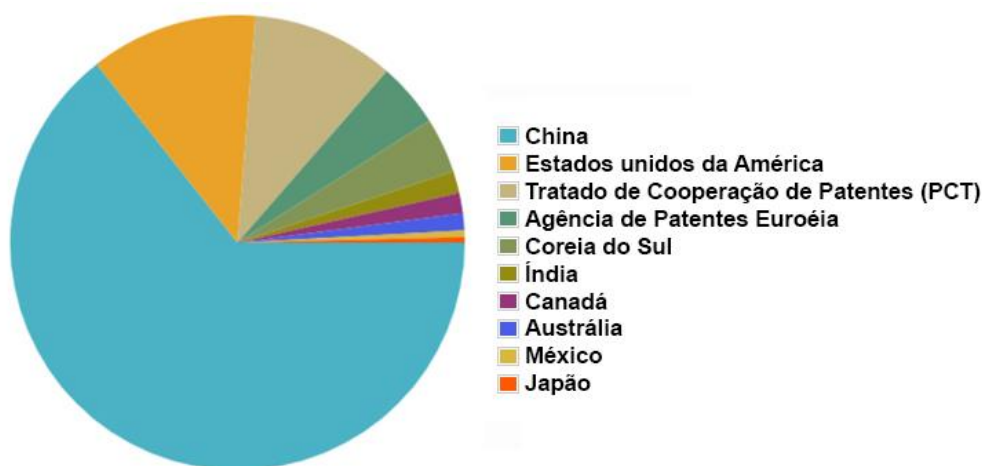
Fonte: (LÓPEZ-CABRELLES et al., 2019) [102]

### 2.1.6 Áreas de aplicação das MOFs

São diversas as possibilidades de usos para as MOFs, a aplicação mais estudada é a adsorção de gases [103]. No entanto, estas estruturas possuem um vasto potencial para serem aplicadas em outras áreas, como: catálise [11, 45], biomedicina [104], sensores ambientais [105], adsorção de corantes [106], eletrólise [107], separação de hidrocarbonetos [108], etc.

A aplicação industrial ainda não é uma realidade, mas já existe um exemplo de MOF comercial. O BASOLITE® C 300 com estrutura HKUST-1 é patenteado e produzido pela BASF e vendido pela Sigma-Aldrich [2, 73]. As patentes produzidas são regularizadas pela agência *World Intellectual Property Organization* (WIPO) que é um fórum global de propriedade intelectual. Além da patente BASOLITE® C 300 da BASF, a qual possui mais outras 225 patentes de MOFs, diversas outras companhias também possuem patentes destes materiais, como: *MOF Technologies Limited*, *Ford Global Technologies*, *UOP LLC (Universal Oil Products)*, *ExxonMobil Research & Engineering Co* e *Toyota* [3]. Dentre os países que mais produzem patentes (Figura 32), a China e os Estados Unidos se destacam, mostrando mais uma vez o interesse econômico das MOFs no presente e futuro [3].

Figura 32 – Patentes publicadas até o momento por país de acordo com a WIPO



Termo de busca: “*metal organic framework*”  
Adaptado: (WIPO, 05/2021) [3]

### 2.1.6.1 *MOFs aplicadas na catálise heterogênea*

Uma das primeiras aplicações propostas e demonstrada para as MOFs é na catálise heterogênea [109, 110]. Apesar das MOFs compartilharem características com as zeólitas (poros de tamanho e forma uniforme), elas diferem em aspectos importantes. Primeiro, devido à presença de ligantes orgânicos, as MOFs podem ser sintetizados em uma variedade química muito maior que as zeólitas. Segundo, a maioria das MOFs não apresentam estabilidade superior a 300 °C, valor este inferior às zeólitas [33, 34]. Devido a estes fatores, as MOFs não devem ser competitivas com zeólitas para reações em condições extremas [30, 35].

Outra característica relevante em MOFs para aplicação catalítica é a possibilidade de modificação pós-síntese com grupos complementares catalíticos, variando de grupos funcionais até bifuncionais [111]. Existe também a possibilidade de modificar MOFs aumentando a largura dos poros com a finalidade de aumentar a velocidade de transporte de moléculas de reagentes e produtos [112]. As limitações para utilizar MOFs de forma prática na catálise incluem: estabilidade devido a presença de orgânicos; possível reação do reagente com a MOF rompendo a estrutura; impossibilidade de remover os depósitos orgânicos na MOF a partir da queima sem destruir a estrutura e a presença de impurezas que podem modificar as MOFs sem possibilidade de regeneração [112].

Dentre as reações que as MOFs vêm sendo empregadas, parte é aplicada em reações de catálise ácida. A Tabela 6 apresenta um compilado apresentando a MOF utilizada no estudo, o sítio ativo proposto e a reação em questão.

Tabela 6 – Principais reações ácidas estudadas em MOFs

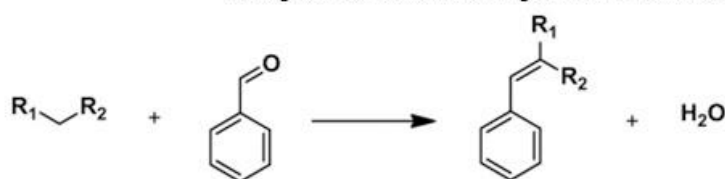
MOF	Metal	Ligante orgânico	Sítio ativo	Reação catalítica	Referência
UiO-66	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>	benzene-1,4-dicarboxylic acid	Ácido de Lewis	Desidratação	(YANG et al., 2018) [113]
			Ácido de Lewis	Reação de abertura de anéis	(CAI; JIANG, 2017) [114]
			Ácido de Lewis	Ciclização	(VERMOORTELE et al., 2013) [115]
			Pt, Pd	Hidrogenação, Condensação	(WANG et al., 2017) [116] (ZHANG et al., 2014) [117] (LUZ et al., 2015) [118]
UiO-67	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>	4,4'-biphenyldicarboxylic acid	Pt	Hidrogenação	(GUTTERØD et al., 2017) [119]
NU-1000	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>	tetratopic 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoate)pyrene	Ácido de Lewis	Hidrólise	(MONDLOCH et al., 2015) [120]
			V, Ni, Mo, Rh, Ir	Hidrogenação, Oligomerização	(YANG et al., 2015) [121]
					(OTAKE et al., 2018) [122]
					(LI et al., 2016) [123]
					(NOH et al., 2016) [124]
(BERNALES et al., 2017) [125]					
MOF-808	Zr <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	1,3,5-benzene tricarboxylate	Ácido de Brønsted	Isomerização	(JIANG et al., 2014) [126]
Zr-MOF	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>	dibenzoate-substituted 2,2'-bipyridine, dibenzoate substituted 2-phenylpyridine	Complexo Cp*Ir(L)C	Oxidação	(WANG; WANG; LIN, 2012) [127]
Pd-MOF	Pd	2-hydroxypyrimidinolate	Pd	Hidrogenação	(LLABRÉS I XAMENA et al., 2007) [128]
ZIF-8	Zn	2-methylimidazolate	Pd, Pt	Hidrogenação	(WANG et al., 2017) [116]
MOF-5	Zn <sub>4</sub> O	benzene-1,4-dicarboxylic acid	Ácido de Lewis	Alquilação	(RAVON et al., 2008) [129]
			Ni	Hidrogenação	(ZHEN et al., 2015) [130]
MIL-101	Cr <sub>3</sub> O	benzene-1,4-dicarboxylic acid	Ácido de Brønsted	Desidratação	(JUAN-ALCAÑIZ et al., 2010) [131]
HKUST-1	Cu <sub>2</sub>	1,3,5-benzene tricarboxylate	Ácido de Brønsted	Esterificação	(SUN et al., 2009) [132]

Adaptado: (YANG; GATES, 2019) [112]

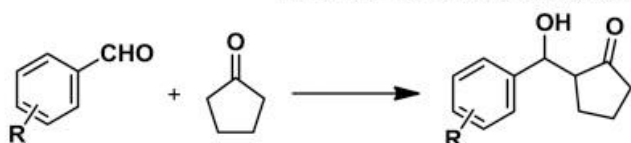
Não são apenas os catalisadores heterogêneos ácidos que estão sendo vastamente estudados. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos básicos vem crescendo quando comparados aos seus análogos líquidos. O uso de catalisadores sólidos básicos proporciona diversas vantagens: aumento da frequência de turnover (TOF), menor corrosão, recuperação do produto facilitada, possibilidade de separação e reuso dos catalisadores e ainda é economicamente e ambientalmente favorável [45].

As MOFs possibilitaram novas oportunidades no estudo de catalisadores básicos. Elas podem incorporar diferentes tipos de sítios básicos nos ligantes orgânicos e em hidroxilas presentes na superfície [6]. A basicidade pode ainda ser característica da síntese como acrescentada por modificação pós-síntese fazendo com que este material seja um ótimo candidato para reações básicas [45]. Reações em que as MOFs vêm sendo estudadas na catálise básica estão apresentadas na Figura 33.

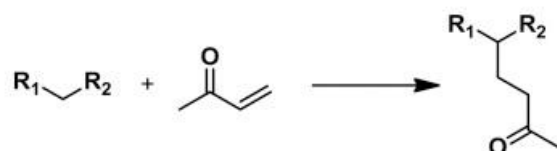
Figura 33 – Principais reações básicas estudadas em MOFs

**Reação de Condensação de Knoevenagel**

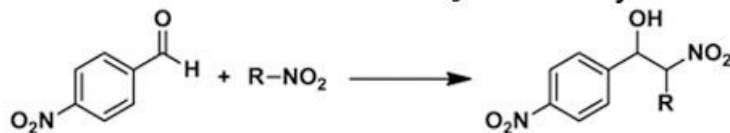
$R_1, R_2 = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{C}(\text{O})\text{Me}$

**Reação de Condensação Aldólica**

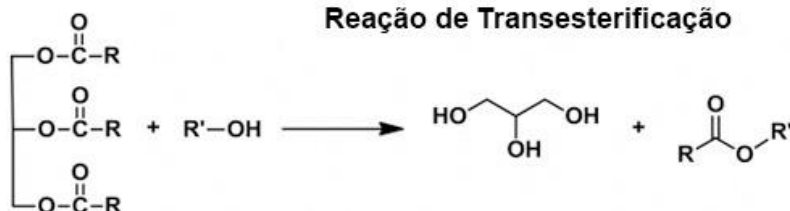
$R = \text{H}, \text{NO}_2, \text{Cl}, (\text{O})\text{Me}$

**Reação de Adição de Michael**

$R_1, R_2 = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{C}(\text{O})\text{Me}$

**Reação de Henry**

$R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_{11}$

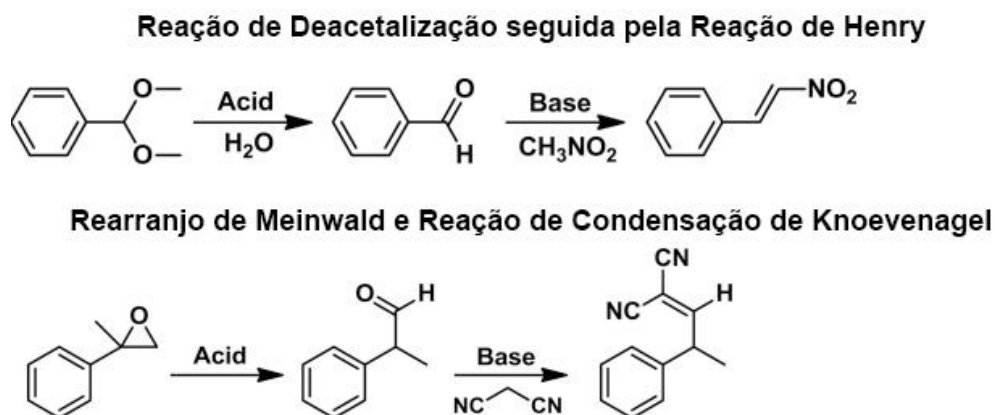
**Reação de Transesterificação**

$R' = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$

Adaptado: (ZHU et al., 2017) [45]

Além disso, catalisadores do tipo MOF podem apresentar características ácidas ou básicas e ser utilizados para sínteses do tipo reator único (*one-pot*) [133]. Usualmente para reações com esta complexidade são usados catalisadores enzimáticos [134]. Dois exemplos de reações em série estudadas em MOFs estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Reações em série estudadas em MOFs



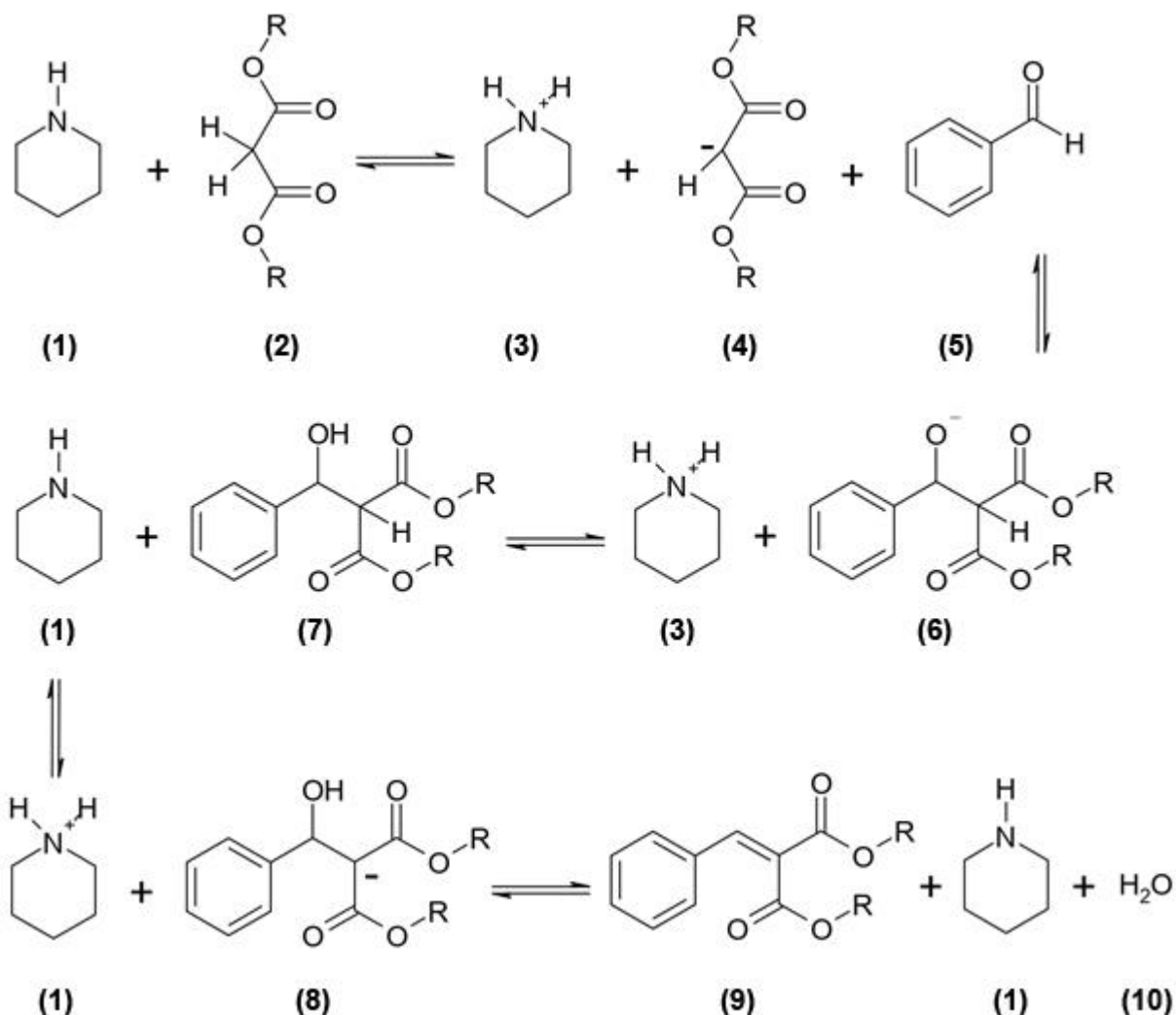
Adaptado: (ZHU et al., 2017) [45]

#### 2.1.6.2 ZIF-8 e ZIF-67 na condensação de Knoevenagel

Dentre as reações citadas no item anterior (2.1.6.1), destaca-se a reação de condensação de Knoevenagel. O uso desta reação é uma forma efetiva, escalonável e acessível para a construção de ligações carbono-carbono, além de ser extensivamente utilizada na pesquisa e na indústria [135]. Esta reação é comumente realizada com solventes orgânicos e mediada por bases orgânicas como piridina e piperidina [136, 137].

A Figura 35 apresenta a condensação de Knoevenagel utilizando piperidina como catalisador [138]. Em uma primeira etapa ocorre a desprotonação do composto com carbono metilênico **(2)** (tais como o cianoacetato de etila ou a malonitrila) pela piperidina e formação do carbânion **(4)**. O outro reagente da reação possui uma carbonila, podendo então ser um aldeído (tal como o benzaldeído) ou uma cetona. A carbonila **(5)** sofre um ataque nucleofílico do carbânion **(4)**, e a partir desta reação aldólica ocorre a formação do produto intermediário **(6)**. Ocorre então a transferência de próton da base protonada **(3)** para o oxigênio carregado negativamente **(6)**. O produto intermediário **(7)** é desprotonado pela base **(1)**, e posteriormente o próton da base protonada **(3)** ataca a hidroxila do novo intermediário formado, **(8)** levando a formação do produto **(9)** e água **(10)**.

Figura 35 – Mecanismo geral de Knoevenagel catalisada com piperidina



Adaptado: (MENEGATTI, 2012) [138]

A aplicação na indústria química é limitada devido aos solventes perigosos e aos catalisadores não recuperáveis utilizados [137, 139]. Têm crescido, assim, o interesse em utilizar solventes e desenvolver catalisadores que levem em consideração a segurança e o meio ambiente [140, 141]. Por tudo exposto, surgem novos estudos envolvendo o uso de catalisadores heterogêneos, como a ZIF-8, para a reação de Knoevenagel.

Tran e colaboradores sintetizaram a ZIF-8 utilizando DMF como solvente a 140 °C por 24 h e as condições de síntese utilizadas levaram a formação de partículas de 100-200 μm de diâmetro [84]. Esta ZIF foi testada para a reação do benzaldeído com malonitrila, e foi necessário excesso de malonitrila para obter maiores conversões [84]. Lee e colaboradores avaliaram a influência do método de síntese da ZIF-8 (Figura

28) na condensação de Knoevenagel do benzaldeído e malonitrila e verificaram uma maior atividade para o catalisador sintetizado pelo método gel seco (*dry-gel*) e sonoquímico com partículas de 300-400 nm e 300-500 nm, respectivamente [7]. Com o advento da ZIF-67 [85], surgiram também novos trabalhos aplicando a ZIF-8 e a ZIF-67 na condensação de Knoevenagel [89, 98, 142]. Horiuchi e colaboradores realizam comparação direta da ZIF-8 e da ZIF-67 com outras ZIFs, óxidos metálicos e sílica mesoporosa com modificação pós-síntese na reação sequencial de Knoevenagel e adição de Michael. As ZIF-8, ZIF-67 e hidrotalcita apresentaram maiores conversões na primeira etapa de reação do benzaldeído e malonitrila [89]. Amarante e colaboradores obtiveram conversão de 71,6% e 63,5% na reação do benzaldeído e cianoacetato de etila em 2 h a 40 °C utilizando a ZIF-67 e ZIF-8, respectivamente [98]. Estes trabalhos, no entanto, se focam nas conversões obtidas sem avaliar criticamente como propriedades como a área externa e basicidade das ZIFs influenciam diretamente no desempenho catalítico.

Existem ainda outros grupos de pesquisa que focaram na funcionalização [90, 111] ou na criação de mesoporos [143] na ZIF-8, visando melhor desempenho em reações como a de Knoevenagel. Porém, estes estudos ainda são escassos e geralmente falta continuidade na pesquisa. De forma geral, grande parte dos trabalhos envolvendo estas estruturas, estuda apenas a síntese [144] ou utiliza estes materiais em outras reações ou aplicações, como: reação da epícloridrina com dióxido de carbono [96], eletrocatalise [145], fotocatalise [146], adsorção e separação [147], e até mesmo na produção de supercapacitores [148]. Existe muito a ser explorado no desenvolvimento de sínteses de ZIFs com as propriedades desejadas para aplicação em reações na catálise heterogênea. O enfoque do presente trabalho é a síntese simplificada das ZIFs de estruturas ZIF-L, ZIF-8 e ZIF-67, ao estudo e caracterização destes materiais e posterior emprego na condensação de Knoevenagel.

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal investigar ZIFs de Zn(II) e Co(II) (de estruturas ZIF-L, ZIF-8 ou ZIF-67) sintetizadas em meio aquoso na reação de condensação de Knoevenagel verificando a influência do metal e do uso de agente desprotonador. Busca-se com isto, unir o conhecimento de metodologia de síntese, de caracterização e de catálise que por muitas vezes estão desconexos na literatura.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar a influência da metodologia de síntese e do teor de trietilamina nas propriedades químicas e físicas e desempenho catalítico na condensação de Knoevenagel das ZIFs sintetizadas com Zn ou Co;
- Avaliar o desenvolvimento da estrutura ZIF-8 com o tempo de síntese;
- Avaliar a o desempenho catalítico de ZIF mista com Zn e Co;
- Explorar o uso do uso de di-n-propilamina como agente desprotonador na síntese da ZIF-8.
- Estudar o reuso e a estabilidade em reação da ZIF-8;

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as sínteses e caracterizações das ZIFs e metodologia dos ensaios reacionais utilizadas no presente trabalho. As sínteses foram variadas em um ou mais parâmetros, dentre eles: o precursor metálico, o agente desprotonador, o solvente e o método de síntese. Dentre as diversas caracterizações, destaca-se a espectroscopia de infravermelho com  $\text{CDCl}_3$  como molécula sonda. Esta técnica, ainda pouco explorada na literatura, teve como objetivo avaliar a presença e força dos sítios básicos da ZIF-8. Quanto a aplicação das ZIFs na reação de condensação de Knoevenagel, foram realizados ensaios cinéticos e testes de reuso.

### 4.1 Síntese das ZIFs

Dentre as vastas opções de MOFs na literatura, escolheu-se sintetizar materiais do subgrupo das ZIFs, que possuem topologias e características semelhantes às zeólitas [61, 62]. Optou-se pela síntese da ZIF-8 composta por Zn (II) e 2-metilimidazolato ( $\text{Zn}(2\text{-MeIM})_2$ ). Como descrito previamente na revisão bibliográfica, a ZIF-8 pode manter a cristalinidade e porosidade na presença de água, soluções alcalinas ou solventes orgânicos por um longo período [12]. Tais características desta ZIF são de grande interesse em catalisadores heterogêneos [149, 150]. Decidiu-se também por sintetizar a estrutura ZIF-67, a qual possui a mesma topologia e o mesmo ligante orgânico que a ZIF-8, diferindo por possuir Co(II) na estrutura ao invés de Zn(II) [85]. A fim de definir as sínteses a serem utilizadas para obtenção das ZIFs, foi realizada uma extensa pesquisa na literatura. Na Tabela 5 é apresentado um compilado com algumas das sínteses utilizadas como referência: reagentes utilizados, proporção e método de síntese. Observações quanto a este compilado de sínteses são apresentadas na Tabela 20 (Apêndice A).

#### 4.1.1 Síntese em meio aquoso de zinco com trietilamina

Foram realizadas sínteses de ZIFs utilizando Zn(II) e 2-MeIM em meio aquoso e trietilamina (TEA) como agente desprotonador, os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7 – Reagentes para síntese de ZIFs de Zn(II) com agente desprotonador trietilamina

Reagentes	Sigla	Fabricante	Pureza
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98%
2-metilimidazol	2-MeIM	Sigma-Aldrich	99%
Trietilamina	TEA	Sigma-Aldrich	99%

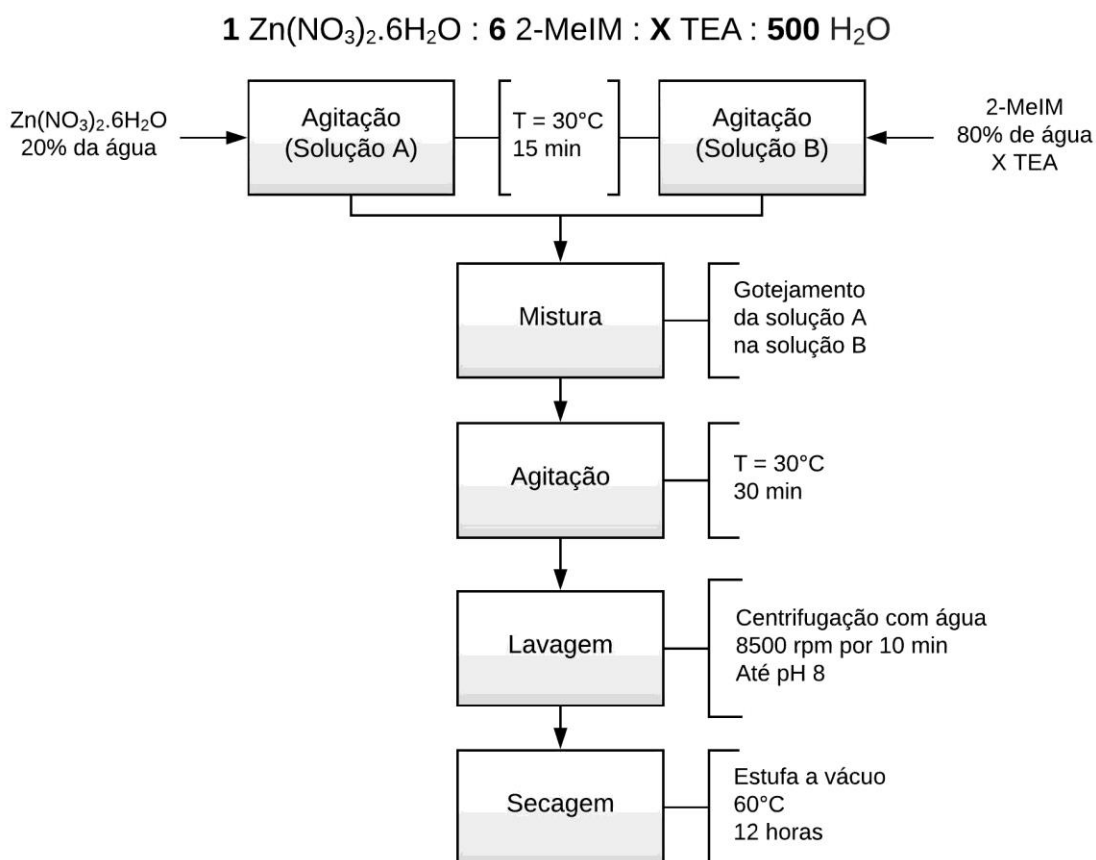
Fonte: própria

A metodologia empregada foi inspirada nas sínteses de Nordin et al. (2014) e Gross et al. (2012) com modificações [94, 99]. A tabela de cálculo utilizada para a síntese está apresentada na Figura 98 (Apêndice B) seguindo a proporção molar de síntese de 1 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 6 2-MeIM : X TEA : 500 H<sub>2</sub>O (X = 0, 2, 4 ou 6). As etapas de síntese seguem:

- 1) Adição de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em 20% em massa do total de água e agitação por 15 min a 30 °C (Solução A);
- 2) A parte foi preparada outra solução a partir da adição de 2-MeIM em 80% em massa do total de água (Solução B);
- 3) Adição de trietilamina (se houver) à Solução B e agitação por 15 min a 30 °C;
- 4) Gotejamento da Solução A na Solução B e agitação vigorosa por 30 min a 30 °C em banho encamisado;
- 5) Lavagem com ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8;
- 6) Secagem em estufa à vácuo a 60 °C por 12 h.

A proporção dos reagentes e as etapas da síntese estão sumarizadas em um fluxograma na Figura 36.

Figura 36 – Síntese de ZIFs de Zn(II) em meio aquoso com trietilamina



Foram obtidas quatro diferentes amostras a partir deste método de síntese, estas foram nomeadas: Zn-0TEA, Zn-2TEA, Zn-4TEA e Zn-6TEA de acordo com a proporção molar de trietilamina utilizada na síntese em relação ao nitrato de zinco.

#### 4.1.2 Síntese em meio aquoso de cobalto com trietilamina

Foram também realizadas sínteses de ZIFs utilizando Co(II) e 2-MeIM em meio aquoso e novamente trietilamina como agente desprotonador, os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Reagentes para síntese de ZIFs de Co(II) com agente desprotonador trietilamina

Reagentes	Sigla	Fabricante	Pureza
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98%
2-metilimidazol	2-MeIM	Sigma-Aldrich	99%
Trietilamina	TEA	Sigma-Aldrich	99%

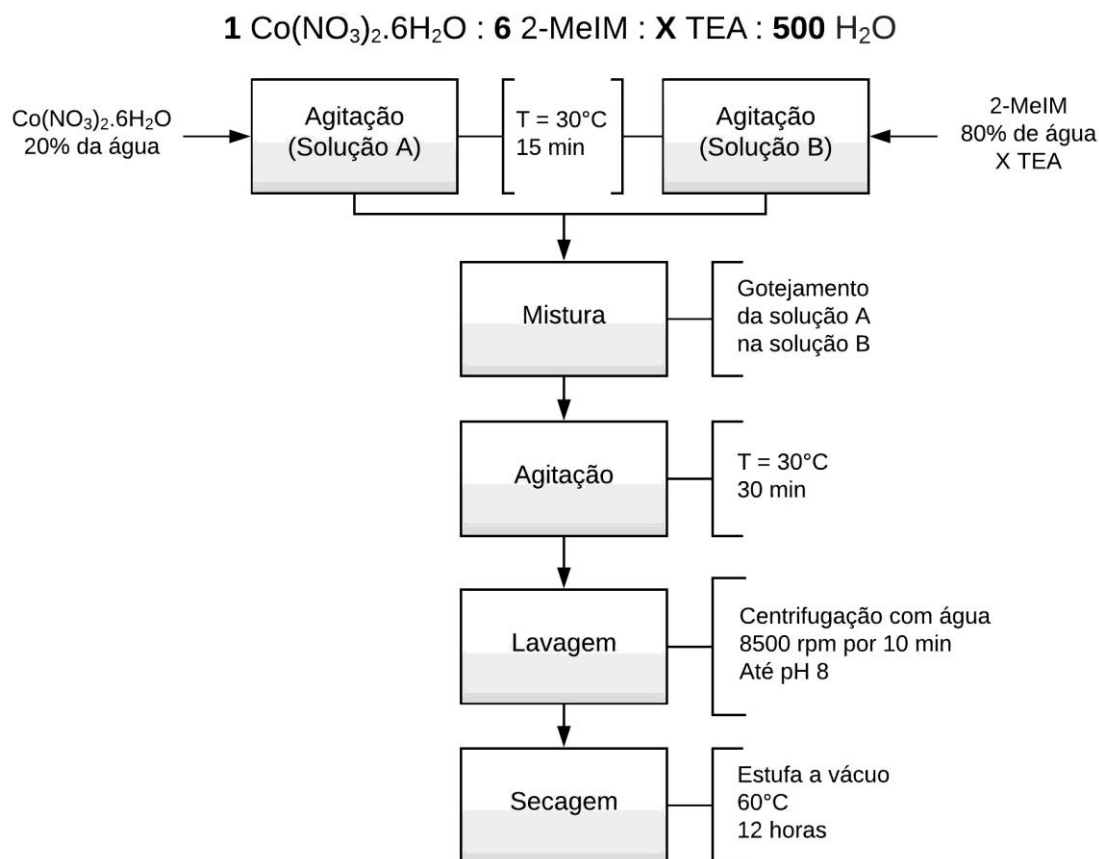
Fonte: própria

A metodologia empregada foi similar a síntese descrita previamente com zinco. A tabela de cálculo utilizada para a síntese está apresentada na Figura 99 (Apêndice B) seguindo a proporção molar de síntese de 1  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 6 2-MeIM : X TEA : 500  $\text{H}_2\text{O}$  (X = 0, 2, 4 ou 6). As etapas de síntese seguem:

- 1) Adição de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20% em massa do total de água e agitação por 15 min a 30 °C (Solução A);
- 2) A parte foi preparada outra solução a partir da adição de 2-MeIM em 80% em massa do total de água (Solução B);
- 3) Adição de trietilamina (se houver) à Solução B e agitação por 15 min a 30 °C;
- 4) Gotejamento da Solução A na Solução B e agitação vigorosa por 30 min a 30 °C em banho encamisado;
- 5) Lavagem com ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8;
- 6) Secagem em estufa à vácuo a 60 °C por 12 h.

A proporção dos reagentes e as etapas da síntese estão sumarizadas em um fluxograma na Figura 37.

Figura 37 – Síntese de ZIFs de Co(II) em meio aquoso com trietilamina



Tem-se que a quantidade de TEA utilizada foi: X = 0, 2, 4, ou 6  
Fonte: própria

Foram obtidas quatro diferentes amostras a partir deste método de síntese, estas foram nomeadas: Co-0TEA, Co-2TEA, Co-4TEA e Co-6TEA de acordo com a proporção molar de trietilamina utilizada na síntese em relação ao nitrato de cobalto.

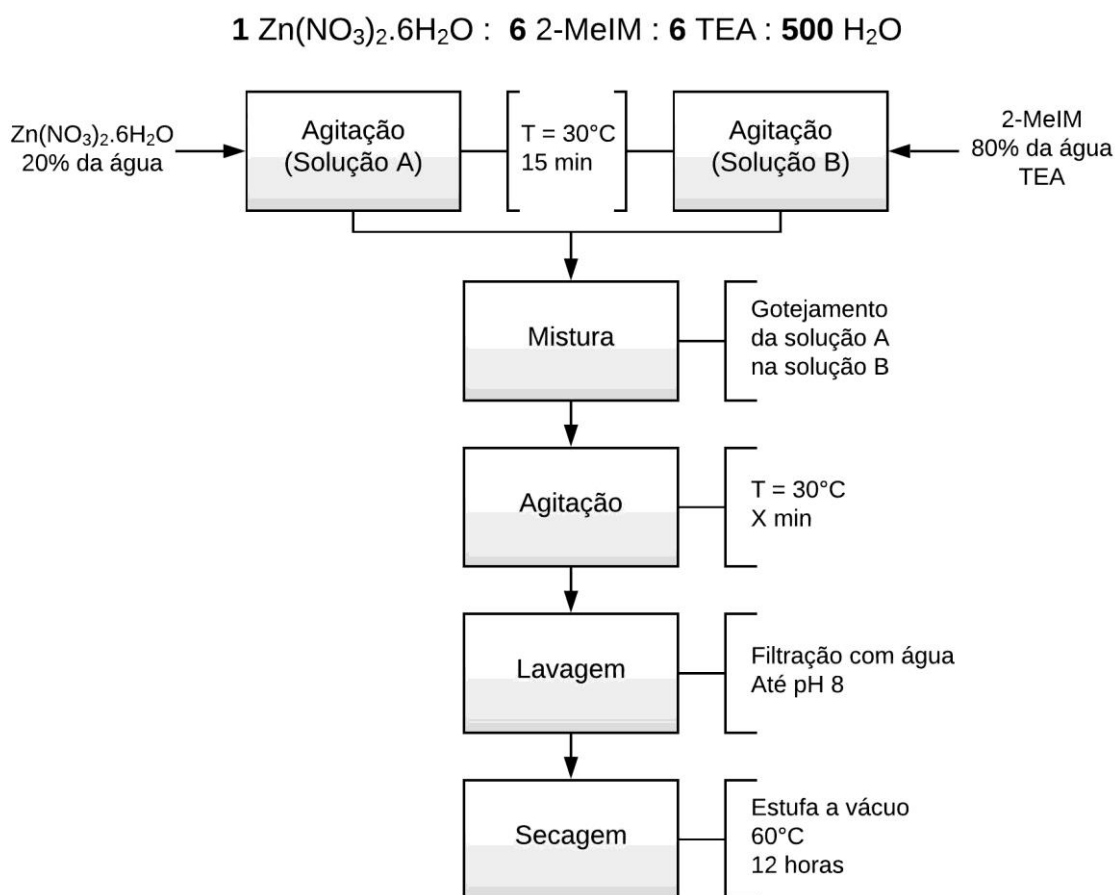
#### 4.1.3 Síntese em meio aquoso de zinco com trietilamina em tempo variável

Para avaliar a evolução da síntese da Zn-6TEA foram realizadas sínteses em diferentes tempos utilizando Zn(II) e 2-MeIM em meio aquoso e trietilamina como agente desprotonador. Os reagentes utilizados são os mesmos descritos no item 4.1.1 e estão apresentados na Tabela 7. A metodologia de síntese empregada também está descrita no item 4.1.1, porém a proporção molar de TEA foi fixada em 6 e foi utilizada a filtração como método de lavagem para garantir o cessar da síntese em cada tempo. A tabela de cálculo utilizada para a síntese está apresentada na Figura 98 (Apêndice B) seguindo a proporção molar de síntese de 1 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 6 2-MeIM : 6 TEA : 500 H<sub>2</sub>O e com diferentes tempos de agitação. As etapas de síntese seguem:

- 1) Adição de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20% em massa do total de água e agitação por 15 min a 30 °C (Solução A);
- 2) A parte foi preparada outra solução a partir da adição de 2-MeIM em 80% em massa do total de água (Solução B);
- 3) Adição de trietilamina à Solução B e agitação por 15 min a 30 °C;
- 4) Gotejamento da Solução A na Solução B e agitação vigorosa por t min a 30 °C em banho encamisado; (onde t = 1, 5, 10, 15 ou 30 min)
- 5) Lavagem por filtração com água até pH = 8;
- 6) Secagem em estufa à vácuo a 60 °C por 12 h

A proporção dos reagentes e as etapas da síntese estão sumarizadas em um fluxograma na Figura 38.

Figura 38 – Síntese de ZIFs de Zn(II) em meio aquoso com trietilamina variando o tempo de agitação



Tem-se que o tempo de agitação após a mistura das soluções A e B foi: X = 1, 5, 10, 15 ou 30 min

Fonte: própria

Foram obtidas cinco diferentes amostras a partir deste método de síntese, estas foram nomeadas: Zn-6TEA-1min, Zn-6TEA-5min, Zn-6TEA-10min, Zn-6TEA-15min e Zn-6TEA-30min de acordo com o tempo de agitação após a mistura das soluções A e B.

#### 4.1.4 Síntese em meio aquoso de zinco e cobalto com trietilamina

Sintetizou-se uma ZIF mista utilizando precursores de Zn(II) e Co(II) como fonte metálica. Os demais reagentes como ligante orgânico (2-MeIM), agente desprotonador (trietilamina) e solvente (água) foram mantidos os mesmos das sínteses descritas anteriormente. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Reagentes para síntese de ZIF de Zn(II) e Co(II) com agente desprotonador trietilamina

Reagentes	Sigla	Fabricante	Pureza
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98%
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98%
2-metilimidazol	2-MeIM	Sigma-Aldrich	99%
Trietilamina	TEA	Sigma-Aldrich	99%

Fonte: própria

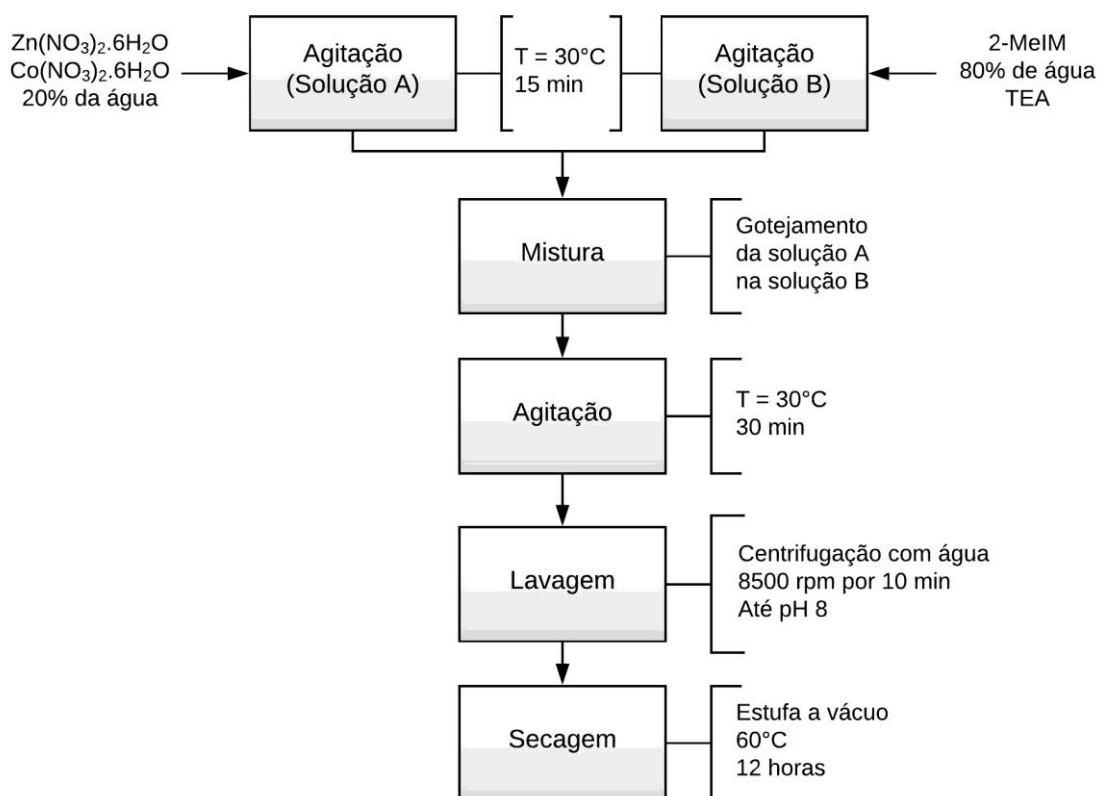
A metodologia de síntese é similar as descritas nos itens 4.1.1 e 4.1.2 empregadas para formação de ZIFs de zinco e de cobalto, respectivamente. A tabela de cálculo utilizada para a síntese da ZIF mista está apresentada na Figura 100 (Apêndice B) seguindo a proporção molar de síntese de 0,5 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 0,5 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 6 2-MeIM : 6 TEA : 500 H<sub>2</sub>O. As etapas de síntese seguem:

- 1) Adição de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em 20% em massa do total de água e agitação por 15 min a 30 °C (Solução A);
- 2) A parte foi preparada outra solução a partir da adição de 2-MeIM em 80% em massa do total de água (Solução B);
- 3) Adição de trietilamina à Solução B e agitação por 15 min a 30 °C;
- 4) Gotejamento da Solução A na Solução B e agitação vigorosa por 30 min a 30 °C em banho encamisado;
- 5) Lavagem com ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8;
- 6) Secagem em estufa à vácuo a 60 °C por 12 h.

A proporção dos reagentes e as etapas da síntese estão sumarizadas em um fluxograma na Figura 39. A amostra obtida a partir deste método de síntese foi nomeada ZnCo-6TEA.

Figura 39 – Síntese de ZIF de Zn(II) e Co(II) em meio aquoso com trietilamina

**0,5 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 0,5 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 6 2-MeIM : 6 TEA : 500 H<sub>2</sub>O**



Fonte: própria

#### 4.1.5 Síntese em meio aquoso de zinco com di-n-propilamina

Sintetizou-se uma ZIF de zinco modificando o agente desprotonador. Os demais reagentes como mantidos os mesmos das sínteses descritas previamente no texto. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Reagentes para síntese de ZIF de Zn(II) com agente desprotonador di-n-propilamina

Reagentes	Sigla	Fabricante	Pureza
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98%
2-metilimidazol	2-MeIM	Sigma-Aldrich	99%
Di-n-propilamina	DPA	Aldrich	99%

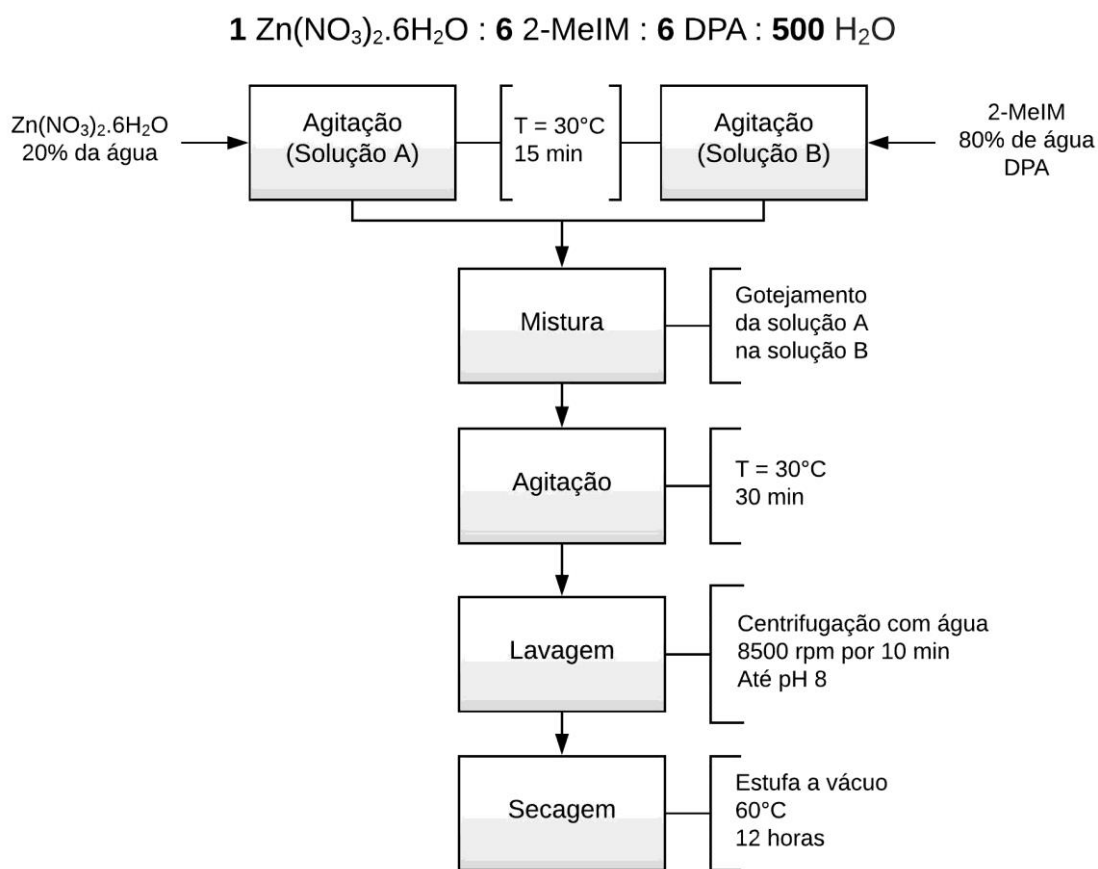
Fonte: própria

A metodologia de síntese é similar a descrita no item 4.1.1 empregada para formação de ZIFs de zinco. A tabela de cálculo utilizada para a síntese da ZIF com di-n-propilamina como agente desprotonador está apresentada na Figura 101 (Apêndice B) seguindo a proporção molar de síntese de 1  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 6 2-MeIM : 6 DPA : 500  $\text{H}_2\text{O}$ . As etapas de síntese seguem:

- 1) Adição de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20% em massa do total de água e agitação por 15 min a 30 °C (Solução A);
- 2) A parte foi preparada outra solução a partir da adição de 2-MeIM em 80% em massa do total de água (Solução B);
- 3) Adição de di-n-propilamina à Solução B e agitação por 15 min a 30 °C;
- 4) Gotejamento da Solução A na Solução B e agitação vigorosa por 30 min a 30 °C em banho encamisado;
- 5) Lavagem com ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8;
- 6) Secagem em estufa à vácuo a 60 °C por 12 h.

A proporção dos reagentes e as etapas da síntese estão sumarizadas em um fluxograma na Figura 40. A amostra obtida a partir deste método de síntese foi nomeada Zn-6DPA.

Figura 40 – Síntese de ZIF de Zn(II) em meio aquoso com di-n-propilamina



#### 4.1.6 Síntese em meio metanólico de zinco com formiato de sódio

Sintetizou-se uma ZIF de Zn(II) modificando as proporções de síntese e solvente além da adição de formiato de sódio como agente desprotonador de baixa basicidade que atua como um ligante competitivo com a finalidade de retardar a nucleação e favorecer o crescimento das partículas. A metodologia empregada foi inspirada nas sínteses de Cravillon e colaboradores e de Zhang e colaboradores com pequenas modificações [151, 152]. Apenas o precursor metálico e ligante orgânico foram os mesmos das sínteses descritas previamente no texto e os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Reagentes para síntese de ZIF de Zn(II) com formiato de sódio

Reagentes	Sigla	Fabricante	Pureza
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98%
2-metilimidazol	2-MeIM	Sigma-Aldrich	99%
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck	99,8%
Formiato de sódio	HCOONa	Sigma-Aldrich	99%

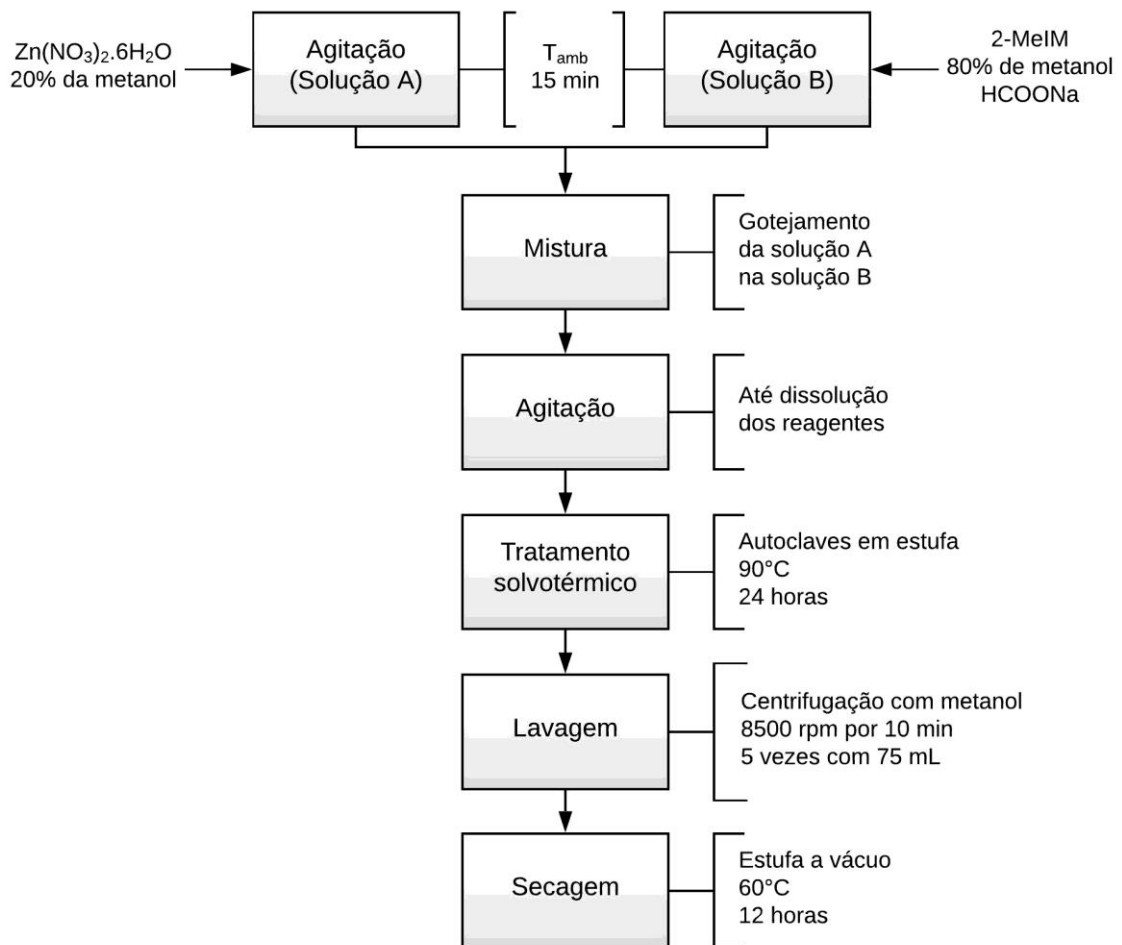
Fonte: própria

A síntese em questão é do tipo solvotérmica com temperatura e tempo superiores as sínteses descritas previamente. A tabela de cálculo utilizada para a síntese da ZIF em meio metanólico com formiato de sódio como ligante competitivo está apresentada na Figura 102 (Apêndice B) seguindo a proporção de síntese de 1 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : 2 2-MeIM : 1 HCOONa : 200 CH<sub>3</sub>OH. As etapas de síntese seguem:

- 1) Adição de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em 20% em massa do total de metanol e agitação por 15 min (Solução A);
- 2) A parte foi preparada outra solução a partir da adição de 2-MeIM em 80% em massa do total de metanol (Solução B);
- 3) Adição de formiato de sódio à Solução B e a agitação por 15 min;
- 4) Gotejamento da Solução A na Solução B sob agitação;
- 5) Divisão da solução em quatro autoclaves e aquecimento a 90 °C por 24 h;
- 6) Cinco ciclos de centrifugação com metanol a 8500 rpm por 10 min;
- 7) Secagem em estufa à vácuo a 60 °C por 12h.

A proporção dos reagentes e as etapas da síntese estão sumarizadas em um fluxograma na Figura 41. A amostra obtida a partir deste método de síntese foi nomeada Zn-1FS.

Figura 41 – Síntese de ZIF de Zn(II) em meio metanoico com formiato de sódio



Fonte: própria

## 4.2 Caracterização das ZIFs

As ZIFs sintetizadas foram caracterizadas quanto a suas propriedades físicas e químicas. Foram realizadas as seguintes análises: difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar (CHNS), termogravimetria, espectroscopia de infravermelho no modo ATR, espectroscopia de infravermelho no modo DRIFT com clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como molécula sonda e fisissorção de  $\text{N}_2$  e de  $\text{CO}_2$ .

### 4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

O difratômetro da marca Rigaku modelo MiniFlex600 foi utilizado para identificar a estrutura das ZIFs e seus planos cristalinos. O escaneamento foi realizado no modo contínuo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $40^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ , velocidade  $10^\circ/\text{min}$  e radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40kV, 15mA,  $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ).

A distância interplanar do planos cristalinos foi estimada a partir da lei de Bragg rearranjada, onde os ângulos de difração dos seis primeiros picos ( $2\theta = 5^\circ - 18,5^\circ$ ) foram aproximados por equação gaussiana (Equação 1):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:  $d_{hkl}$  = distância interplanar do plano (nm)  
 $\lambda$  = comprimento de onda ( $\text{CuK}\alpha = 0,1541 \text{ nm}$ )  
 $\theta$  = ângulo de difração (rad)

O parâmetro de rede da célula unitária das estruturas ZIF-8 e ZIF-67 sintetizadas foi estimado sabendo-se que estas ZIFs possuem estrutura cristalina cúbica (Equação 2). Onde o parâmetro de rede médio de cada ZIF foi calculado a partir da média dos parâmetros de rede dos planos correspondentes aos seis primeiros picos [153].

$$a = \sqrt{\frac{(d_{hkl})^2}{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:  $a$  = parâmetro de rede considerando sistema cúbico (nm)  
 $d_{hkl}$  = distância interplanar do plano (nm)  
 $h, k, l$  = índices de Miller

O tamanho médio aparente de cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer [154, 155], onde os ângulos de difração foram obtidos novamente a partir de picos aproximados por equação gaussiana dos seis primeiros picos (Equação 3):

$$\tau_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} = \frac{K \cdot \lambda}{[(FWHM_{OBS})^2 - (FWHM_{Si})^2]^{0,5} \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:  $\tau_{hkl}$  = tamanho médio do cristalito pelo plano (nm)  
 $K$  = constante de forma do cristalito (0,94 para esférico)  
 $\lambda$  = comprimento de onda (CuK $\alpha$  = 0,1541 nm)  
 $\theta$  = ângulo de difração (rad)  
 $\beta$  = largura a meia altura do pico de difração com correção  
 $FWHM_{OBS}$  = largura a meia altura do pico de difração da amostra  
 $FWHM_{Si}$  = largura a meia altura do pico mais intenso do padrão de Si

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de verificar hábito e distribuição das partículas em equipamento FEG modelo Philips XL30, modo SE e tensão de 10kV. As amostras foram previamente dispersas em ultrassom, cerca de 10 mg foram adicionadas em 2 mL de metanol e agitadas por no mínimo 30 minutos. A solução dispersa foi gotejada em porta amostra de alumínio, seca, recoberta com ouro, e posteriormente analisada.

Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram realizados a partir da contagem de tamanho de partículas de cinco regiões distintas e com contagem de 300 a 400 partículas por amostra.

#### 4.2.3 Análise elementar (CHNS)

A análise elementar CHNS foi realizada em equipamento EA1108 da FISONs utilizando cistina como padrão, determinou-se o teor mássico de carbono, hidrogênio e nitrogênio (não houve presença de enxofre nas amostras).

#### 4.2.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada em termobalança de modelo SDT Q600 da TA Instruments e teve como objetivo verificar a perda de massa em função da temperatura e a diferença de temperatura da amostra com um padrão inerte de referência. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida até 850 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Utilizou-se uma vazão de 30 mL/min de ar sintético (atmosfera oxidante) ou nitrogênio (atmosfera inerte) dependendo da análise. Os termogramas em atmosfera inerte foram obtidos em câmara purgada previamente por 30 minutos a fim de garantir que não houvesse a presença de oxigênio durante a análise.

#### 4.2.5 Espectroscopia de infravermelho no modo ATR

A análise de infravermelho por transformada de Fourier foi feita em equipamento da Bruker modelo Vertex 70. As medidas foram realizadas utilizando o acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS e janela de KBr. Os espectrogramas foram obtidos com 36 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na região do infravermelho médio (4000-300 cm<sup>-1</sup>). O espectro de referência que foi subtraído do espectro medido da amostra foi coletado com o porta amostra vazio nas mesmas condições.

#### 4.2.6 Fisissorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram obtidas em equipamento ASAP 2420 na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) com a finalidade de determinar propriedades texturais, como o volume de microporos, a área superficial externa e o volume total de poros. Aproximadamente 150 mg de amostra foi previamente tratada na temperatura de 150 °C por 24 h para a retirada de água e gases fisicamente adsorvidos na superfície. O volume de microporos e a área externa foram determinados pelo método t-plot [156]. Este método correlaciona o volume de gás adsorvido com a espessura média da camada de nitrogênio adsorvido.

Os valores de espessura foram calculados em função da pressão relativa  $p/p^o$  mediante a equação de Harkins e Jura (Equação 4) [157, 158].

$$t(\text{\AA}) = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log \frac{p}{p^o}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:  $t$  = espessura média da camada de nitrogênio adsorvido  
 $p$  = pressão no equilíbrio  
 $p^o$  = pressão de vapor saturado na temperatura de análise

#### 4.2.7 Fisissorção de CO<sub>2</sub>

As isotermas de fisissorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas em equipamento ASAP 2020 na temperatura de 0 °C. A análise teve como finalidade determinar o volume de microporos e avaliar a acessibilidade para as amostras com microporos estreitos [159]. Para as medidas, aproximadamente 150 mg de amostra foi previamente tratada na temperatura de 150 °C para a retirada de água e gases fisicamente adsorvidos na superfície. O volume de microporos foi estimado a partir do método de Dubinin-Astakhov, Equação 5 [160, 161]:

$$\log(V) = \log(V_0) - \left[ \frac{RT}{\beta E_0} \right]^n \cdot \left[ \log \frac{p^o}{p} \right]^n \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:  $p$  = pressão no equilíbrio  
 $p^o$  = pressão de vapor saturado na temperatura de análise  
 $T$  = temperatura de análise  
 $V$  = volume adsorvido na pressão de equilíbrio  
 $V_0$  = capacidade de adsorção na monocamada  
 $n$  = expoente Astakhov  
 $R$  = constante dos gases  
 $E_0$  = energia característica  
 $\beta$  = coeficiente de afinidade do gás analisado ( $\beta_{\text{CO}_2} = 0.46100$ )

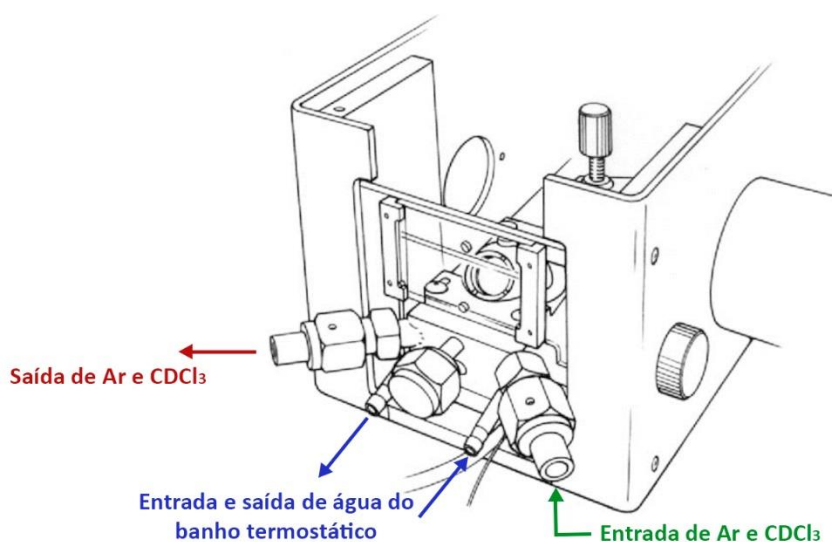
O precursor deste método é o de Dubinin-Radushkevich, e este possui equação proposta similar a Equação 5, mas o valor de do expoente de Astakhov ( $n$ ) fixo em 2. Destaca-se que ambos os métodos têm como base a equação de Polanyi de adsorção potencial [162]. Como a equação de Dubinin-Radushkevich é aplicável apenas para sólidos com microporos uniformes, foi proposta a equação de Dubinin-Astakhov que é um refinamento desta equação [161]. A equação de Dubinin-Astakhov é aplicável para carbonos com poros não uniformes e MOFs [163–165]. Antes de escolher o método que seria utilizado no presente trabalho, foram aplicados os dois

para uma mesma isoterma. Constatou-se que o melhor ajuste foi para o método Dubinin-Astakhov e que apresentou  $n$  próximo a 1.

#### 4.2.8 Espectroscopia de infravermelho no modo DRIFT com $\text{CDCl}_3$

Os espectros de infravermelho utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como molécula sonda foram obtidos em equipamento da Bruker modelo Vertex 70. A escolha do  $\text{CDCl}_3$  para determinar a basicidade, ao invés do clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), se deve a região em que esta molécula se adsorve quimicamente. As ZIFs, assim como outras estruturas que possuem material orgânico, possuem diversas bandas de infravermelho na região em que o  $\text{CHCl}_3$  adsorve nas ZIFs ( $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ) [166]. As medidas foram realizadas *in situ* no modo DRIFT utilizando o acessório Praying Mantis com cela de reação, banho acoplado e detector MCT. As amostras foram utilizadas na forma de pó com purga de argônio (Figura 42) e os espectros foram coletados com 64 varreduras na região do infravermelho médio com resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ . A metodologia experimental para avaliação da basicidade foi desenvolvida a partir de estudo de diversas análises realizadas na literatura com modificações [166–171].

Figura 42 – Cela de reação e acessório Praying Mantis utilizados no modo DRIFT com  $\text{CDCl}_3$



Adaptado: (HARRICK, 2014) [172]

Primeiramente foi determinada a linha de base (*background*) da análise utilizando KBr em pó. O KBr foi aquecido até 150 °C em fluxo de 100 mL/min de Ar por 60 min para remover umidade e outras moléculas adsorvidas na superfície. A temperatura foi reduzida até 100 °C e o espectro de referência coletado. Inseriu-se a amostra na cela de reação e esta foi aquecida até 150 °C com fluxo de 100 mL/min de Ar por 60 min. A amostra foi então resfriada até 30 °C, o fluxo reduzido para 30 mL/min e o espectro da amostra foi coletado. Vapor de CDCl<sub>3</sub> foi injetado juntamente com o fluxo de Ar e diversos novos espectros foram coletados. Os espectros foram subtraídos do espectro da amostra e o vapor de CDCl<sub>3</sub> foi injetado até não haver alteração significativa na intensidade da banda na região de interesse. (2280-2200 cm<sup>-1</sup>).

A partir do deslocamento da banda de CDCl<sub>3</sub>, estimou-se a afinidade protônica (PA) para cada banda evidenciada utilizando a Equação 6 proposta por Paukshtis [173, 174]:

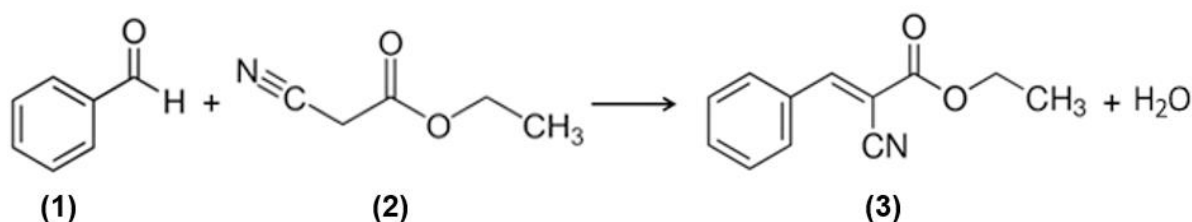
$$\log \Delta\nu_{C-D} = 0,0066 \cdot PA - 4,36 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:  $\Delta\nu_{C-D}$  = diferença entre o  $\nu_{C-D}(\text{CDCl}_3)$  –  $\nu_{C-D}(\text{banda})$   
 $\nu_{C-D}(\text{CDCl}_3)$  = número de onda correspondente ao centro da banda do CDCl<sub>3</sub> fisicamente adsorvido  
 $\nu_{C-D}(\text{banda})$  = número de onda correspondente ao centro de banda do sítio básico  
 PA = afinidade protônica

#### 4.3 Aplicação das ZIFs na reação de condensação de Knoevenagel

As amostras foram testadas para a reação modelo de condensação de Knoevenagel, promovida por catálise básica. A reação utilizada está apresentada na Figura 43, foram utilizados benzaldeído (**1**) e cianoacetato de etila (**2**) como reagentes para formação de etil  $\alpha$ -cianocinamato (**3**) e descrita com mais detalhes na seção 2.1.6.2. Os reagentes utilizados tanto para as reações quanto para a calibração estão descritos na Tabela 12.

Figura 43 – Reação de condensação de Knoevenagel do benzaldeído com cianoacetato de etila



Fonte: própria

Tabela 12 – Reagentes utilizados para a reação de condensação de Knoevenagel

	Reagentes	Função na reação	Fabricante	Pureza
(1)	Benzaldeído	Reagente	Sigma-Aldrich	99%
(2)	Cianoacetato de etila	Reagente	Sigma-Aldrich	98%
(3)	Etil α-cianocinamato	Produto	Sigma-Aldrich	99%
(4)	Etanol	Solvente	Sigma-Aldrich	99,5%

Fonte: própria

A avaliação cinética das amostras foi realizada em reator encamisado com temperatura controlada por banho termostático (30 °C ou 40 °C). As reações foram realizadas em um volume de 20 mL com 85% m/m<sub>total</sub> de solvente, proporção 1:1 dos reagentes e 3% m/m<sub>reag.</sub> de catalisador. Para obter o comportamento cinético, foram coletadas alíquotas (0,25 mL cada) nos tempos: 0; 1; 2,5; 5; 10; 15; 30; 60 e 120 min. As alíquotas foram filtradas com microfiltro e quantificadas em um cromatógrafo a gás modelo CG2010 da Shimadzu, com detector de ionização de chama (FID) e coluna RTX-1. No Apêndice C estão apresentadas as configurações utilizadas no equipamento de cromatografia e na Figura 103 um cromatograma tipicamente obtido nesta reação.

A conversão para etil α-cianocinamato foi calculada a partir da Equação 7, e a calibração (Figura 104) e a dedução da equação estão apresentados também na Apêndice C.

$$X(\%) = \frac{mol_{benzaldeido\ inicial} - mol_{benzaldeido}}{mol_{benzaldeido\ inicial}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: X = conversão do benzaldeído em produto

Realizou-se o cálculo da frequência de reação no tempo zero (TOF<sub>0</sub>), para estimar a atividade catalítica inicial das ZIFs sintetizadas (Equação 8). Considerou-se o número de mols de nitrogênio de cada ZIF como sítio ativo para a condensação de Knoevenagel ( $N_S$ ). A taxa de reação foi calculada a partir da derivada no tempo zero e os pontos cinéticos foram ajustados pela equação hiperbólica [ $y = (a \cdot x)/(b+x)$ ].

$$TOF_0 = \frac{C_{A0} \cdot V \cdot \left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{t=0}}{N_S \cdot m_{cat.}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:  $C_{A0}$  = concentração inicial de reagente = 0,558 mol/L

$V$  = volume reacional = 0,02 L

$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{t=0}$  = taxa de reação no tempo zero

$N_S$  = mol de sítios por grama de catalisador

$m_{cat.}$  = massa de catalisador = 0,0735g

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta a caracterização de ZIFs de Zn(II) e Co(II) sintetizadas e aplicadas na reação de condensação de Knoevenagel. A fim de facilitar a discussão dos resultados, esta seção foi dividida de acordo com os métodos de síntese utilizados (item 4.1) e, quando necessário, subdivida de acordo com as caracterizações realizadas (item 4.2) e ensaios catalíticos (item 4.3).

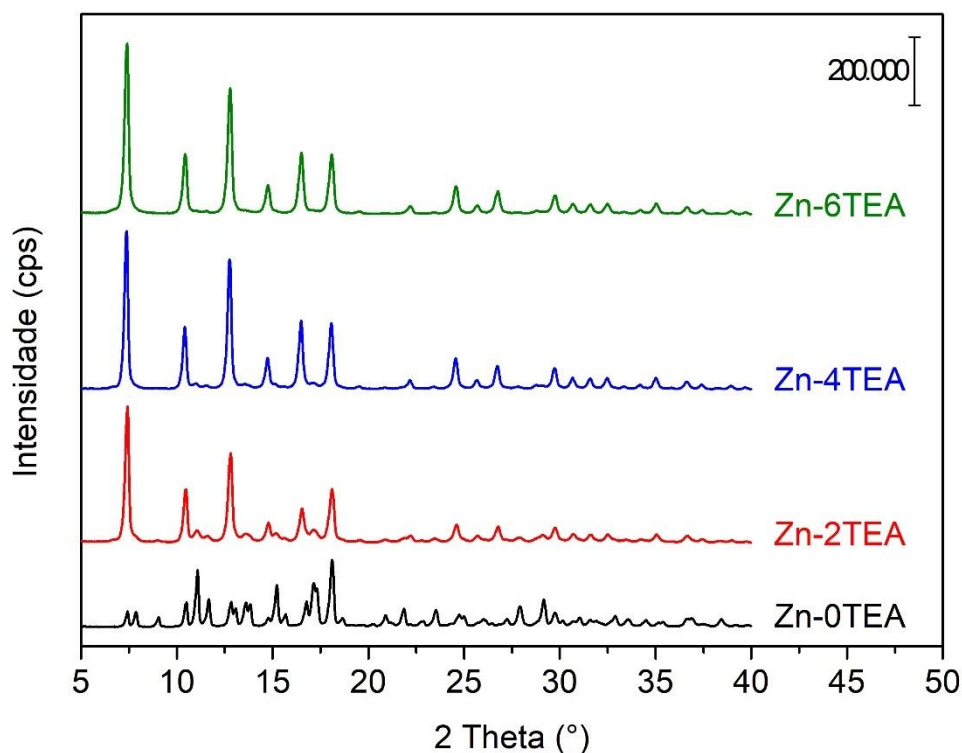
### 5.1 ZIFs de Zn(II) ou Co(II) sintetizadas com trietilamina

Nesta etapa do trabalho, foram preparados materiais compostos por 2-metilimidazolato e Zn(II) ou Co(II) na estrutura. As amostras sintetizadas foram avaliadas quanto a: estrutura formada, capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, composição, estabilidade térmica, basicidade, cinética e estabilidade na reação de Knoevenagel.

#### 5.1.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas das amostras sintetizadas com zinco na estrutura estão apresentados na Figura 44. Verifica-se que a Zn-0TEA, sintetizada sem a presença de trietilamina (TEA), formou a estrutura ZIF-L (CCDC–1509273, Figura 105 do Apêndice D) [100]. Já quando se adicionou TEA à composição de síntese (Zn-2TEA, Zn-4TEA e Zn-6TEA), foi formada a estrutura ZIF-8 (CCDC–602542, Figura 106 do Apêndice D) [61]. As amostras Zn-2TEA e Zn-4TEA apresentaram picos evidentes da estrutura ZIF-8 e picos visíveis entre 2 $\theta$  de 10°-12,5° referentes a estrutura ZIF-L (com menor intensidade para a ZIF-4TEA).

Figura 44 – Difratogramas das ZIFs de Zn(II) sintetizados com trietilamina



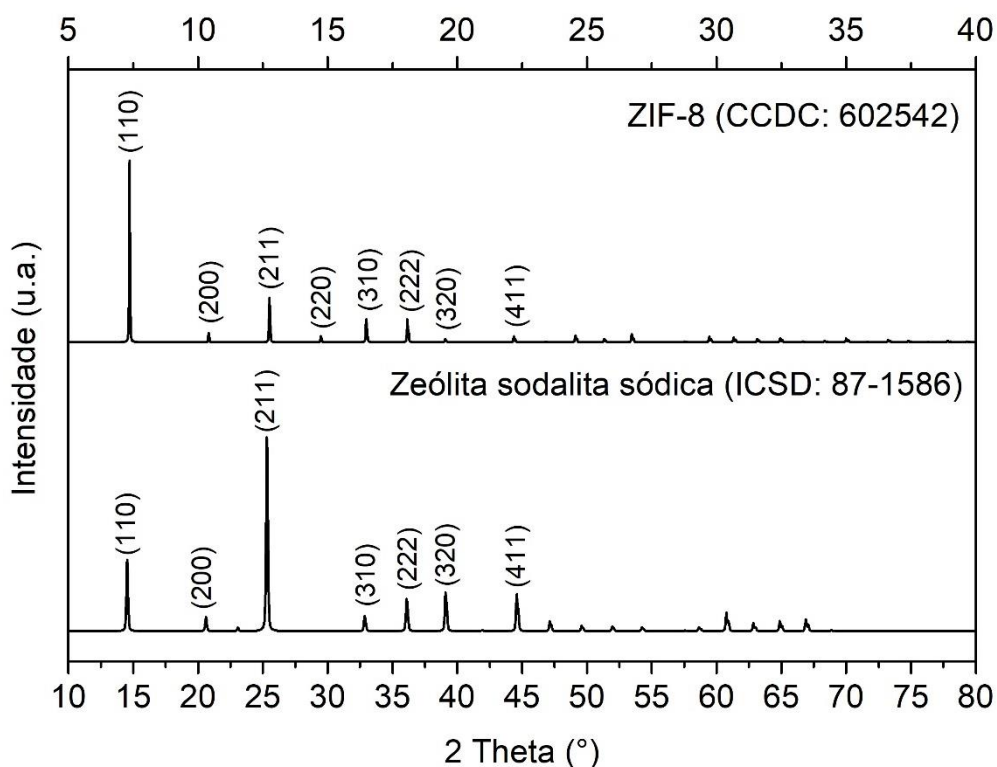
Fonte: própria

A amostra nomeada Zn-6TEA, sintetizada na proporção molar equivalente de TEA e 2-MeIM, apresentou apenas picos referentes a estrutura ZIF-8. Gross e colaboradores obtiveram resultados semelhantes ao sintetizar a estrutura ZIF-8 em meio aquoso utilizando trietilamina como agente desprotonador. No estudo citado, concluiu-se que uma proporção molar de pelo menos 1:1 de TEA:2-MeIM seria necessária para formação da ZIF-8 em meio aquoso [99]. Para haver formação da estrutura, a TEA precisa primeiramente desprotonar o 2-MeIM (Figura 29) para posteriormente formar a ligação com o Zn(II) [94]. Quando metanol é utilizado como solvente, a desprotonação ocorre sem necessidade de adição de base ou elevado excesso de ligante orgânico [175]. A distância interplanar dos seis primeiros picos da Zn-6TEA foi calculada a partir da lei de Bragg e os resultados estão apresentados na Tabela 22 no Apêndice E. Tem-se que a célula unitária da ZIF-8 é cúbica, sendo assim, é possível estimar o parâmetro de rede médio a partir das distâncias interplanares. A Zn-6TEA apresentou um parâmetro de rede médio de  $1,697 \pm 0,002$  nm (Tabela 22 no Apêndice E), valor este próximo ao encontrado por Park e colaboradores (CCDC-602542) de 1,699 nm [61], havendo uma diferença de 0,15% entre os resultados. Esta diferença pode estar relacionada ao diferente método de

síntese utilizado para obtenção da ZIF-8 e a outras questões operacionais, como: a exatidão da aproximação dos picos de difração por equação gaussiana e a própria precisão do equipamento de DRX utilizado.

A estrutura da ZIF-8, visivelmente formada na Zn-6TEA, possui átomos Zn(II) coordenados na forma tetragonal ligados a grupos 2-metilimidazolatos. A ligação destes tetraedros com o grupo imidazolato em um ângulo de  $145^\circ$  (Figura 19) resulta na formação da topologia sodalita conhecida em zeólitas (Figura 20) [61]. Na Figura 45 são apresentados os padrões de difração das estruturas ZIF-8 (CCDC-602542) e zeólita sodalita sódica (ICSD-87-1586). Nota-se na Figura 45, apresentada com eixo X duplo na parte superior e inferior, que os planos de difração correspondentes a topologia sodalita estão presentes em diferentes ângulos  $2\theta$  para cada material. A presença de picos de difração a menores ângulos de difração da ZIF-8, quando comparada a zeólita sodalita, se deve a maior distância interplanar desta estrutura. A partir dos padrões de difração cristalográficos especificados anteriormente, verifica-se que a ZIF-8 apresenta célula unitária cúbica com parâmetro de rede  $a = 1,6991$  nm e a zeólita sodalita na forma sódica apresenta célula unitária cúbica com parâmetro de rede  $a = 0,8616$  nm. Estas dimensões estão coerentes com o fato da distância interplanar da ZIF-8 ser superior à zeólita análoga, pois a distância interplanar e a dimensão da célula unitária são diretamente proporcionais.

Figura 45 – Padrões de difração da ZIF-8 e da zeólita sodalita na forma sódica

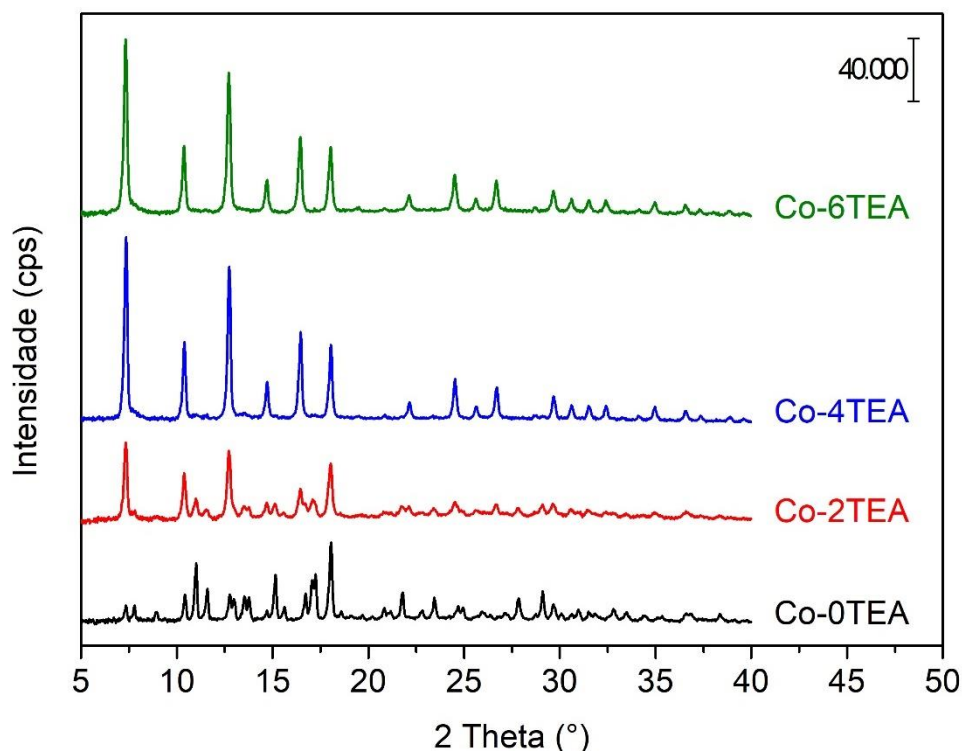


Obs.: No canto direito superior de cada estrutura está especificado o banco de dados utilizado com o respectivo código de padrão de difração cristalográfico

Fonte: própria

Os difratogramas das amostras sintetizadas com Co(II) na estrutura estão apresentados na Figura 46. Assim como para a amostra sintetizada com Zn(II) e sem trietilamina, a Co-0TEA formou a mesma estrutura ZIF-L. Zhang e colaboradores em 2015 sintetizaram pela primeira vez a ZIF-L de Co(II), atribuindo a este material a nomenclatura ZIF-L-Co [101]. Quando adicionada trietilamina (TEA) à síntese destes materiais ocorre a formação da estrutura ZIF-67 (CCDC-671073, Figura 107 do Apêndice D). A estrutura ZIF-67 é análoga à ZIF-8, apresentando a mesma topologia sodalita [85]. A Co-2TEA apresentou tanto picos referentes a estrutura ZIF-L-Co quanto a estrutura ZIF-67. O maior teor de TEA da Co-4TEA, se comparada à Co-2TEA, foi suficiente para reduzir os picos de difração da fase ZIF-L-Co a picos de baixa intensidade (entre  $2\theta$  de  $10^\circ$ - $12,5^\circ$ ) e aumentar a intensidade dos picos referentes a estrutura ZIF-67. A Co-6TEA apresentou apenas picos de difração correspondentes a estrutura ZIF-67.

Figura 46 – Difratogramas das ZIFs de Co(II) sintetizados com trietilamina

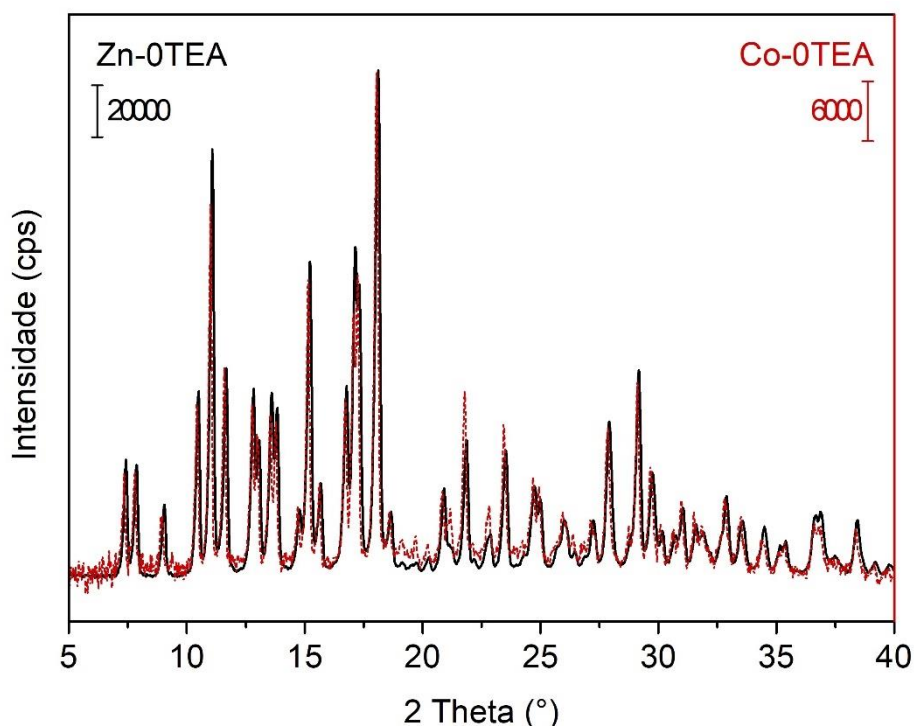


Fonte: própria

Assim como foi feito para a Zn-6TEA, calculou-se a distância interplanar dos seis primeiros picos da Co-6TEA a partir da lei de Bragg e os resultados estão apresentados na Tabela 23 no Apêndice E. A célula unitária da ZIF-67 é cúbica e o parâmetro de rede médio da Co-6TEA foi calculado a partir das distâncias interplanares. A Co-6TEA apresentou um parâmetro de rede médio de  $1,704 \pm 0.001$  nm (Tabela 23 no Apêndice E), valor este próximo ao encontrado por Banerjee e colaboradores (CCDC–671073) de 1,696 nm [85], havendo uma diferença de 0,5% entre os resultados. Novamente, esta diferença pode estar relacionada ao diferente método de síntese utilizado para obtenção da ZIF-67 e a questões operacionais.

Contraopondo o desenvolvimento dos difratogramas das ZIFs de Zn(II) e das ZIFs de Co(II), constata-se um comportamento similar com o aumento do teor de TEA. No entanto, as amostras com cobalto na estrutura apresentaram menor intensidade de sinal devido à mudança do cátion metálico na estrutura. Os difratogramas das amostras Zn-0TEA e Co-0TEA foram comparados na Figura 47. É possível verificar que as amostras sem TEA, quando normalizadas pela intensidade, apresentam os mesmos picos de difração referentes a estrutura ZIF-L.

Figura 47 – Difratogramas normalizados das amostras Zn-0TEA e Co-0TEA

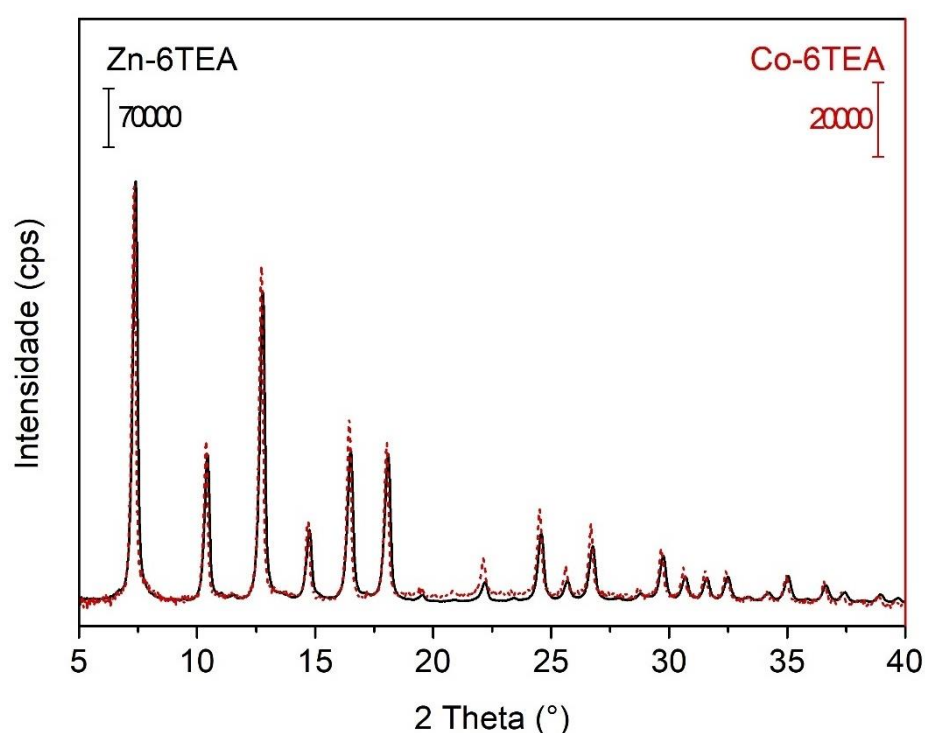


Fonte: própria

Foram também comparados os difratogramas das amostras Zn-6TEA e Co-6TEA, apresentados na Figura 48. Quando normalizadas pela intensidade de sinal, as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA apresentaram os mesmos picos de difração correspondentes as estruturas ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente. A capacidade do  $\text{Zn}^{2+}$  e do  $\text{Co}^{2+}$  formarem estruturas ZIFs similares quando ligadas ao 2-metilimidazolato, se deve a regra da soma das valências (SV) dos cátions metálicos e ao raio iônico de ligação. Para formação de qualquer ZIF que seja, deve-se obedecer a regra da soma das valências dos cátions metálicos, podendo esta ser calculada pela segunda regra de Pauling [176]. Tan e colaboradores demonstraram que para as ZIFs serem formadas, a SV deve ficar entre 0,75 e 1,25 [63]. Os cátions metálicos  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  nas estruturas ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente, apresentam  $\text{SV} = 1$ . As estruturas ZIFs possuem em sua rede o ânion imidazolato ligado a dois cátions metálicos ( $\text{M}^{2+}-\text{Im}^{-}-\text{M}^{2+}$ ), onde **M** é o cátion metálico e **Im** o imidazolato. Tem-se que a coordenação metálica deve ser tetraédrica para que haja a formação das ZIFs (assim como em zeólitas) [62]. Desta forma, a soma das valências é a soma das forças de ligação eletrostáticas de cada metal, que são dadas pela fração da carga do cátion

metálico dividida pela coordenação metálica. No caso da ZIF-8 e ZIF-67, a carga metálica é 2+ e a coordenação tetraédrica (4), resultando em uma força de ligação eletrostática de 2/4. Ao somar a força de ligação dos dois cátions metálicos ligados ao imidazolato, obtêm-se a  $SV = 1$  ( $SV = 1 \cdot (2/4) + 1 \cdot (2/4) = 1$ ). O raio iônico do cátion metálico, por sua vez, influencia na distância de ligação e na estrutura a ser formada. Os raios iônicos do  $Zn^{2+}$  (0,6 Å) e do  $Co^{2+}$  (0,58 Å) são próximos, favorecendo a formação de estruturas semelhantes quando ligadas ao 2-metilimidazolato.

Figura 48 – Difratogramas normalizados das amostras Zn-6TEA e Co-6TEA



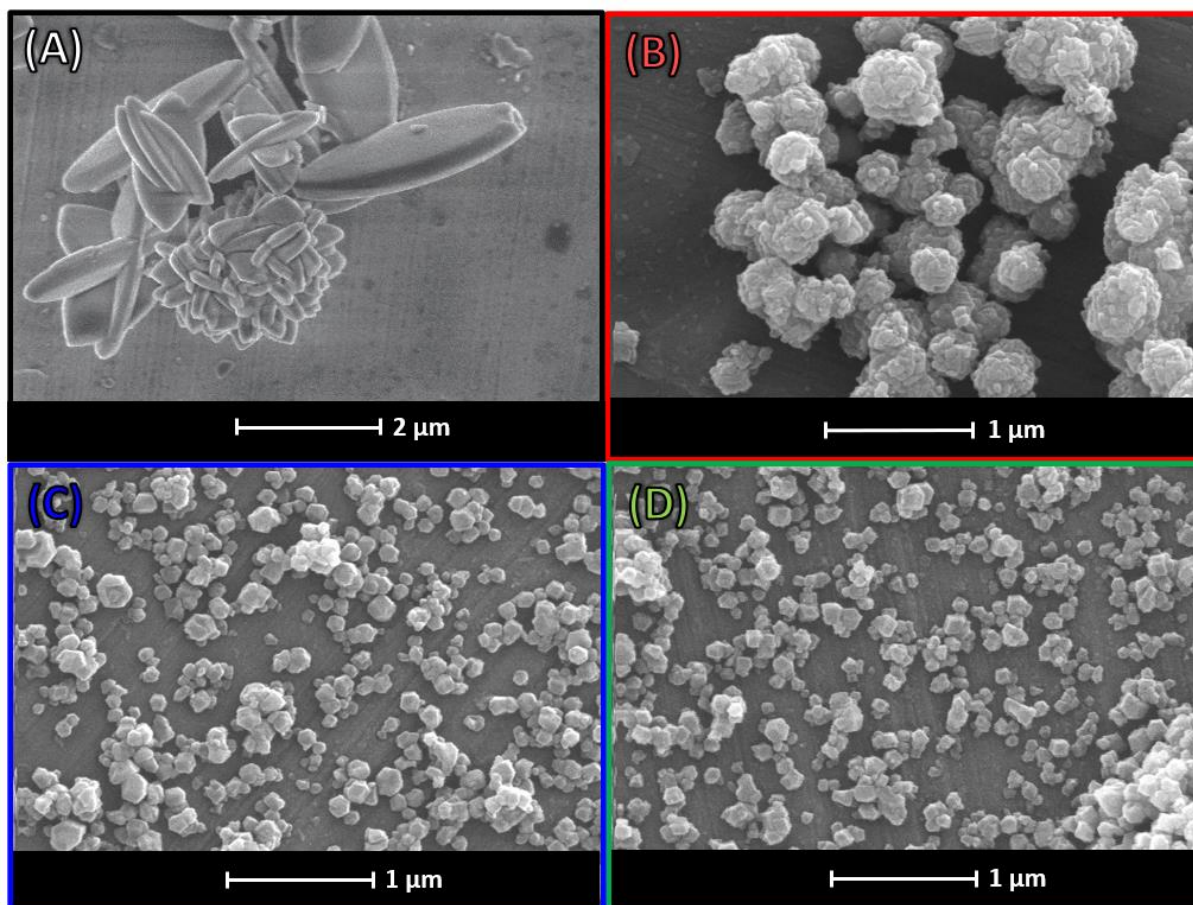
Fonte: própria

Foram estimados os tamanhos médios de cristalito pela equação de Scherrer para as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA (Apêndice E, Tabela 22 e Tabela 23). A Zn-6TEA teve tamanho médio de cristalito de 25,1 nm enquanto a Co-6TEA apresentou um tamanho médio de cristalito de 30,3 nm. Sendo assim, os cristalitos são menores para a amostra Zn-6TEA com estrutura ZIF-8. Pan e colaboradores encontraram cristalitos com tamanho médio na faixa de ~70 nm calculando pela equação de Scherrer para ZIF-8 [92]. A ZIF-8 de Pan e colaboradores foi sintetizada sem a presença de agente desprotonador, o que resultou em cristalitos maiores quando comparados ao presente trabalho.

### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As ZIFs de Zn(II) foram avaliadas quanto ao formato e tamanho de partícula por microscopia eletrônica de varredura, as micrografias e os gráficos de distribuição de tamanho de partícula estão apresentados nas Figura 49 e Figura 50, respectivamente.

Figura 49 – Microscopias eletrônicas de varredura das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina

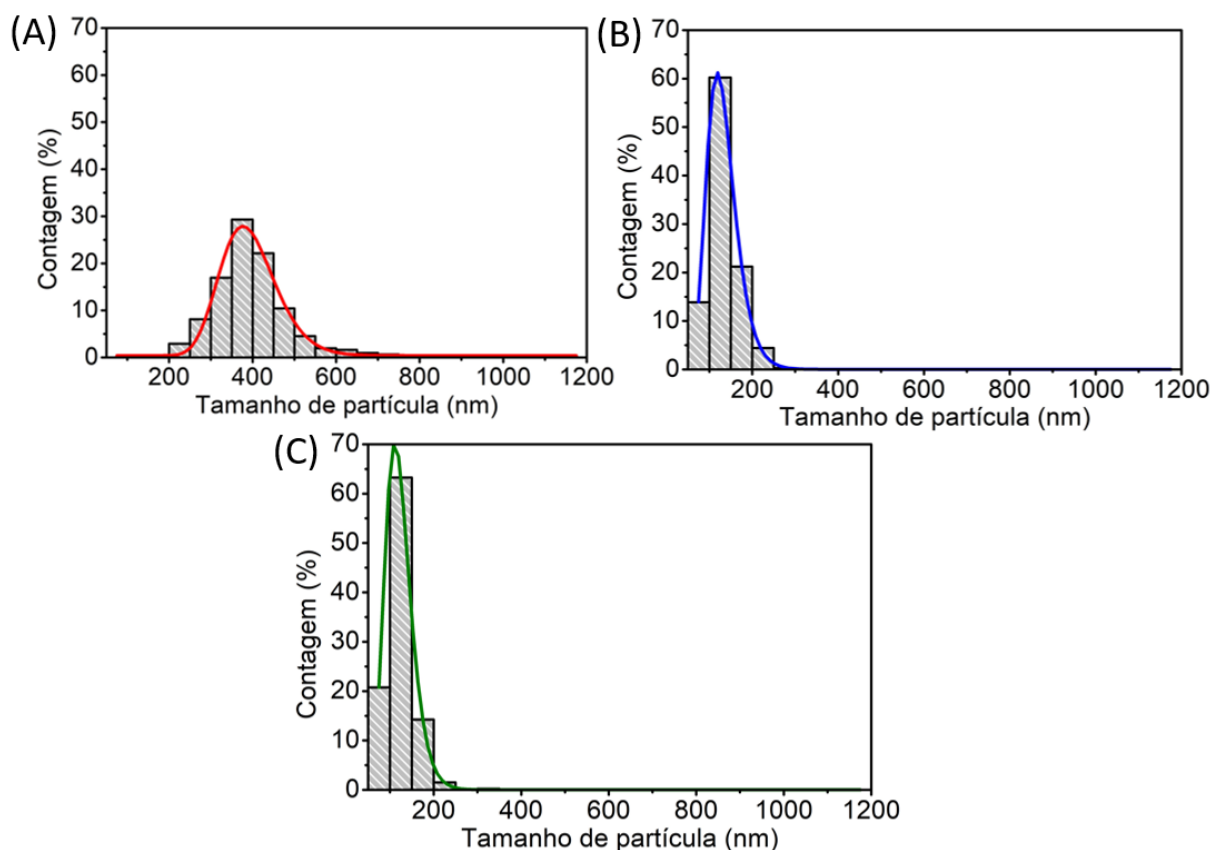


Onde: (A) Zn-0TEA; (B) Zn-2TEA; (C) Zn-4TEA e (D) Zn-6TEA  
Fonte: própria

A Zn-0TEA apresentou partículas com o formato de “folhas”, formato característico das partículas da estrutura ZIF-L, com a presença de alguns aglomerados. A estrutura ZIF-L da Zn-0TEA havia sido aferida previamente por difração de raios X (Figura 44) [100]. É possível verificar pela Figura 49 (a) que as partículas no formato de folha possuem tamanhos variados na faixa micrométrica, com tamanho médio aproximado de  $3,5 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$  (comprimento x largura x profundidade). A Figura 49 (b) apresenta as partículas da amostra Zn-2TEA que possui as estruturas ZIF-L e ZIF-8 na composição (Figura 44), partículas estas com

formato de esferas rugosas de diâmetro médio de  $397 \text{ nm} \pm 22\%$ . Em contrapartida, as amostras Zn-4TEA e Zn-6TEA apresentaram hábito de poliedro com tamanhos de partícula médio de  $133 \text{ nm} \pm 25\%$  e  $123 \text{ nm} \pm 25\%$ , respectivamente (Figura 49 (c) e (d); e Figura 50 (b) e (c)). Lembrando que ambas as amostras citadas são formadas essencialmente pela estrutura ZIF-8 como visto por difratometria na Figura 44. As partículas da ZIF-8 costumam apresentar hábito bem definido de dodecaedros rômnicos quando sintetizados com tamanhos homogêneos quando sintetizadas em metanol ou DMF [7, 175]. No entanto, quando sintetizada com DMF, a ZIF-8 tende a ter partículas muito maiores, como o trabalho de Tran e colaboradores que obteve partículas entre  $100\text{-}200 \mu\text{m}$  [84]. Não foram encontradas microscopias de varredura apresentando a mudança de hábito e tamanho das partículas com o aumento da proporção de TEA na síntese da ZIF-8 em meio aquoso.

Figura 50 – Distribuição de tamanho de partícula das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina



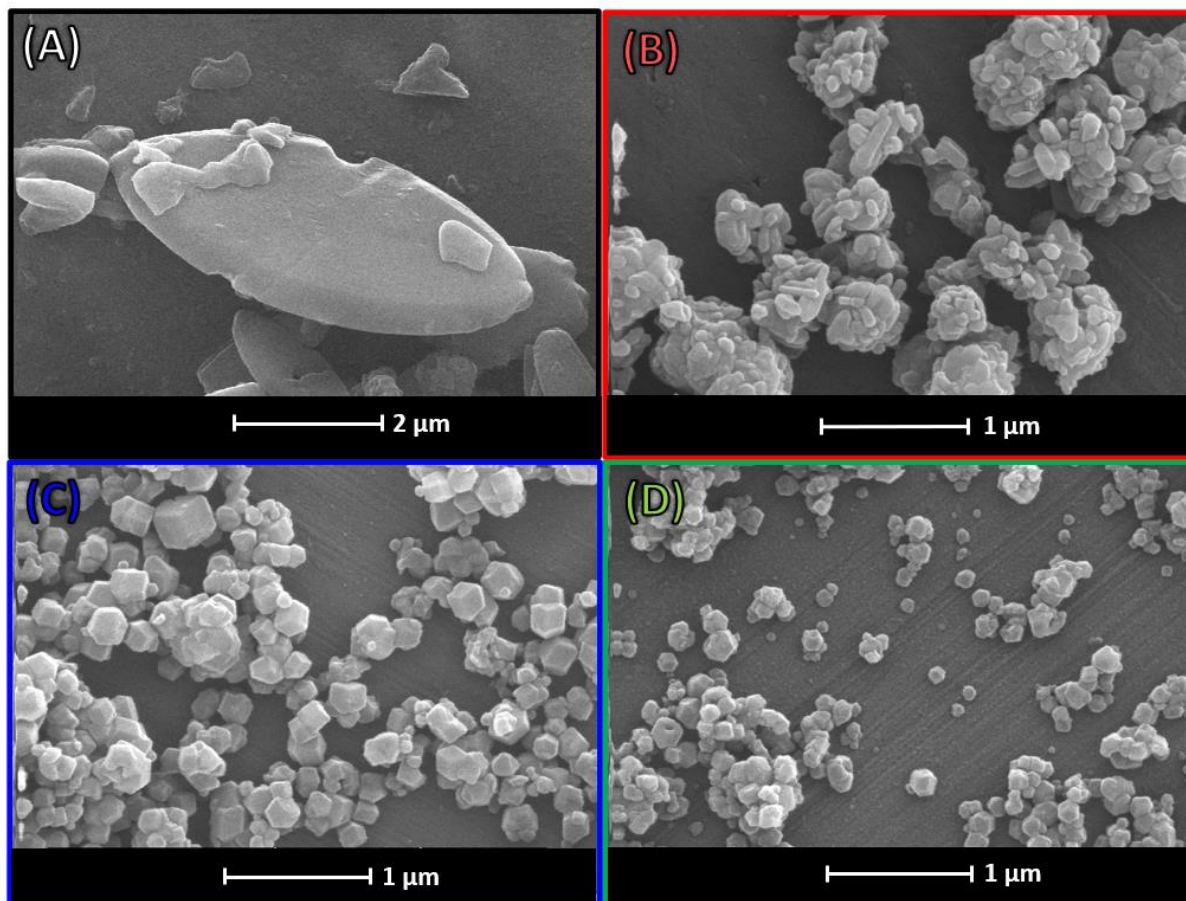
Onde: (A) Zn-2TEA; (B) Zn-4TEA e (C) Zn-6TEA

Fonte: própria

As ZIFs de Co(II) também foram avaliadas quanto ao formato e tamanho de partícula por microscopia eletrônica de varredura, as micrografias e os gráficos de

distribuição de tamanho de partícula estão apresentados nas Figura 51 e Figura 52, respectivamente.

Figura 51 – Microscopias eletrônicas de varredura das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina

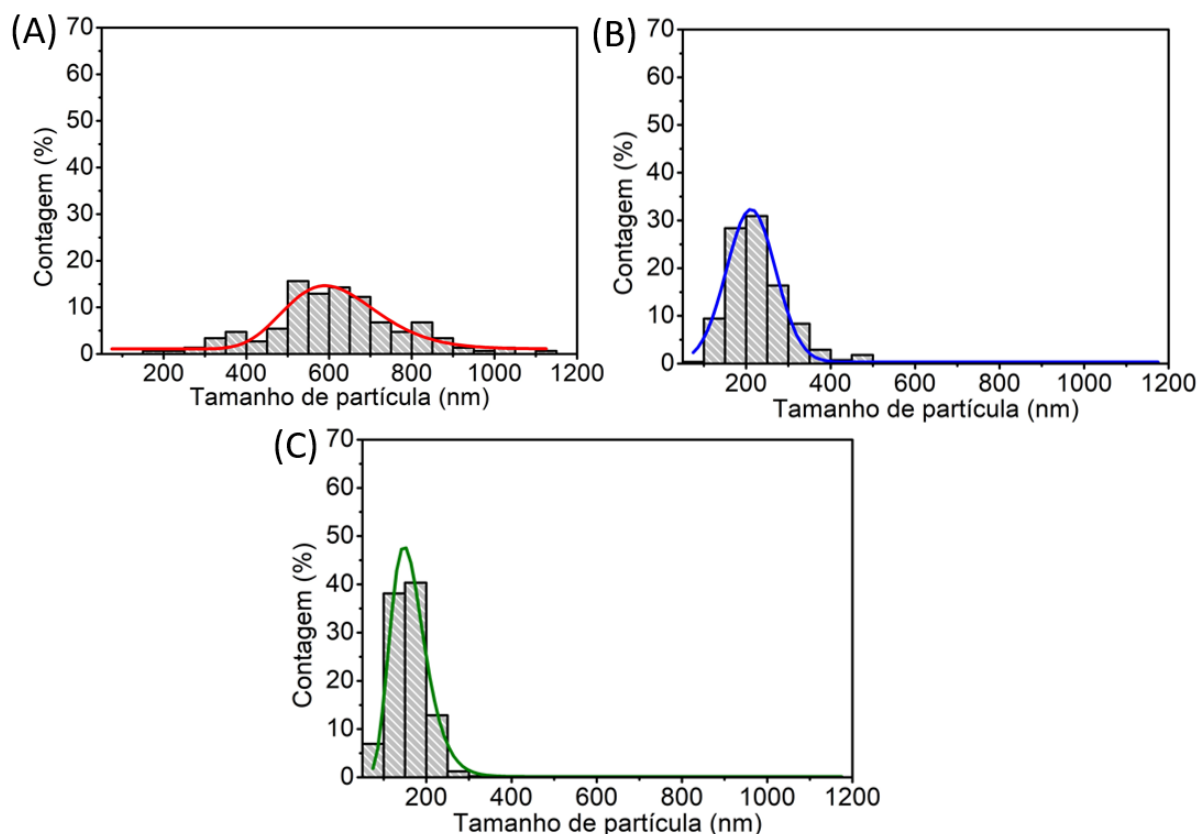


Onde: (A) Co-0TEA; (B) Co-2TEA; (C) Co-4TEA e (D) Co-6TEA  
Fonte: própria

A Co-0TEA, assim como a Zn-0TEA, apresentou partículas com o formato de “folhas”, formato característico das partículas da estrutura ZIF-L (Figura 51 (a)) [100, 101]. A estrutura ZIF-L foi verificada previamente por difração de raios X (Figura 46), e houve a presença de algumas imperfeições nas partículas da Co-0TEA que obteve tamanho de partícula na faixa micrométrica. A Figura 51 (b) apresenta as partículas da amostra Co-2TEA, a qual possui as estruturas ZIF-L e ZIF-67 na composição (Figura 46), partículas estas com formato de esferas rugosas de diâmetro médio de  $613 \text{ nm} \pm 27\%$ . As amostras Co-4TEA e Co-6TEA apresentaram hábito de poliedro com tamanhos de partícula médio de  $230 \text{ nm} \pm 32\%$  e  $158 \text{ nm} \pm 27\%$ , respectivamente (Figura 51 (c) e (d); e Figura 52 (b) e (c)). Lembrando que, assim como as ZIFs

sintetizadas com Zn(II), ambas as amostras de Co(II) citadas (Co-4TEA e Co-6TEA) são formadas essencialmente pela estrutura ZIF-67 (Figura 46).

Figura 52 – Distribuição de tamanho de partícula das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina



Onde: (A) Co-2TEA; (B) Co-4TEA e (C) Co-6TEA  
Fonte: própria

Zhang e colaboradores realizaram um estudo da transição da estrutura ZIF-L de Co(II) para a ZIF-67 em meio aquoso variando a proporção 2-MeIM:Co [101]. No trabalho em questão, foi possível verificar um comportamento parecido com as amostras do conjunto de ZIFs de Co(II) sintetizadas no presente trabalho. Aumentando a fração molar de síntese de 2-MeIM/Co, obtiveram partículas com formato na seguinte ordem: (1) folhas, (2) folhas estreitas, (3) flores, (4) poliedros rugosos e, por fim, (5) poliedros lisos. As partículas finais formadas por Zhang e colaboradores foram aproximadamente 10 vezes maiores que o presente trabalho devido à ausência de TEA [101]. No presente trabalho, pode-se ver uma mudança similar no formato das partículas com o aumento do fração molar de TEA/Co. Tem-se assim, que a sequência de formato de partículas citadas por Zhang e colaboradores com aumento quando a fração 2-MeIM/Co é similar ao efeito encontrado no presente

trabalho com o aumento da fração TEA/2-MeIM nas as ZIFs de Zn(II) e Co(II). Ademais, o tamanho médio das partículas das ZIFs de Co(II) foram superiores as partículas das ZIFs de Zn(II), considerando teor molar de TEA proporcional.

### 5.1.3 Análise elementar CHNS

As amostras Zn-0TEA e Zn-6TEA tiveram a composição avaliada por análise elementar de CNHS (Tabela 13). As concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio ficaram dentro do esperado para a Zn-0TEA quando comparada a estrutura ideal da ZIF-L. Quando analisadas as concentrações de carbono e hidrogênio na Zn-6TEA, vê-se que as proporções de carbono e hidrogênio estão respectivamente 3,7% e 3,35% acima do esperado. Tem-se também que a fração de nitrogênio está um pouco abaixo do valor da estrutura ideal. E apesar disso, a fração de N/Zn é de 4,6; valor este superior a fração de N/Zn = 4 esperada para a ZIF-8. Levando em consideração ainda que foi suposta a ausência de oxigênio na estrutura da Zn-6TEA, o que poderia levar a uma diferença ainda maior.

Tabela 13 – Análise elementar CHNS das amostras Zn-0TEA e Zn-6TEA

Valores experimentais						
Amostra	MOF <sup>1</sup>	%C	%H	%N	%O	%Zn
Zn-0TEA	ZIF-L	40,0	5,88	25,8	n/d	n/d
Zn-6TEA	ZIF-8	45,9	7,78	23,2	n/d	n/d
Valores esperados <sup>2</sup>						
MOF	Fórmula química	%C	%H	%N	%O	%Zn
ZIF-L	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3/2</sub> Zn	40,6	5,45	23,7	8,12	22,1
ZIF-8	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Zn	42,2	4,43	24,6	0	28,7

<sup>1</sup> Estrutura determinada a partir de difração de raios X

<sup>2</sup> Teores estimados a partir da fórmula química

n/d = não determinado

Fonte: própria

As possíveis causas para as discrepâncias entre os valores experimentais e estimados pela fórmula química são: defeitos na estrutura e moléculas ocluídas na estrutura ou na superfície [82, 177]. A Zn-6TEA pode apresentar defeitos devido à rápida formação das partículas durante a síntese, ocorrendo o cisalhamento destas devido à alta concentração de reagente [94, 178]. A trietilamina também pode ter contribuído para os defeitos, pois ela aumenta a velocidade da síntese e leva a formação de ZIFs com menores tamanhos de partícula com formatos menos definidos (como visto por MEV, Figura 49 e Figura 50) [99].

Shearier e colaboradores submeteram a ZIF-8 a um moinho de bolas por diferentes tempos a fim de inserir defeitos na estrutura [82]. Os autores observaram que os defeitos estruturais da ZIF-8 resultaram em menores tamanho de cristalitos, maiores áreas BET e maior afinidade com a água (originalmente a ZIF-8 possui caráter hidrofóbico). Eles propuseram que os defeitos ocorreriam na ligação entre o Zn(II) e o 2-MeIM (ligação mais fraca da estrutura) e que os anéis de seis membros parcialmente abertos supririam as ligações não saturadas por moléculas de H<sub>2</sub>O [82]. Apesar de que o método utilizado na inserção de defeitos na estrutura seja diferente, a possível presença de defeitos na Zn-6TEA poderia estar contribuindo para presença de H<sub>2</sub>O e hidroxilas no material. Conseqüentemente isso levaria a maiores %H na estrutura (7,78%). Inclusive a Zn-6TEA apresentou tamanho de cristalito médio menor de 25,1 nm, valor este consideravelmente menor que 43,75 nm da ZIF-8 de menor tamanho de cristalito do estudo citado [82].

Tian e colaboradores caracterizaram a ZIF-8 nanométrica suportada em filme fino de ouro por XPS. Neste estudo, encontraram bandas advindas de diferentes espécies na superfície da ZIF-8: 1) 2-MeIM não ligado ao Zn (N-H na região N 1s); 2) Carbono proveniente da exposição ao ar (região C 1s); 3) Carbonato ligado ao zinco (regiões C 1s e O 1s); 4) Água ou hidroxilas ligadas ao zinco (região O 1s) [179]. A presença dessas espécies na superfície da Zn-6TEA explicaria os maiores teores de carbono e hidrogênio além da maior proporção de N/Zn se comparada a estrutura ideal.

#### 5.1.4 Termogravimetria

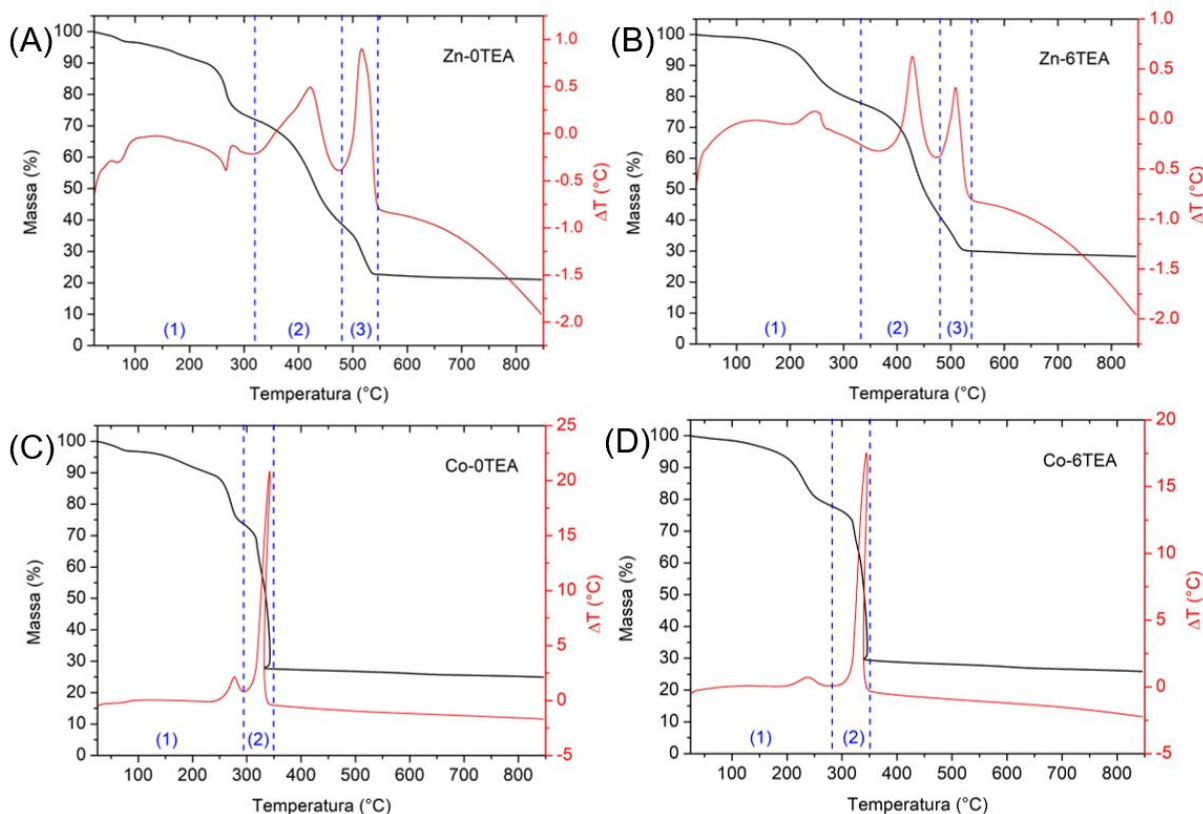
A Figura 53 apresenta as amostras Zn-0TEA, Zn-6TEA, Co-0TEA e Co-6TEA analisadas em termobalança e avaliadas quanto a perda de massa e diferença de temperatura sob fluxo de ar sintético. Ao comparar a Figura 53 (A) e (B) com a Figura 53 (C) e (D), nota-se uma forte influência do metal presente na estrutura, tanto na perda de massa quanto na diferença de temperatura. As amostras Zn-0TEA e Zn-6TEA apresentaram três regiões de perda de massa que resultaram em picos na análise térmica diferencial (DTA) e avaliados pela derivada da perda de massa (DTG):

- Zn-0TEA: (1) até 320 °C, (2) 320 °C a 480 °C e (3) 480 °C a 546 °C;
- Zn-6TEA: (1) até 332 °C, (2) 332 °C a 480 °C e (3) 480 °C a 539 °C.

Enquanto as amostras Co-0TEA e Co-6TEA apresentaram duas regiões de perda de massa pela DTA:

- Co-0TEA: (1) até 294 °C (2) 294 °C a 349 °C;
- Co-6TEA: (1) até 282 °C (2) 282 °C a 351 °C.

Figura 53 – Termogramas e análises térmicas diferenciais em ar sintético das amostras (A) Zn-0TEA, (B) Zn-6TEA, (C) Co-0TEA e (D) Co-6TEA



Fonte: própria

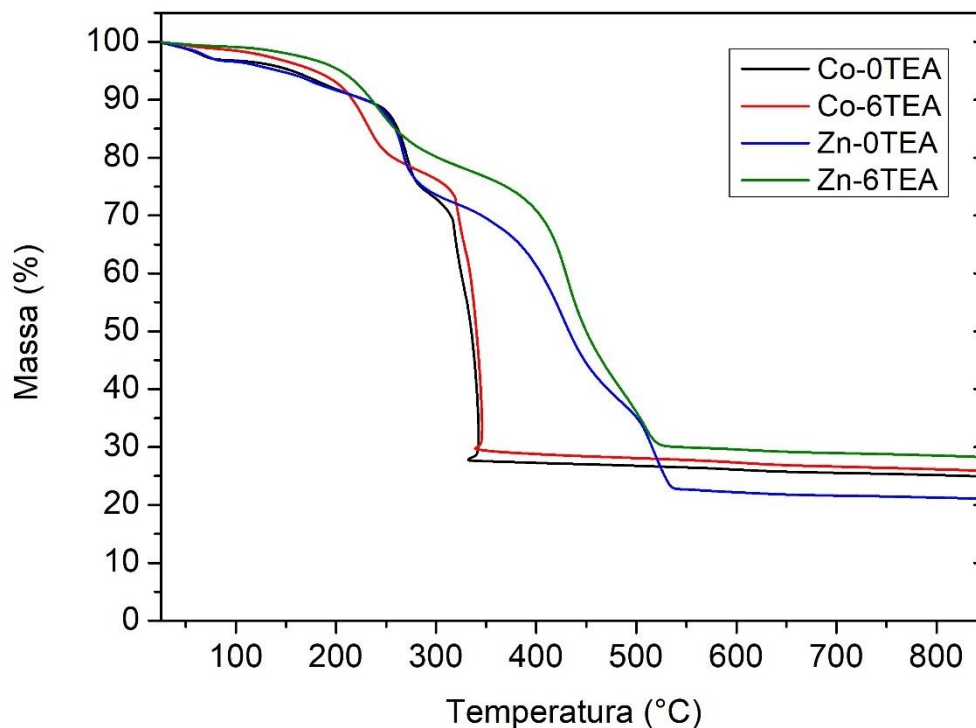
Wu e colaboradores estudaram a natureza da termólise para as ZIF-8 e ZIF-67. Eles encontraram duas regiões de perda para a ZIF-8 (300-450 °C e 450-550 °C) e uma para a ZIF-67 (perda rápida após 300 °C) [180]. As regiões são próximas às encontradas no presente trabalho, porém no estudo de Wu e colaboradores não houve perda expressiva de massa até 300 °C. A perda de massa até 300 °C da Zn-6TEA dá suporte à discussão realizada quanto a análise elementar (item 5.1.3), de que haveria presença de defeitos na estrutura da amostra levando a presença de água, hidroxila, carbonato e moléculas ocluídas na estrutura. Todas as amostras da Figura 53 apresentaram perda de massa entre 25-30% até 300 °C.

O estudo de Wu e colaboradores propôs também o que ocorre em cada região de perda de massa utilizando FTIR e teoria do funcional da densidade (DFT) [180]. Em uma primeira etapa, seria a expansão do 2-MeIM no anel de seis membros da estrutura da ZIF-8 com a temperatura (até 325 °C). Uma segunda etapa de perda de massa em que ocorre simultaneamente o encolhimento entre as ligações do N do 2-MeIM com o Zn devido a expansão (325 °C- 400 °C). Terceira etapa onde acontece o colapso da estrutura a partir da quebra da ligação do Zn-N (acima de 400 °C). A ZIF-67 teria o mesmo efeito de expansão dos anéis com o aquecimento. Porém, como sua estrutura é mais rígida [80], haveria na sequência o colapso da estrutura acima de 300 °C (Figura 53 (C) e (D)). A menor temperatura para o colapso da ZIF-67 foi atribuída à distribuição eletrônica  $3d^7 4s^2$  da camada externa do átomo de Co levando a uma ligação não saturada com o átomo de N. Devido à insaturação, a ligação Co-N estaria mais propensa à oxidação durante o aquecimento [180].

Kida e colaboradores apresentaram os perfis de perda de massa dos reagentes 2-MeIM e nitrato de zinco em meio oxidante. Obtiveram que o 2-MeIM perde toda a sua massa até 300 °C e o nitrato de zinco estabiliza em 25% de massa até 325 °C resultando em ZnO [181]. Sendo assim sugere-se que resta apenas ZnO na massa final das amostras apresentadas na Figura 54, o que para uma ZIF-8 ideal seria aproximadamente 36% de massa final restante no termograma, e para a ZIF-67 seria aproximadamente 34% de massa final de CoO. As amostras Zn-6TEA e Co-6TEA apresentaram valores finais inferiores a estes, demonstrando que há presença de outras espécies, além da própria estrutura ZIF-8 e ZIF-67 respectivamente, que foram eliminadas durante o processo de aquecimento. Estas espécies poderiam ser

respectivas a presença de água e moléculas de 2-metilimidazol e trietilamina ocluídas na estrutura.

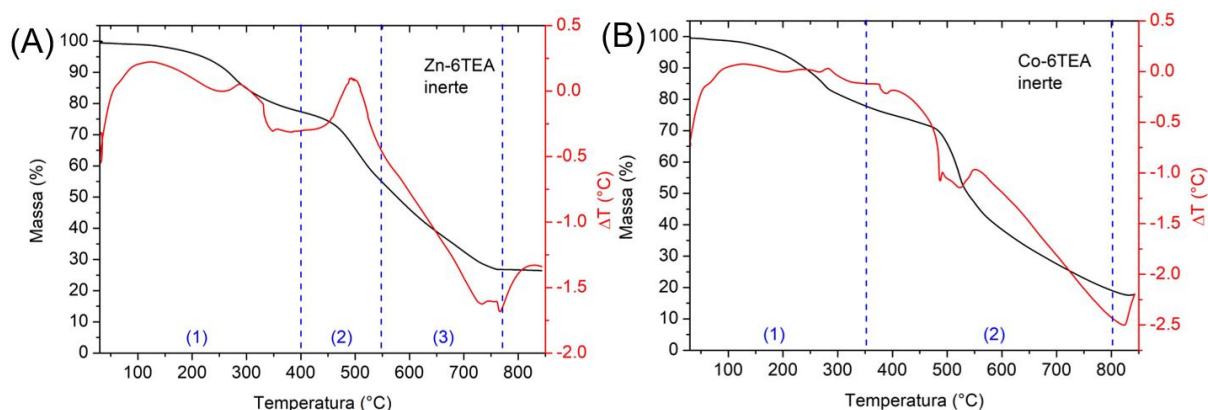
Figura 54 – Termogramas em ar sintético das amostras Zn-0TEA, Zn-6TEA, Co-0TEA e Co-6TEA



Fonte: própria

Foram realizados termogramas em atmosfera inerte para as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA (Figura 55, Figura 56 e Figura 57). Pode-se perceber valores baixos de DTA devido à ausência de reações de oxidação. Diferente da termogravimetria em atmosfera oxidante, a Co-6TEA apresentou perda de massa até 830 °C enquanto a Zn-6TEA apresentou perda de massa até 760 °C. Essa perda de massa mais lenta da Co-6TEA (oposto ao que foi encontrado em meio oxidante) se deve as ligações mais rígidas do Co-N como descrito previamente [80].

Figura 55 – Termogramas e análises térmicas diferenciais em nitrogênio da (A) Zn-6TEA e (B) Co-6TEA



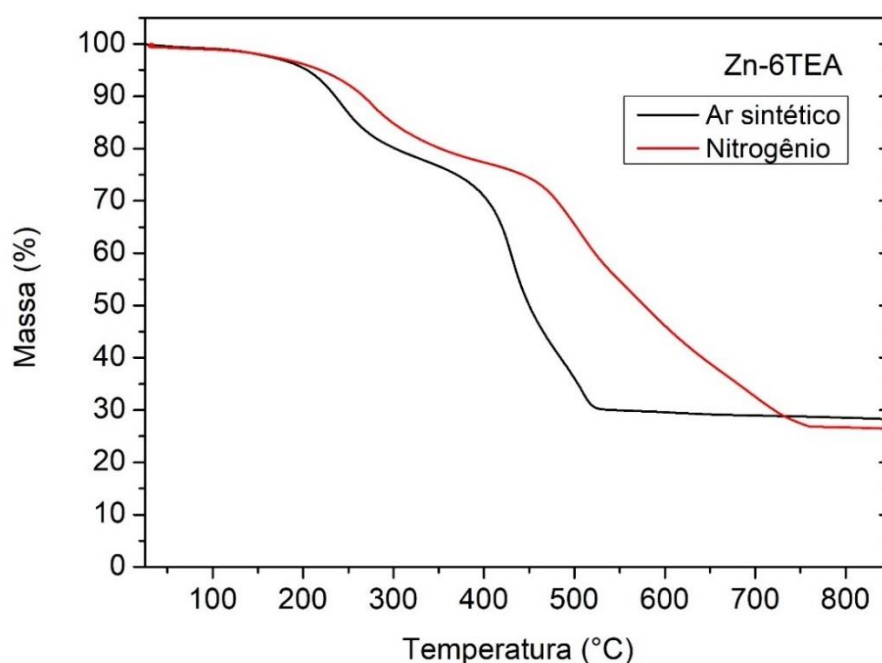
Fonte: própria

A Figura 56 apresenta a comparação da perda de massa para a Zn-6TEA em meio oxidante e meio inerte. Pode-se ver que as regiões de perda de massa foram deslocadas para maiores temperaturas em ambiente inerte e estas foram avaliadas novamente pela DTG:

- Zn-6TEA (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>): (1) até 332 °C, (2) 332 °C a 483 °C e (3) 483 °C a 546 °C;
- Zn-6TEA (N<sub>2</sub>): (1) até 400 °C, (2) 400 °C a 548 °C e (3) 548 °C a 771 °C.

Ademais, a Zn-6TEA apresenta uma maior perda de massa total. Isto já era esperado, pois não há formação de ZnO em ambiente inerte, apenas a formação de Zn metálico.

Figura 56 – Termogramas em meio oxidante e inerte da Zn-6TEA



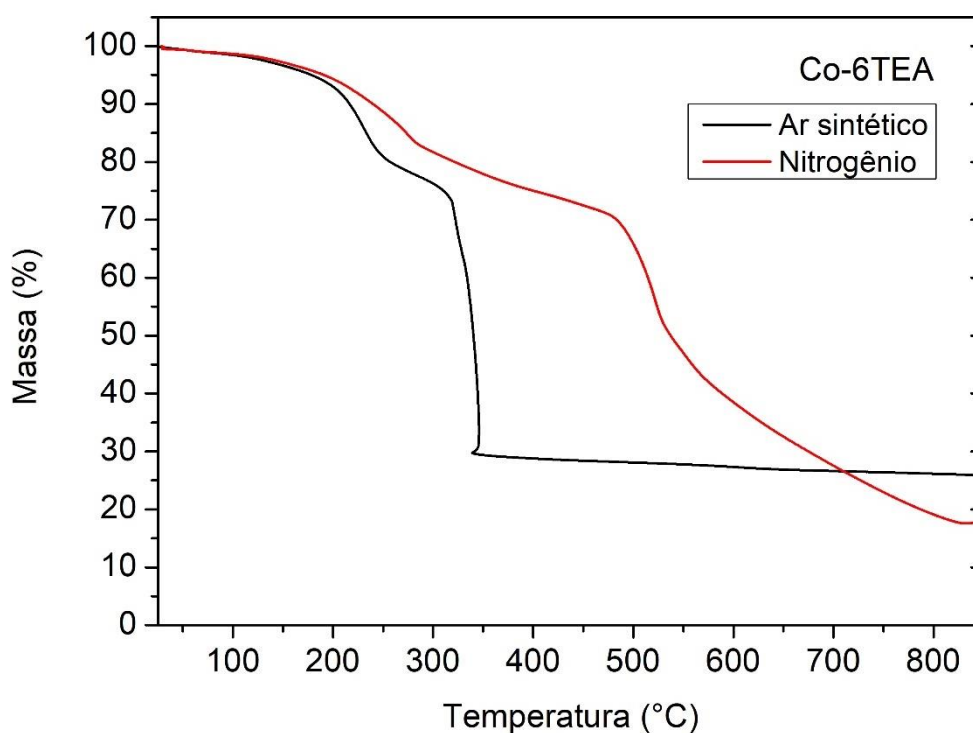
Fonte: própria

A Figura 57 apresenta a comparação da perda de massa para a Co-6TEA em meio oxidante e meio inerte. Pode-se ver que, assim como a Zn-6TEA, as regiões de perda de massa foram deslocadas para maiores temperaturas em ambiente inerte e houve uma maior perda de massa:

- Co-6TEA (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>): (1) até 282 °C (2) 282 °C a 351 °C;
- Co-6TEA (N<sub>2</sub>): (1) até 407 °C, (2) 407 °C a 802 °C.

Não ocorre formação de óxido de cobalto em ambiente inerte, apenas a formação de Co metálico. A grande discrepância entre as temperaturas de perda de massa se deve à insaturação do Co (distribuição eletrônica) que faz com que a ligação Co-N seja mais propensa à oxigenação durante o aquecimento, como descrito previamente [180].

Figura 57 – Termogramas em meio oxidante e inerte da Co-6TEA



Fonte: própria

### 5.1.5 Espectroscopia de infravermelho no modo ATR

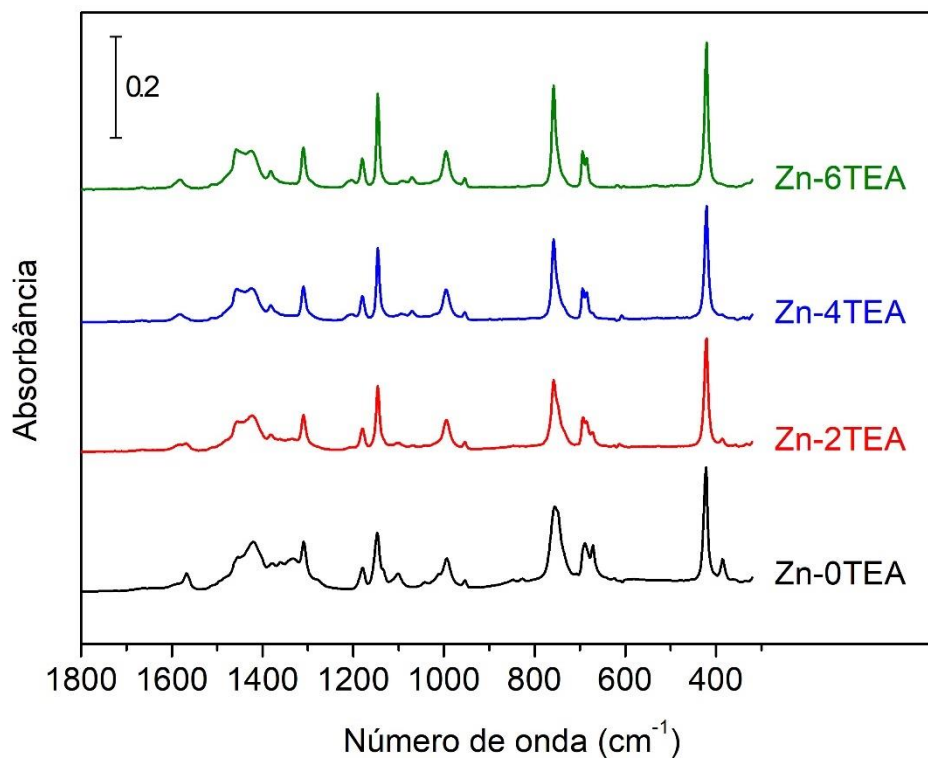
Os espectrogramas de infravermelho no modo ATR para o conjunto de ZIFs de Zn(II) estão apresentadas na Figura 58. As amostras apresentaram bandas muito similares apesar de diferirem na estrutura (ver difração de raios X - Figura 44) e formato e tamanho de partícula (ver MEV - Figura 49 e Figura 50). A maior parte das bandas se deve à presença do ligante orgânico 2-MeIM como as variações das vibrações do anel aromático, do grupo metila, das ligações C-N e da C=C [180, 182]. As principais bandas da ZIF-8 e ZIF-67 obtidas experimentalmente e por teoria do funcional da densidade (DFT) por Wu e colaboradores estão apresentadas na Figura 125 no Anexo A [180].

Destaca-se na Figura 58 a banda em  $421\text{ cm}^{-1}$  (para Zn-6TEA) respectiva a ligação do Zn com o N, entre  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  vibrações para fora do plano do anel,  $1350\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  torção do anel,  $1550\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  alongamento do anel, em  $1583\text{ cm}^{-1}$  da ligação C=C [180, 182, 183]. A banda da ligação Zn-N desloca para  $422,5\text{ cm}^{-1}$  para a Zn-0TEA com fase ZIF-L, o que pode representar que esta ligação é mais forte nesta estrutura. Em  $1210\text{ cm}^{-1}$  surge uma banda de baixa intensidade com o aumento do teor de TEA na amostras, essa banda foi atribuída por Gross e colaboradores à presença de TEA [99]. No Apêndice F estão apresentados os espectros de FTIR da TEA (Figura 108) e as bandas constatadas para as amostras em  $1210\text{ cm}^{-1}$  (Figura 109) e  $2970\text{ cm}^{-1}$  (Figura 110). O aumento do teor de TEA fez com que as bandas se tornassem mais resolutas. Sendo assim, a presença de TEA mesmo após a lavagem pode ser devido a moléculas ocluídas na cavidade sodalita ou ligadas na estrutura das ZIFs. É pertinente a visualização da presença de TEA ocluída nos materiais devido a precisão do equipamento utilizado. Devido ao fato do porta amostra do módulo ATR ser de diamante, o grau de penetração foi próximo a  $1,66\text{ }\mu\text{m}$ , tamanho este, com excessão da amostra Zn-0TEA, mais que suficiente para ser superior as partículas vistas por MEV (Figura 49).

No número de onda de  $385\text{ cm}^{-1}$  há presença de uma banda para as amostras Zn-0TEA e Zn-2TEA que possuem a ZIF-L na estrutura. Não foi encontrada referência para esta banda na literatura, pois os espectros são geralmente coletados em números de onda superiores a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Chen e colaboradores demonstraram a existência de duas espécies diferentes de Zn na estrutura ZIF-L [100]. Uma destas

espécies de Zn teria uma das ligações do tetraedro suprida por uma molécula de 2-MeIM monodentada, o que poderia levar ao surgimento desta banda deslocada para menores números de onda em  $385\text{ cm}^{-1}$ .

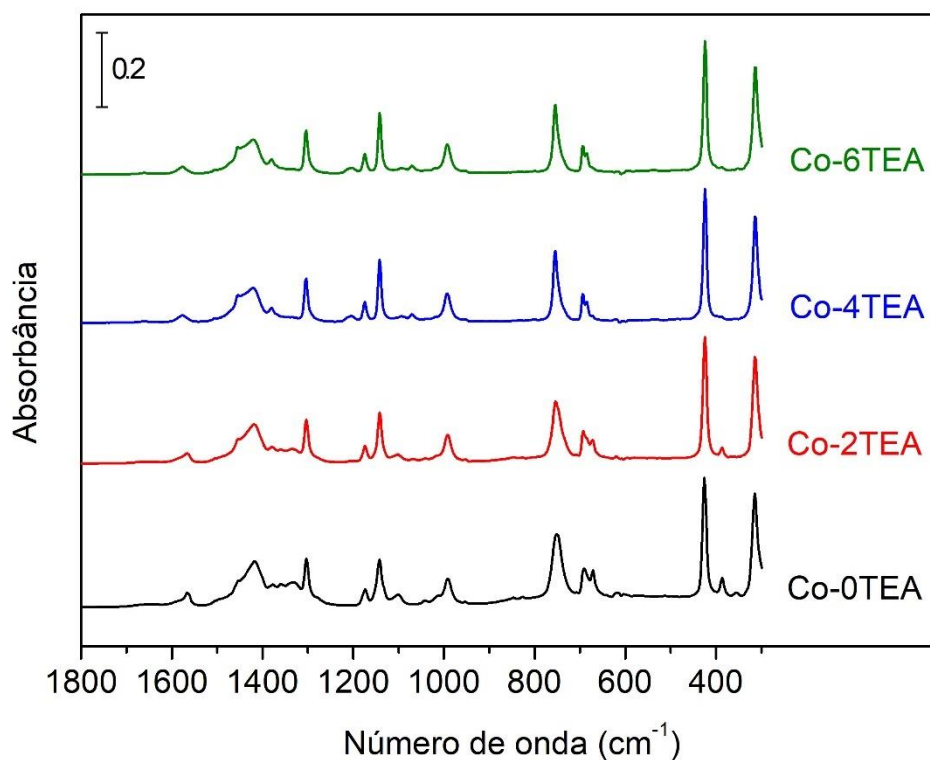
Figura 58 – Espectros FTIR-ATR das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina



Fonte: própria

Na Figura 59 são apresentados os espectrogramas de infravermelho por ATR para o conjunto de ZIFs de Co(II). As bandas de modo geral são similares as do conjunto de ZIFs de Zn(II), diferindo em alguns aspectos. A banda em  $424\text{ cm}^{-1}$ , respectiva a ligação do Co com o N da Co-6TEA, possui maior número de onda do que a banda da ligação Zn-N da Zn-6TEA ( $421\text{ cm}^{-1}$ ). Este deslocamento se deve à ligação mais forte do Co-N na estrutura ZIF-67, lembrando que a estrutura da ZIF-67 é mais rígida que a ZIF-8 [80]. Assim como para o conjunto de ZIFs de Zn(II), ocorre deslocamento da banda Co-N para  $426\text{ cm}^{-1}$  na amostra Co-0TEA de estrutura ZIF-L. Novamente, sugere-se que a estrutura ZIF-L pode possuir ligação Co-N mais forte que a da estrutura ZIF-67. Todas as ZIFs de Co(II) apresentam uma banda adicional em  $313,5\text{ cm}^{-1}$ . Não foi encontrada referência para esta banda na literatura.

Figura 59 – Espectros FTIR-ATR das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina



Fonte: própria

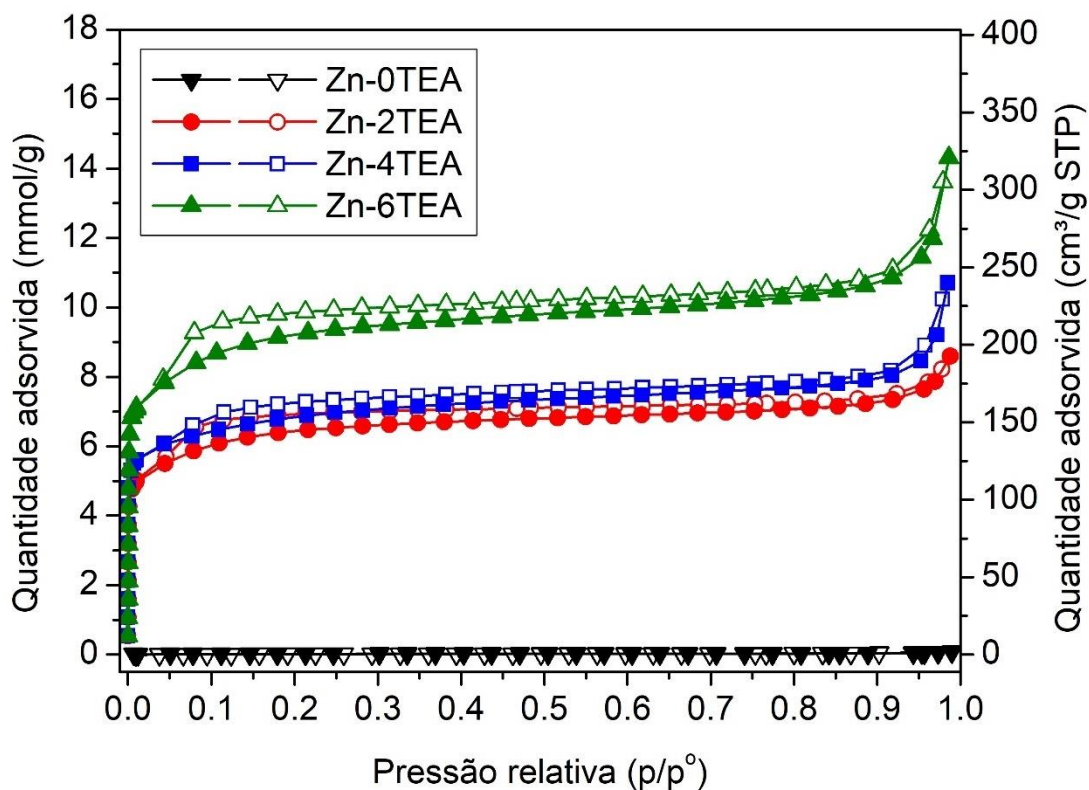
### 5.1.6 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A Figura 60 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> do conjunto de ZIFs de Zn(II). Tem-se que a amostra ZIF-L não apresenta adsorção apreciável na temperatura de análise (-196 °C). Este resultado difere do encontrado por Chen e colaboradores que encontraram para esse material um perfil de isoterma do tipo I, porém está de acordo com o encontrado por Lee e colaboradores [100, 184, 185]. As amostras Zn-2TEA, Zn-4TEA e Zn-6TEA apresentam isoterma similar à clássica do tipo I de materiais microporosos [185, 186] e com o aumento do teor de TEA na síntese desses sólidos, a capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> aumenta. A maior capacidade de adsorção da Zn-6TEA, quando comparada as demais amostras, se deve à maior proporção de ZIF-8 nesta estrutura (ver DRX na Figura 44).

Vale lembrar que a ZIF-8 possui estrutura sodalita (Figura 20), sendo assim não há entrada de N<sub>2</sub> pelos poros. No caso, segundo Park e colaboradores, a entrada do N<sub>2</sub> deve ocorrer pelo anel de seis membros da cavidade sodalita [61]. A abertura destes anéis da ZIF-8 é de 0,34 nm [80] enquanto o diâmetro cinético do N<sub>2</sub> é de 0,36 nm [187], no entanto a flexibilidade da estrutura ZIF permite que moléculas de maior

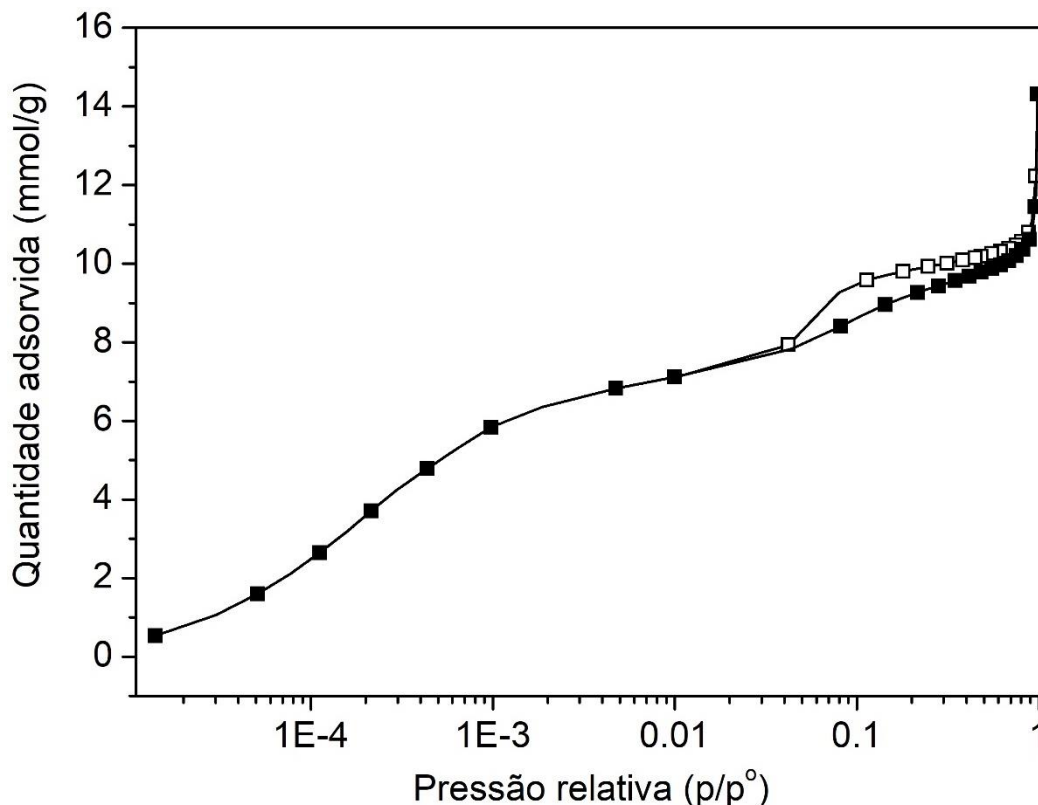
diâmetro possam acessar seus poros [152, 188]. A flexibilidade da ZIF-8 faz com que o  $N_2$  acesse a estrutura a partir do efeito de abertura (*gate-opening*) causada pela rotação dos imidazolatos nos anéis [189].

Figura 60 – Isotermas de  $N_2$  das ZIFs de Zn(II) sintetizadas com trietilamina



Fonte: própria

No entanto, ao plotar estas isotermas na escala semilogarítmica, pode-se ver duas regiões distintas com o aumento da pressão relativa. A Figura 61 apresenta a isoterma da Zn-6TEA na escala logarítmica, tem-se uma região de adsorção em  $p/p^0 = 1 \times 10^{-3}$  e outra em  $p/p^0 = 1 \times 10^{-2}$ . De acordo com Zhang e colaboradores a primeira região pode ser atribuída a reorganização de moléculas de  $N_2$  devido a interações eletrostáticas com a ZIF-8 e a segunda região se deve ao efeito de abertura (*gate-opening*) ocasionado pela rotação dos imidazolatos [189, 190]. A presença de duas regiões torna-se ainda mais evidente em outras estruturas ZIF-8 na literatura que possuem elevada cristalinidade, cristalinidade esta verificável pelo maior tamanho de cristalito [61]. Além disso, a ZIF-8 com elevada cristalinidade costuma também apresentar uma maior capacidade de adsorção de  $N_2$  [61].

Figura 61 – Isoterma de N<sub>2</sub> da ZIF-6TEA em escala semilogarítmica

Fonte: própria

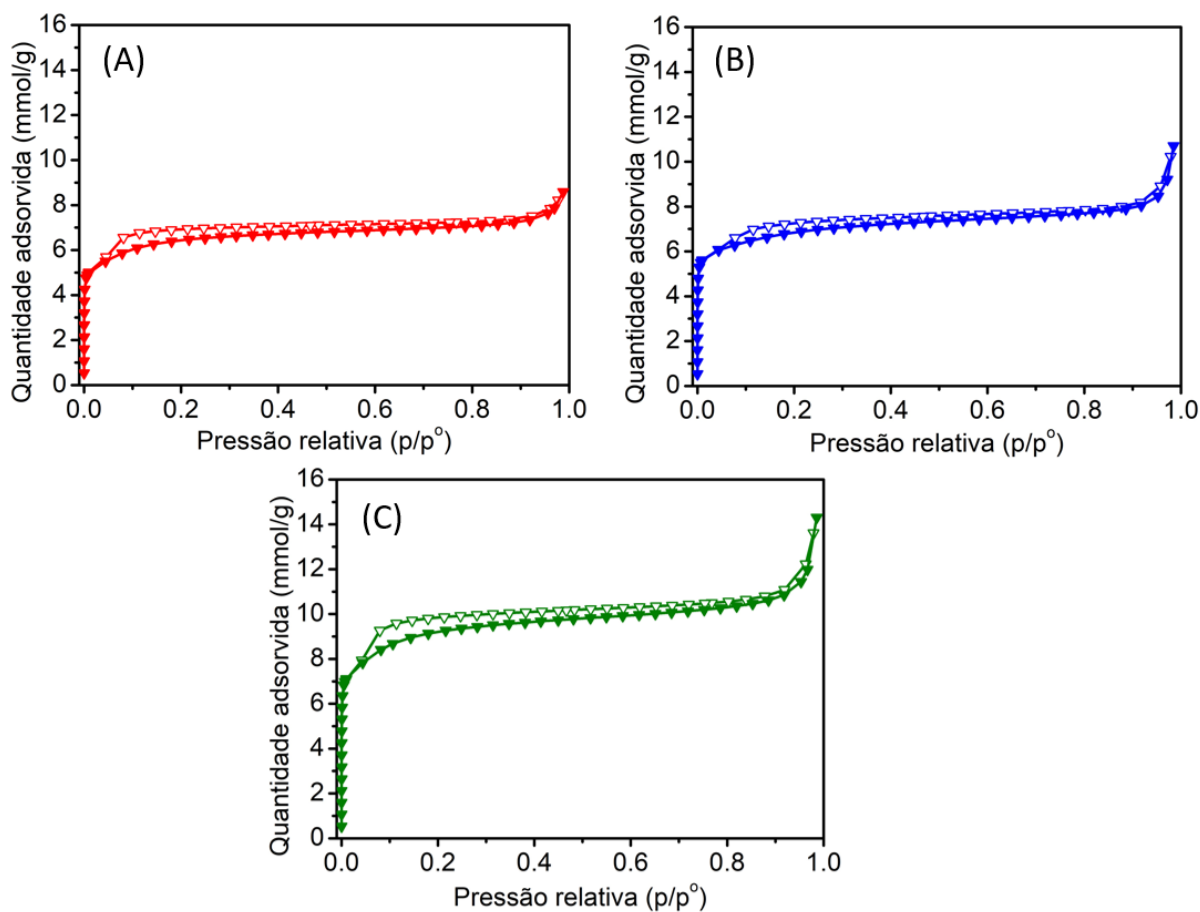
A Figura 62 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> das amostras Zn-2TEA, Zn-4TEA e Zn-6TEA. As histereses presentes nas amostras ficam evidentes quando são plotadas separadamente. Wu e colaboradores sintetizaram ZIF-8 em água utilizando TEA e obtiveram uma isoterma com histerese similar [91]. Isotermas não fechadas<sup>3</sup> são encontradas em materiais como carvão ativado e MOFs [191]. Existe ainda discordância na literatura quanto ao mecanismo que proporciona este comportamento [192]. Sabe-se que este tipo de histerese está relacionado com a adsorção em duas etapas (na Figura 61, (1) até  $p/p^0 = 1 \times 10^{-3}$  e (2) acima de  $p/p^0 = 1 \times 10^{-2}$ ). Tem-se que a histerese não é causada por condensação capilar, porém existem diferentes teorias quanto a sua causa, dentre elas:

- 1) Histerese devido à mudança estrutural da ZIF-8 [61];
- 2) Histerese devido à reorganização das moléculas de N<sub>2</sub> adsorvidas após certa pressão crítica. Este efeito seria significativo devido ao tamanho muito próximo da abertura da ZIF-8 com o diâmetro cinético do N<sub>2</sub> [61];

<sup>3</sup> Isotermas que os valores de dessorção não coincidem com os de adsorção. Desta forma, o ponto de fechamento da histerese destas isotermas ocorre a baixas pressões relativas ( $p/p^0$ ) [191].

- 3) Histerese devido à rotação dos grupos imidazolatos da abertura induzidos pela presença do gás, mas sem mudança significativa nas dimensões dos cristais [193];
- 4) Histerese devido à flexibilidade não apenas na abertura da cavidade mas em toda a estrutura [189].

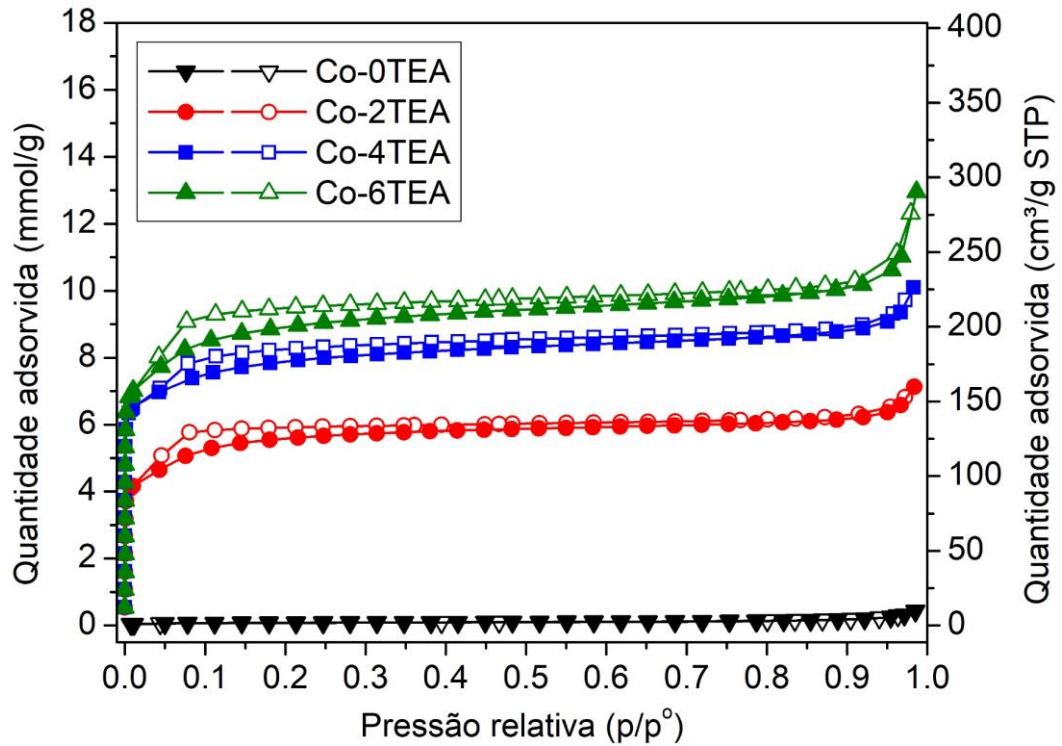
Figura 62 – Isotermas de N<sub>2</sub> da (A) Zn-2TEA, (B) Zn-4TEA e (C) Zn-6TEA



Fonte: própria

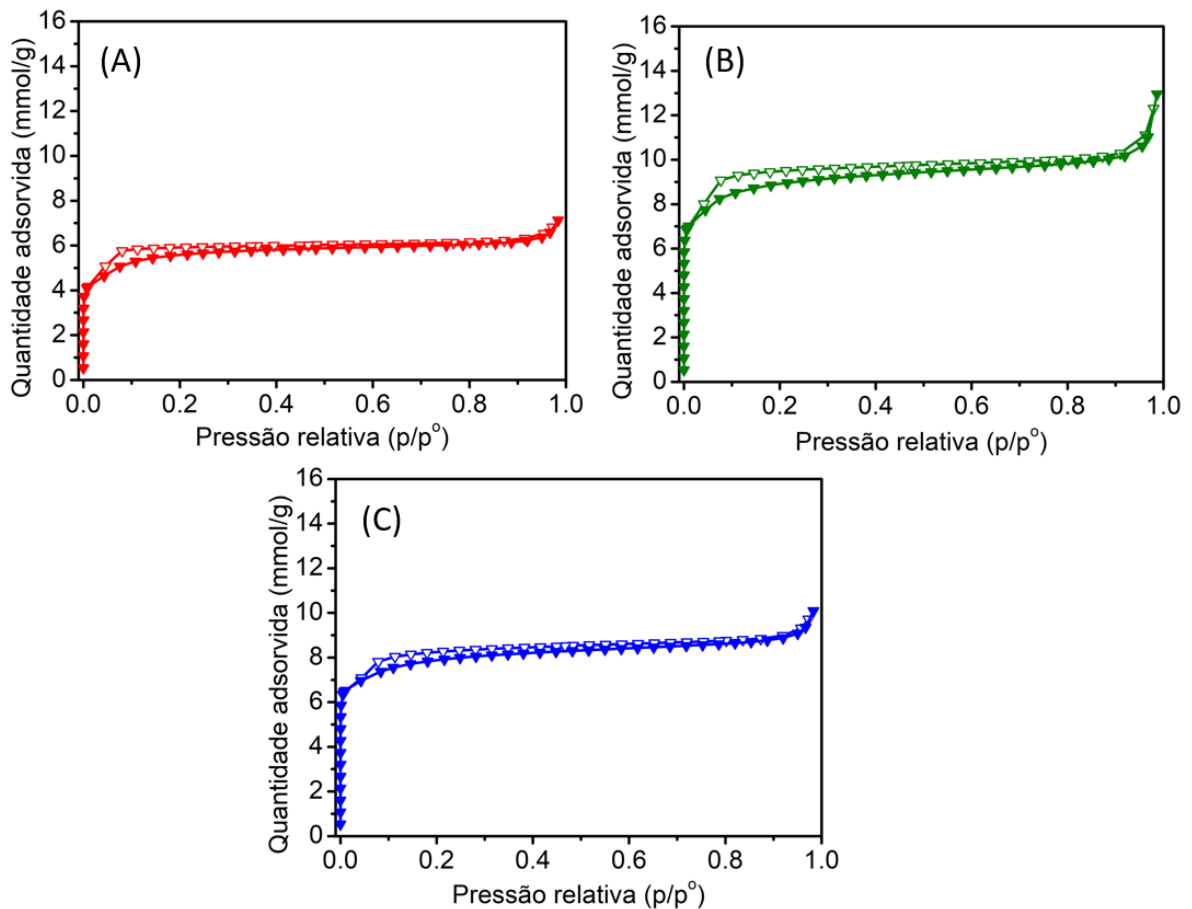
A Figura 63 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> do conjunto de ZIFs de Co(II). A Co-0TEA com estrutura ZIF-L-Co não apresenta porosidade na temperatura de análise (-196 °C) assim como a Zn-0TEA [100, 194]. Maiores teores de TEA na síntese das amostras levam a maior capacidade de adsorção de N<sub>2</sub>. Esta mesma relação foi encontrada para as amostras sintetizadas com Zn. A Figura 64 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> para as amostras Co-2TEA, Co-4TEA e Co-6TEA individualmente. Assim como para as ZIFs de Zn(II), as amostras apresentaram histerese a baixas pressões relativas.

Figura 63 – Isotermas de N<sub>2</sub> das ZIFs de Co(II) sintetizadas com trietilamina



Fonte: própria

Figura 64 – Isotermas de N<sub>2</sub> da (A) Co-2TEA, (B) Co-4TEA e (C) Co-6TEA



Fonte: própria

A Tabela 14 apresenta o volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e área externa ( $S_{\text{ext}}$ ) das ZIFs de Zn(II) e Co(II). O volume de microporos e a área externa foram calculados pelo método t-plot, utilizou-se a equação de Harkins e Jura (item 4.2.6). Os gráficos de linearização da quantidade adsorvida pela espessura da camada estão apresentados no Apêndice G (Figura 111 à Figura 116). Os valores de área externa das amostras não são tão elevados, o que está de acordo com o diâmetro dessas partículas e uma presença essencialmente de microporos na estrutura [61].

Ao aumentar a quantidade de TEA na síntese para as ZIFs de Zn(II), teve-se maiores valores de volume de microporos e de área externa. O mesmo efeito é encontrado para as ZIFs de Co(II). Quando comparadas as amostras sintetizadas com o mesmo teor de TEA, porém diferentes metais, tem-se maiores volume de microporos e área externa para as amostras com Zn(II) na estrutura. Novamente, um fator importante a se considerar, é a menor rigidez das estruturas ZIF-8 e ZIF-L-Zn devido a ligações mais fracas entre o Zn e o N [80]. Sabe-se que o  $N_2$  tem acesso a estrutura pelo anel de seis membros da cavidade sodalita na ZIF-8 e esta abertura possui tamanho muito próximo a molécula de  $N_2$  [61]. A menor rigidez da ZIF-8 pode permitir uma maior entrada de  $N_2$  por consequência do tamanho próximo do  $N_2$  com a abertura destas ZIFs. Park e colaboradores sintetizaram a ZIF-8 com elevada cristalinidade com DMF como solvente, e obtiveram um volume de microporos de  $0,636 \text{ cm}^3/\text{g}$  [61]. Este valor é superior ao encontrado no presente trabalho e ocorre devido a elevada cristalinidade da ZIF-8 de Park e colaboradores [61].

Tabela 14 – Parâmetros texturais das ZIFs de Zn(II) ou Co(II) na fisissorção de  $N_2$

	$V_{\text{micro}}^1 \text{ (cm}^3/\text{g)}$	$S_{\text{ext}}^1 \text{ (m}^2/\text{g)}$
<b>Zn-2TEA</b>	0,22	22,2
<b>Zn-4TEA</b>	0,24	30,3
<b>Zn-6TEA</b>	0,31	43,6
<b>Co-2TEA</b>	0,19	15,1
<b>Co-4TEA</b>	0,27	26,5
<b>Co-6TEA</b>	0,31	33,4

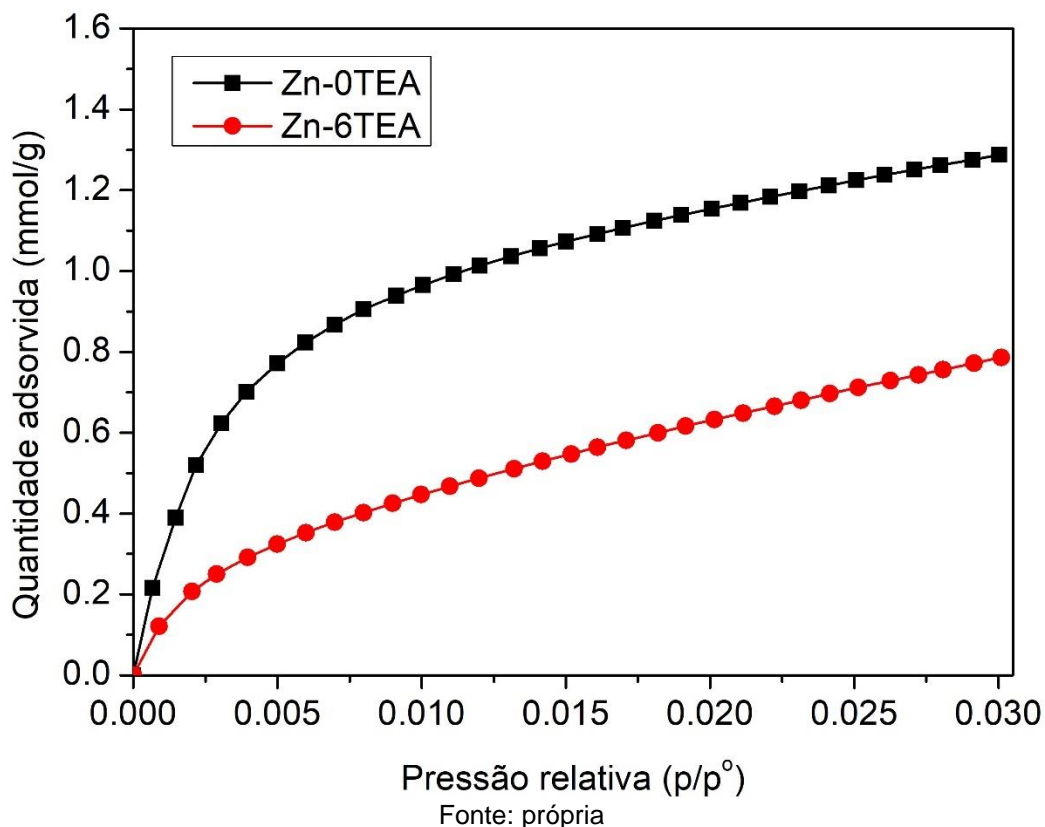
<sup>1</sup> Obtidas por t-plot

Fonte: própria

### 5.1.7 Fisissorção de CO<sub>2</sub>

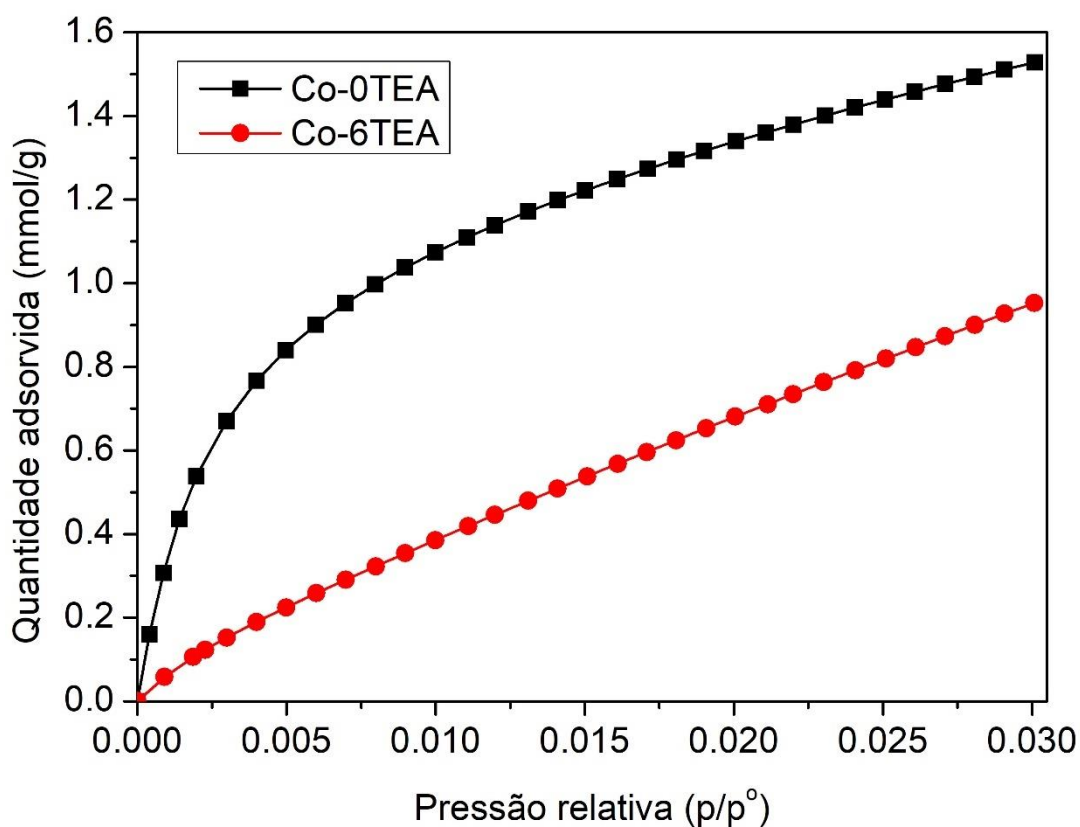
Além de isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub>, foram obtidas também isotermas de fisissorção de CO<sub>2</sub> das amostras de Zn(II) e Co(II). As ZIFs de Zn(II) apresentaram uma maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para a Zn-0TEA, Figura 65. Como visto anteriormente, a Zn-0TEA com estrutura ZIF-L não apresentou porosidade na análise de fisissorção de N<sub>2</sub> (Figura 60). Por isto, a adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K tem importância em análises de materiais com poros estreitos, como o caso da ZIF-L e de carbonos ativados (com poros médios de 0,35 nm) [195]. A maior temperatura (se comparada à fisissorção de N<sub>2</sub>) é importante devido à possibilidade de medir a adsorção de CO<sub>2</sub> a baixas pressões relativas e aumenta a taxa de difusão na entrada de poros estreitos [195, 196]. Verifica-se que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> da Zn-6TEA é inferior à Zn-0TEA, o que está de acordo com os resultados obtidos por Chen e colaboradores [100]. Esta maior capacidade de adsorção da ZIF com estrutura lamelar se deve à maior facilidade de acesso do CO<sub>2</sub> aos seus poros devido à flexibilidade da estrutura 2D da ZIF-L [100]. A maior adsorção de CO<sub>2</sub> pode também estar correlacionada com a formação de multicamadas de CO<sub>2</sub> entre suas lamelas, o que ocorre em outros materiais lamelares [197, 198].

Figura 65 – Isotermas de CO<sub>2</sub> das amostras Zn-0TEA e Zn-6TEA



A Figura 66 apresenta as isotermas de fisissorção de CO<sub>2</sub> para as amostras Co-0TEA e Co-6TEA. Assim como a Zn-0TEA, a Co-0TEA (de estrutura ZIF-L) apresentou uma maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> que a Co-6TEA. Isto sendo que a Co-0TEA não havia apresentado porosidade pela análise de fisissorção de N<sub>2</sub>, como a Zn-0TEA. Novamente demonstrando a importância da fisissorção de CO<sub>2</sub> para obter informações de materiais com ultramicroporos ou lamelares [185] (Figura 63).

Figura 66 – Isotermas de CO<sub>2</sub> das amostras Co-0TEA e Co-6TEA



Fonte: própria

Utilizou-se o método de Dubinin-Astakhov para analisar as isotermas de fisissorção de CO<sub>2</sub> das amostras Zn-6TEA e Co-6TEA, as figuras com a equação linearizada estão apresentadas no Apêndice H (Figura 120 e Figura 121). A Tabela 15 apresenta os parâmetros estimados: expoente Astakhov ( $n$ ), energia característica ( $E_0$ ) e volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ). O volume de microporos não foi estimado para as amostras Zn-0TEA e Co-0TEA por estes apresentarem a estrutura lamelar. Desta forma, além da teoria adsorção potencial de Polanyi utilizada no método de Dubinin-Astakhov, poderia haver outros fatores afetando a adsorção como a formação de multicamadas de CO<sub>2</sub> entre as lamelas.

Tabela 15 – Parâmetros de Dubinin-Astakhov das isotermas de CO<sub>2</sub> das ZIFs

<b>Amostra</b>	<b>n</b>	<b>E<sub>0</sub> (kJ/mol)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>Zn-6TEA</b>	1,06	6,6	0,56
<b>Co-6TEA</b>	1,00	6,4	0,56

Fonte: própria

Através da isoterma de adsorção do CO<sub>2</sub>, analisada pelo modelo de Dubinin-Astakhov, a Zn-6TEA apresentou volume de microporos de 0,56 cm<sup>3</sup>/g, valor este superior aos 0,31 cm<sup>3</sup>/g da isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> por t-plot. Da mesma forma, foi verificado que a Co-6TEA apresentou volume de microporos de 0,56 cm<sup>3</sup>/g, enquanto a fisissorção de N<sub>2</sub> foi de apenas 0,31 cm<sup>3</sup>/g. Como visto no trabalho de Buttersack e colaboradores, o método de Dubinin pode obter valores de volume de microporos superior ao volume de microporos calculado pelo método t-plot [199]. Sendo assim, decidiu-se por averiguar a diferença entre o método t-plot e de Dubinin-Astakhov no presente trabalho. Para isso, realizou-se o cálculo do volume de microporos aplicando o método de Dubinin-Astakhov na isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> da Zn-6TEA (Figura 122, Apêndice H). O volume de microporos obtido pelo método de Dubinin-Astakhov foi de 0,34 m<sup>2</sup>/g, enquanto pelo método de t-plot o volume de microporos que havia sido encontrado foi de 0,31 m<sup>2</sup>/g (Tabela 14). Portanto, apesar do método de Dubinin-Astakhov ter obtido maior volume de microporos na escala da segunda casa após a vírgula, a diferença de volume de microporos obtidos para a isoterma de N<sub>2</sub> e para a isoterma de CO<sub>2</sub> não poderia ser atribuído aos diferentes métodos de ajuste utilizados.

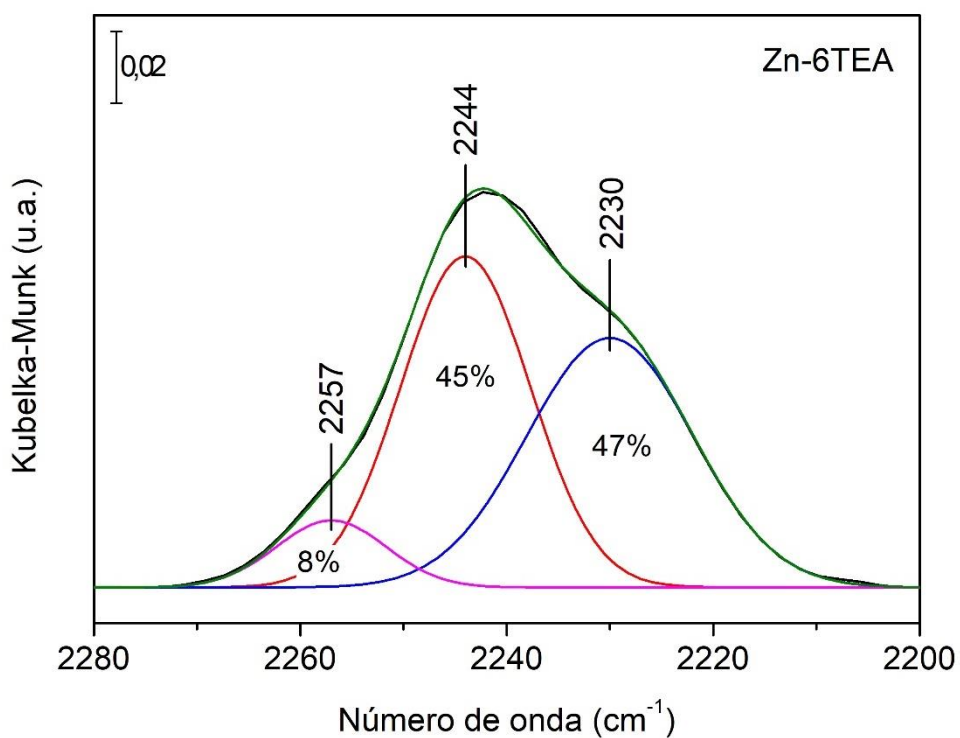
Sugere-se que um motivo possível para o maior volume de microporos na análise de fisissorção com CO<sub>2</sub> se deva ao momento quadrupolar do CO<sub>2</sub> que interage com a basicidade dos átomos de nitrogênio piridínico das ZIFs [200]. Outra possibilidade de motivo, seria a diferença de diâmetro cinético entre o N<sub>2</sub> (0,36 nm) e o CO<sub>2</sub> (0,33 nm) [187]. Tem-se que as ZIFs em questão possuem janelas de acesso nos anéis da cavidade sodalita de 0,34 nm para ZIF-8 e 0,33 nm para a ZIF-67 [80]. Com esses valores de abertura, inclusive não deveria ser possível ocorrer a adsorção de N<sub>2</sub> nestas amostras. Porém, existem propriedades de flexibilidade da estrutura da ZIF-8 que possibilitam a entrada e difusividade de moléculas de até 0,7 nm pelas cavidades da ZIF-8 [152, 188], como:

- 1) Abertura (*Gate-opening*): entrada de moléculas facilitada nos anéis de seis membros devido à rotação dos imidazolatos do anel [189, 193, 201];
- 2) Expansão (*Breathing*): mudança significativa no tamanho da célula unitária [202–205]
- 3) Deformação: efeitos de cisalhamento e flexão da estrutura que facilitam a entrada de moléculas nas cavidades [206, 207].

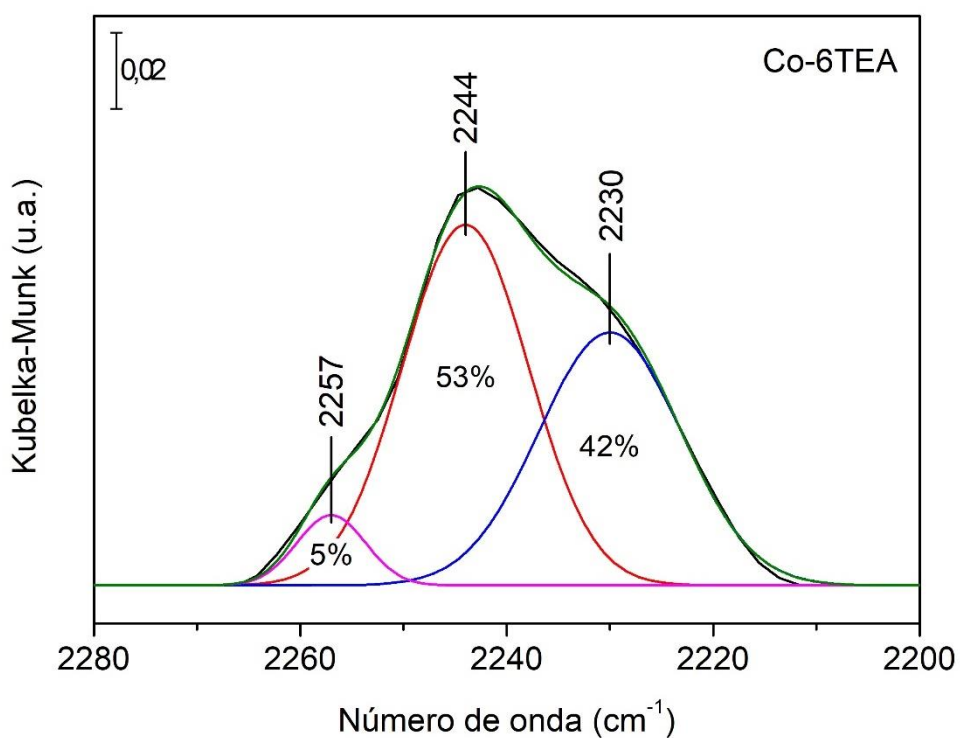
#### 5.1.8 DRIFT com $\text{CDCl}_3$ como molécula sonda

A quantidade de sítios básicos das estruturas ZIF-L, ZIF-8 e ZIF-67 é principalmente calculada a partir de dessorção a temperatura programada de  $\text{CO}_2$  (TPD- $\text{CO}_2$ ) [208–210]. Deve-se levar em consideração a estabilidade térmica da estrutura, pois não é possível distinguir o  $\text{CO}_2$  dessorvido dos sítios básicos e a degradação do MOF [45]. Devido a limitação de temperatura devido a estabilidade térmica, buscou-se uma análise alternativa ao TPD de  $\text{CO}_2$  para avaliar a basicidade das ZIFs.

Utilizou-se o infravermelho no modo DRIFT com  $\text{CDCl}_3$  como molécula sonda e foram selecionadas as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA. A análise utilizada é qualitativa, apresentando bandas relativas a ligação do carbono com o deutério do  $\text{CDCl}_3$ , podendo estar na presente na região entre 2200-2300  $\text{cm}^{-1}$  quando adsorvido em sítios fracos e médios e na região entre 2100-2050  $\text{cm}^{-1}$  quando adsorvido em sítios fortes [166, 168–170, 211]. Nos materiais analisados foram encontrados apenas bandas entre 2200-2300  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 67 e Figura 68). Foi feito o ajuste da linha de base e a deconvolução da banda considerando três bandas resultantes como gaussianas. As duas amostras tiveram bandas nos mesmos números de onda (2230  $\text{cm}^{-1}$ , 2244  $\text{cm}^{-1}$  e 2257  $\text{cm}^{-1}$ ), resultado esperado devido ao método de síntese ser igual e a estrutura sodalita destas ZIFs diferir apenas no metal da estrutura. Foi encontrado apenas um espectrograma da ZIF-8 utilizando  $\text{CDCl}_3$  como molécula na literatura de Timofeeva e colaboradores [167]. No trabalho em questão, foram designadas apenas duas bandas em 2245  $\text{cm}^{-1}$  e 2255  $\text{cm}^{-1}$  [167] com centros muito próximos a duas das três encontradas na Zn-6TEA e Co-6TEA.

Figura 67 – Espectrograma no modo DRIFT de adsorção do  $\text{CDCl}_3$  da Zn-6TEA

Fonte: própria

Figura 68 – Espectrograma no modo DRIFT de adsorção do  $\text{CDCl}_3$  da Co-6TEA

Fonte: própria

A partir do número de onda do centro das bandas foi possível calcular a afinidade protônica (PA) pelo deslocamento da banda em relação ao comprimento referente a vibração da ligação C-D do  $\text{CDCl}_3$ , como apresentado Tabela 16. A afinidade protônica é investigada a partir da força com que o sítio interage com a molécula do  $\text{CDCl}_3$ . A vibração da ligação C-D do  $\text{CDCl}_3$  adsorvido é comparado à vibração da mesma ligação do  $\text{CDCl}_3$  na forma gasosa. Verifica-se assim que a ligação do sítio com o  $\text{CDCl}_3$  enfraquece a ligação do C-D fazendo com que haja um deslocamento da banda  $\nu_{\text{C-D}}$  para menores número de onda quando comparada a mesma banda  $\nu_{\text{C-D}}$  do  $\text{CDCl}_3$  na forma gasosa. Maiores detalhes do método de análise e cálculo estão apresentados no item 4.2.8.

Tabela 16 – Deslocamento de banda e afinidade protônica do DRIFT com  $\text{CDCl}_3$

Estrutura		$\nu_{\text{C-D}} (\text{cm}^{-1})$	PA (kJ/mol)
<b><math>\text{CDCl}_3</math></b>		2265	
<b>Zn-6TEA</b>	ZIF-8	2257	797.4
		2244	860.9
		2230	894.6
<b>Co-6TEA</b>	ZIF-67	2257	797.4
		2244	860.9
		2230	894.6

Fonte: própria

A banda em  $2230 \text{ cm}^{-1}$  foi a que apresentou maior valor de afinidade protônica. A técnica não é quantitativa, porém foi estimado uma relação entre as áreas das bandas para os dois materiais. Obteve-se 47% da área na banda com maior PA para a Zn-6TEA (Figura 67) e contra 42% (Figura 68) de área para Co-6TEA, indicando uma maior fração de sítios com maior basicidade. Esta fração levemente superior de sítios com maior basicidade poderia estar resultando em uma maior basicidade da Zn-6TEA. Porém, para fazer tal afirmação teria que supor que as amostras possuem uma concentração de sítios similar entre si. De qualquer forma, não se pode afirmar que esta diferença de basicidade seria significativa a ponto de influenciar no desempenho catalítico.

A banda de menor número de onda ( $2230 \text{ cm}^{-1}$ ) não foi encontrada no trabalho de Timofeeva e colaboradores como citado anteriormente. Porém, ao se verificar a figura onde as bandas de  $\text{CDCl}_3$  estão apresentadas, é visível uma banda de baixa intensidade nesta região que não foi contabilizada na deconvolução realizada. Além

disso, a ZIF-8 sintetizada e analisada por Timofeeva e colaboradores apresentou elevada cristalinidade, verificadas pelos picos de difração estreitos e mudança no perfil de adsorção de  $N_2$ . Possivelmente estas diferenças nas propriedades da ZIF-8 sejam provenientes do método de síntese que empregaram e podem ter influenciado na baixa intensidade desta banda de  $CDCl_3$  com maior afinidade protônica. [167].

Desta forma, reforça-se que as ZIFs obtidas no presente trabalho possam apresentar defeitos na superfície que estariam influenciando na sua basicidade. A possibilidade destes defeitos estarem presentes foi vista anteriormente pelas técnicas e motivos descritos a seguir:

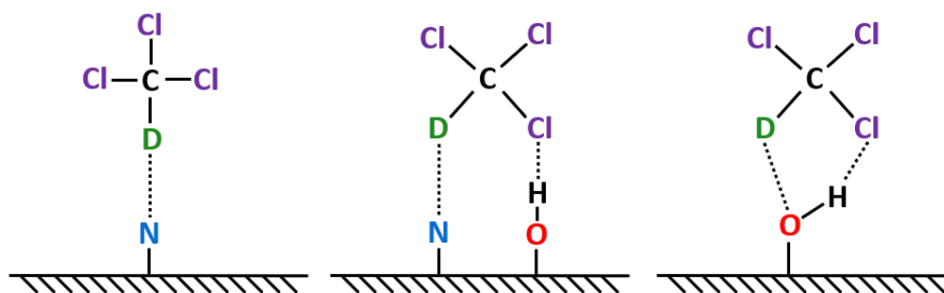
- 1) DRX: diâmetro de cristalito médio pequeno;
- 2) MEV: partículas com formato de poliedros com arestas não bem definidas;
- 3) Análise elementar: maiores teores de C e H e fração de N/Zn;
- 4) ATG: perda de massa a baixa temperatura;
- 5) Fisissorção de  $N_2$ : menor capacidade de adsorção total e volume de microporos.

Não existem estudos suficientes de basicidade da ZIF-8 para poder atribuir as três bandas encontradas a sítios específicos. Dentre os trabalhos existentes, destaca-se o de Chizallet e colaboradores onde foi proposto sítios de duas naturezas diferentes a partir de infravermelho com CO como molécula sonda [6]:

- 1) Grupos  $N^-$  livres presentes no 2-MeIM;
- 2) Grupos hidroxilas na superfície;

Paukshtis e colaboradores analisaram óxidos metálicos por DRIFT com  $CDCl_3$  e propuseram três tipos de sítios básicos na região entre  $2100\text{ cm}^{-1}$  e  $2300\text{ cm}^{-1}$  [212]. Considerando a natureza dos sítios básicos das ZIFs proposta por Chizallet e colaboradores, e analogamente aos sítios propostos para óxidos metálicos por Paukshtis e colaboradores, sugere-se a formação de três tipos de complexos na superfície da ZIF-8 na análise com  $CDCl_3$  (Figura 69) [6, 212].

Figura 69 – Possíveis complexos do clorofórmio deuterado com a ZIF-8

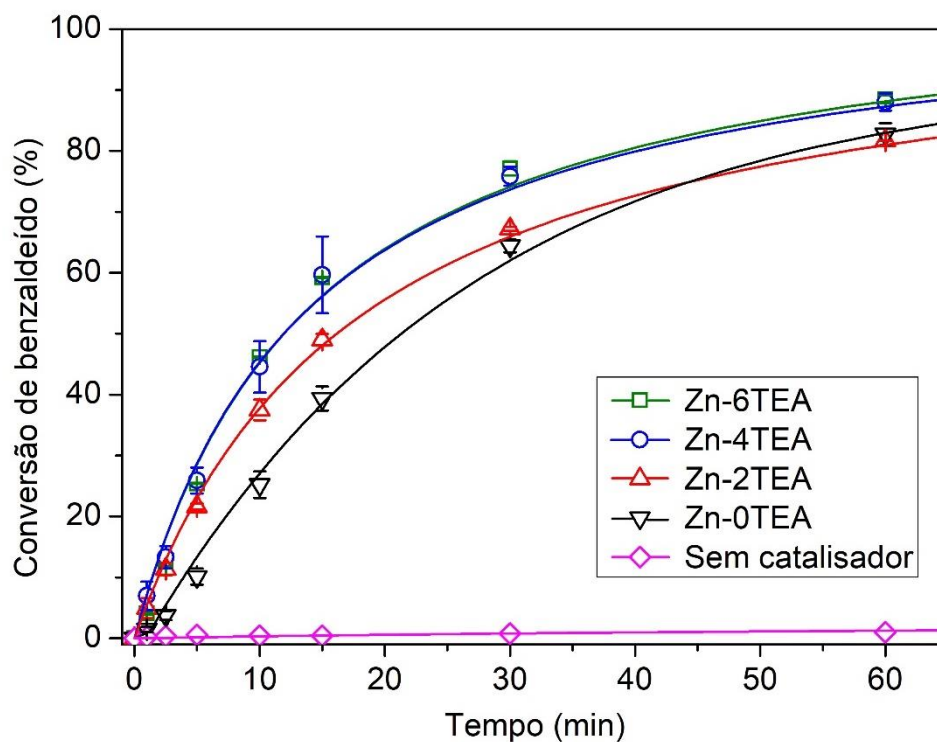


Fonte: própria

### 5.1.9 Estudo cinético da condensação de Knoevenagel

Foi realizado o estudo cinético das ZIFs de Zn(II) e Co(II) na condensação de Knoevenagel. A Figura 70 apresenta a conversão ao longo do tempo obtida para as ZIFs de Zn(II) na condensação de Knoevenagel a 40 °C utilizando proporção equimolar de benzaldeído e cianoacetato de etila em etanol e 3% m/m<sub>reag.</sub> de catalisador. Verifica-se que, apesar de a condensação de Knoevenagel ser uma reação que ocorre com facilidade em condições amenas, na ausência de catalisador a conversão foi inferior a 2% [213].

Figura 70 – Cinética na reação de Knoevenagel das ZIFs de Zn(II) a 40 °C



Fonte: própria

Todas as ZIFs de Zn(II) apresentaram elevada conversão, chegando a conversões superiores a 90% após 2 h de reação. O tempo de 2 h de reação das amostras foi omitido da Figura 70 para evidenciar a cinética de reação. A fim de analisar o comportamento catalítico destas ZIFs, é necessário relembrar as consequências do aumento do teor de TEA destes materiais. Ao aumentar o teor de TEA, reduziu a proporção da estrutura ZIF-L (Zn-0TEA) e aumentou a proporção da estrutura ZIF-8 (Zn-6TEA), obtendo estruturas de composição mista em proporções intermediárias de TEA (Zn-2TEA e Zn-4TEA) (Figura 44). Este aumento do teor de TEA na síntese resultou também no aumento da área superficial, verificado por fisissorção de N<sub>2</sub> (Tabela 14). Verificou-se ainda aumento na área externa e mudança de hábito e redução no tamanho médio de partícula, verificados por fisissorção de N<sub>2</sub> e MEV (Figura 50).

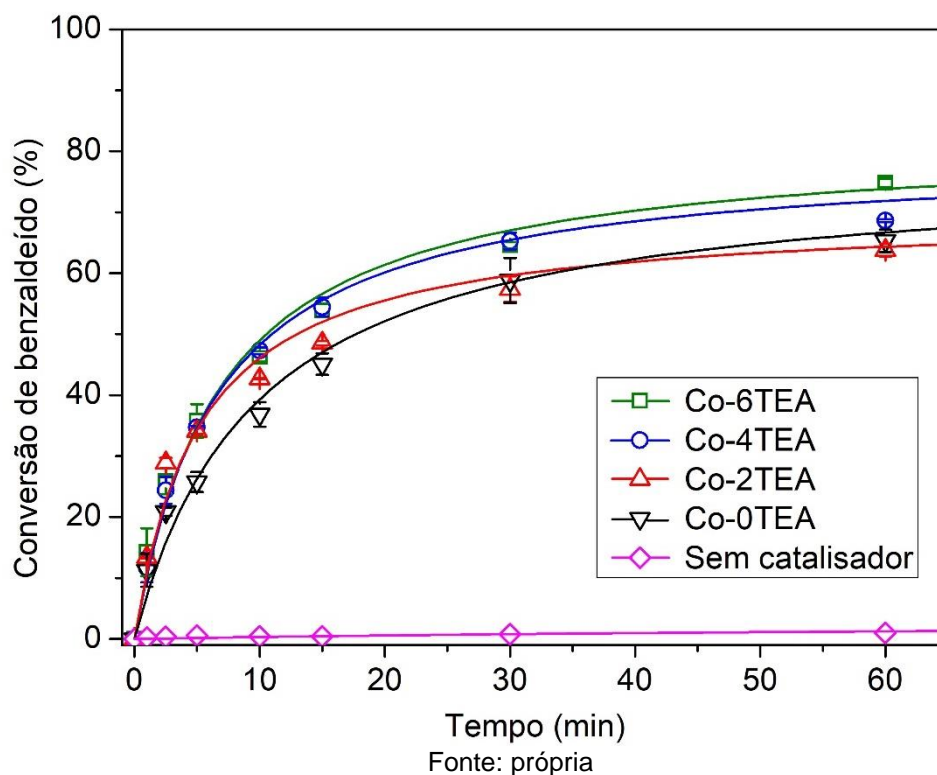
Tendo em vista todos esses fatores e analisando a Figura 70, verifica-se que houve aumento na conversão de benzaldeído com o aumento do teor de TEA na síntese. O que pode ter ocorrido devido à mudança na estrutura da ZIF, na qual a amostra de estrutura ZIF-8 seria mais ativa para a condensação de Knoevenagel que a amostra com estrutura ZIF-L. A influência da estrutura poderia vir do aumento da área externa e da redução do tamanho médio de partícula que poderiam estar favorecendo a reação. Considerando esta influência, pode-se dizer que a reação estaria acontecendo de forma preferencial na superfície das ZIFs, e por isso uma maior área superficial e menor diâmetro de partícula levariam a maiores conversões. Para que a reação aconteça apenas na superfície, os reagentes e produto volumosos da condensação de Knoevenagel não deveriam conseguir acessar os poros destas ZIFs. A ZIF-8 apresenta uma abertura de poro de 0,34 nm, mas é capaz de adsorver moléculas de até 0,7 nm devido à flexibilidade da estrutura (mais detalhes quanto à flexibilidade da estrutura foram dados no item 5.1.7). Apesar de que o benzaldeído apresente um diâmetro cinético próximo a 0,6 nm [214], que possibilitaria a entrada desta molécula na estrutura, seria necessária uma elevada energia de ativação para que ocorresse difusão [152]. Como exemplo, o benzeno apresenta energia de ativação próxima a 40 kJ/mol em fase gasosa [152]. Ademais, para que o benzaldeído conseguisse percorrer as cavidades sodalitas da ZIF, seria novamente necessária uma elevada energia de ativação [204]. Deve-se levar em consideração também que para ocorrer a reação de condensação de Knoevenagel dentro das cavidades

sodalitas da ZIF-8, seria necessária a entrada tanto do benzaldeído quanto do cianoacetato de etila na mesma cavidade. Estas moléculas teriam que se rearranjar dentro da cavidade, acessar o sítio catalítico e teria ainda a dificuldade de saída do produto da reação (etil  $\alpha$ -cianocinamato). Toda este processo é altamente improvável, reiterando que a reação deva ocorrer apenas na superfície das ZIFs e uma elevada área externa do catalisador seria desejável para essa reação.

Ainda na Figura 70, as amostras Zn-4TEA e Zn-6TEA obtiveram curvas cinéticas com valores e comportamento tão similares que ficaram praticamente sobrepostas. Isto possivelmente se deve as propriedades muito similares entre as amostras. Os difratogramas destas amostras são similares (Figura 44) e o hábito e tamanho médio das partículas são praticamente idênticos (Figura 50).

Da mesma forma, a Figura 71 apresenta a conversão ao longo do tempo das ZIFs de Co(II) para condensação de Knoevenagel nas mesmas condições. As amostras apresentaram a conversões superiores a 70% após 2 h de reação, valor este inferior ao encontrado para as ZIFs de Zn(II). Novamente o tempo de 2 h de reação das amostras foi omitido da Figura 71 para evidenciar a cinética de reação.

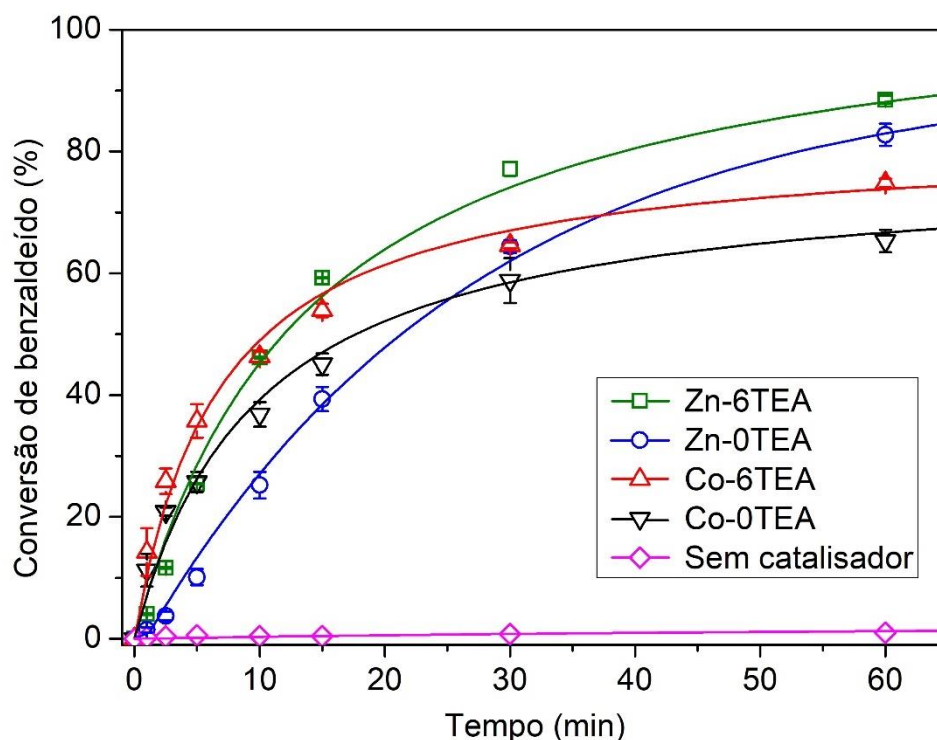
Figura 71 – Cinética na reação de Knoevenagel das ZIFs de Co(II) a 40 °C



Assim como para as ZIFs de Zn(II), a conversão de benzaldeído aumentou proporcionalmente ao aumento do teor de TEA utilizado na síntese. Novamente, sugere-se que isto pode ter ocorrido devido à estrutura da ZIF, havendo influência da área externa (Tabela 14) e do tamanho médio de partícula. Da mesma forma que as amostras Zn-4TEA e Zn-6TEA obtiveram curvas cinéticas com valores e comportamento similares, o mesmo ocorreu para as amostras Co-4TEA e Co-6TEA e possivelmente também se deve ao fato destas estruturas e características similares (Figura 46).

A Figura 72 apresenta a cinética das ZIFs de estruturas ZIF-L(Zn e Co), ZIF-8 e ZIF-67. Foi calculado a frequência de reação no tempo zero ( $TOF_0$ ), onde os sítios ativos foram simplificados como sendo os átomos de nitrogênio presentes nas estruturas ZIFs correspondentes (Tabela 17). Destaca-se, os maiores valores de  $TOF_0$  da Co-0TEA ( $0,62 \text{ min}^{-1}$ ) e da Co-6TEA ( $0,87 \text{ min}^{-1}$ ) que suas estruturas análogas Zn-0TEA ( $0,33 \text{ min}^{-1}$ ) e Zn-6TEA ( $0,62 \text{ min}^{-1}$ ). Apesar da maior conversão inicial das ZIFs de Co(II), estes catalisadores obtiveram menores conversões que as ZIFs de Zn(II) em tempos maiores de reação. Após 15 min de reação, a Zn-6TEA apresentou conversões superiores a Co-6TEA, enquanto a Zn-0TEA apresentou conversões superiores a Co-0TEA após 25min. Relembrando que a ZIF-6TEA apresentou maior área externa (Tabela 14) e uma proporção ligeiramente superior de sítios com maior basicidade (verificada por  $CDCl_3$  no item 5.1.8).

Figura 72 – Cinética na reação de Knoevenagel das ZIF-L, ZIF-8 e ZIF-67 a 40 °C



Fonte: própria

Tabela 17 – Cálculo do  $TOF_0$  na reação de Knoevenagel a 40 °C

Catalisador	Estrutura teórica	Mols de sítios ( $\text{mol}_{\text{sítios}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Parâmetros de ajuste da eq.*		$R^2$	$dX/dt _{t=0}$	$TOF_0^{**}$
			a	b			
Zn-0TEA	$C_{10}H_{16}N_5O_{3/2}Zn$	0,0169	121,2	32,1	0,983	0,036	0,33
Zn-6TEA	$C_8H_{10}N_4Zn$	0,0176	108,7	14,0	0,993	0,071	0,62
Co-0TEA	$C_{10}H_{16}N_5O_{3/2}Co$	0,0173	77,5	1,2	0,987	0,071	0,62
Co-6TEA	$C_8H_{10}N_4Co$	0,0181	82,2	2,4	0,989	0,103	0,87

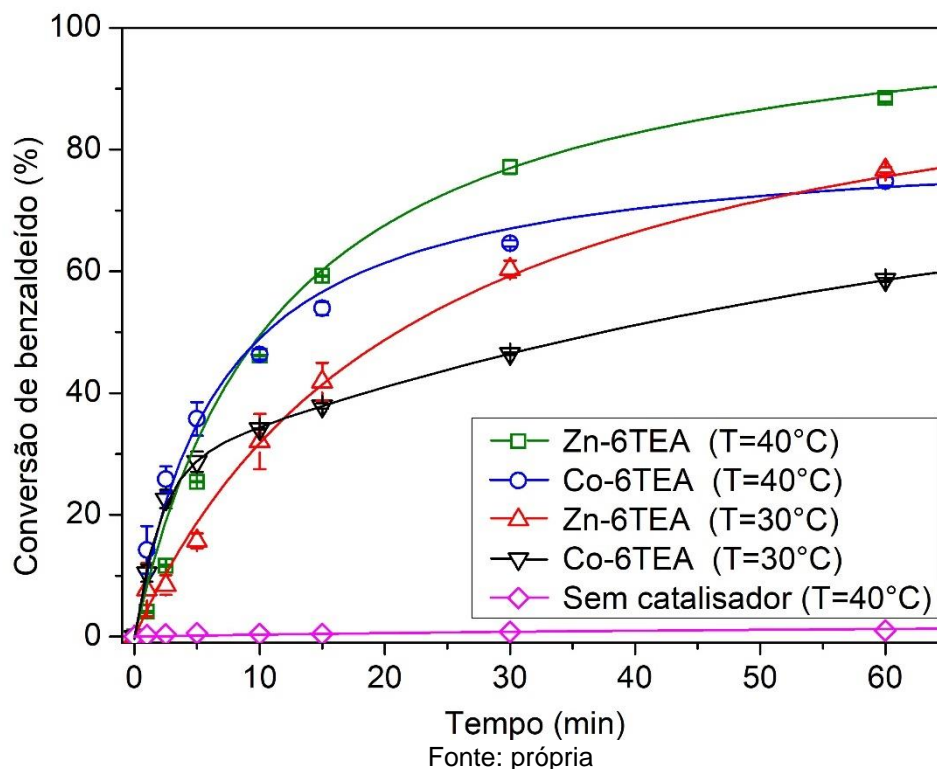
\* ajuste pela equação hiperbólica:  $y = a \cdot x / (x + b)$ \*\* unidade de medida:  $(\text{mol}_{\text{benzaldeído}}) / (\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot \text{min})$ 

Fonte: própria

Foram realizados ensaios catalíticos a 30 °C para verificar a atividade das amostras Zn-6TEA e Co-6TEA a menores temperaturas. A Figura 73 apresenta o desempenho catalítico para estas amostras de estrutura sodalita a 30 °C e 40 °C. Após 15 min de reação as conversões seguiram a sequência Co-6TEA(30 °C) < Zn-6TEA(30 °C) < Co-6TEA(40 °C) < Zn-6TEA(40 °C) com valores de 37,9% < 41,9% < 53,9% < 59,2% respectivamente. Tem-se assim o comportamento esperado de menores conversões para menores temperaturas. É possível afirmar também que

mesmo com a redução da temperatura de 40 °C para 30 °C, as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA continuaram apresentando elevada conversão para a reação de Knoevenagel.

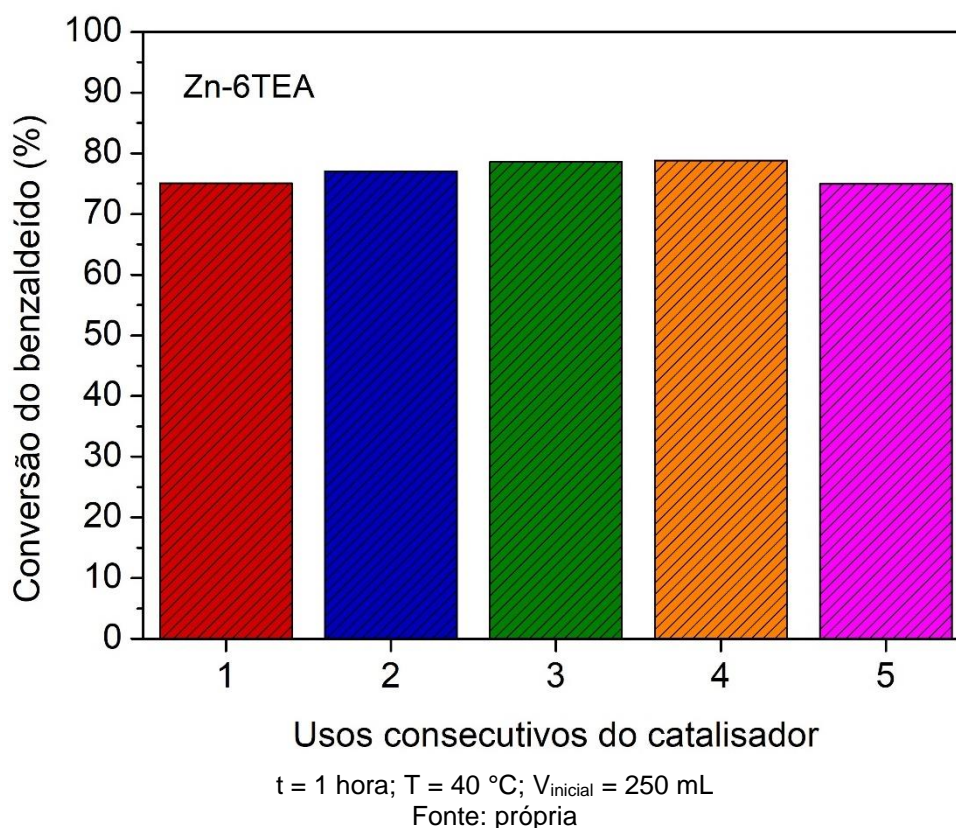
Figura 73 – Cinética na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA e Co-6TEA a 30 °C e 40 °C



#### 5.1.10 Estabilidade dos materiais na condensação de Knoevenagel

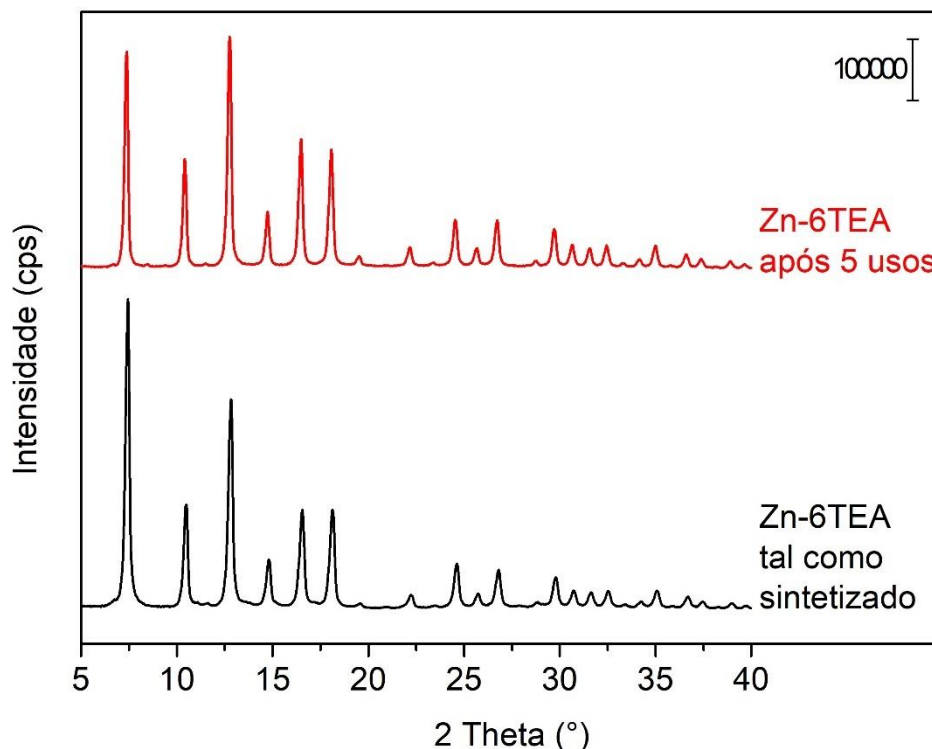
Posterior aos ensaios na cinética da reação de condensação de Knoevenagel, selecionou-se a Zn-6TEA para fazer testes de reuso. Os testes foram realizados a 40 °C por 1 hora e o volume do meio foi aumentado para 250 mL no primeiro uso. Entre um uso e outro, a amostra foi recuperada por centrifugação e o volume reacional reajustado a quantidade de catalisador recuperada. A Figura 74 apresenta o desempenho catalítico da Zn-6TEA que apresentou uma conversão inicial de 75%, valor este inferior ao estudo cinético no mesmo tempo de 1 h de reação (Figura 70). Esta menor conversão obtida no estudo de reuso se deve ao maior volume reacional, o maior volume afeta tanto a agitação do meio quanto a distribuição dos reagentes e do catalisador no reator. Apesar disso, a conversão se mostrou estável, mantendo valores entre 75-79% após cinco usos. Tem-se então, que além de elevada atividade, o material possui estabilidade na reação de Knoevenagel.

Figura 74 – Conversão na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA após cinco usos



A Figura 75 apresenta a difração da Zn-6TEA antes e após os cinco usos em reação. Os picos de difração permanecem os mesmos da estrutura ZIF-8, e sem o surgimento de picos referentes a outras estruturas. Apenas o primeiro pico de difração, referente ao plano (011), reduziu de intensidade. Jian e colaboradores sintetizaram a ZIF-8 em meio aquoso e temperatura ambiente [88]. Eles estudaram a evolução dos difratogramas com o tempo de síntese e obtiveram que em tempos intermediários os picos de difração do plano (011) apresentaram menor intensidade relativa do que as ZIFs sintetizadas em tempos maiores. As amostras foram também analisadas por MEV, em tempos intermediários elas apresentaram partículas com arestas suavizadas e alguns defeitos (com 8 facetas do plano (011) e 6 facetas do plano (001)). Enquanto as amostras com maiores tempo de síntese apresentaram o formato de dodecaedro rômbo (12 facetas do plano (011)) característico da ZIF-8. Por essa mudança de formato das partículas, as amostras sintetizadas com maiores tempos apresentaram maior intensidade no pico de difração (011) [88]. Sugere-se então, que assim como encontrado por Jian e colaboradores, a redução do pico de difração do plano (011) poderia estar ocorrendo devido a mudança da forma da partícula, com bordas suavizadas e defeitos decorrentes do uso em reação catalítica.

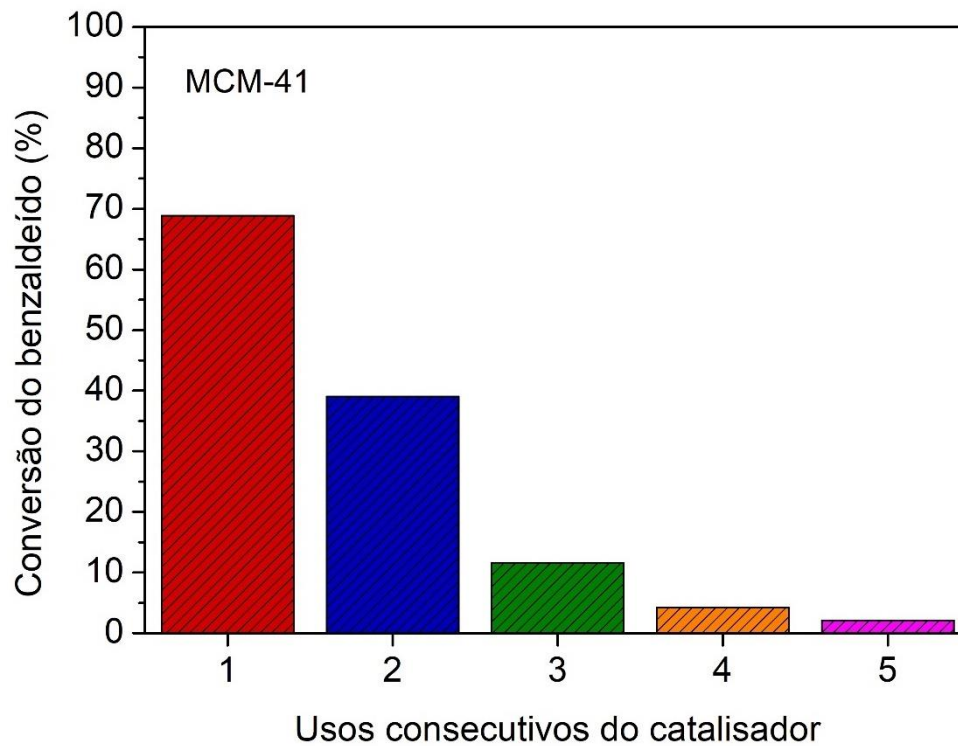
Figura 75 – Difração de raios X da Zn-6TEA como sintetizada e após cinco usos



Fonte: própria

A fim de comparar o desempenho catalítico e estabilidade da Zn-6TEA na reação, foi escolhido outro catalisador heterogêneo básico para realizar ensaios na condensação de Knoevenagel. Fazer a comparação da Zn-6TEA com a zeólita de estrutura análoga sodalita não faria sentido devido aos reagentes volumosos da reação de Knoevenagel. Estes reagentes volumosos têm dificuldade em acessar o sítio ativo da estrutura da zeólita sodalita devido aos poros pequenos (0,25 nm para a sodalita sódica [215]) e desta forma as conversões para esta zeólita costumam ser baixas. Decidiu-se então comparar o desempenho com a MCM-41 que é conhecida por apresentar elevada basicidade e conversão para esta reação. A síntese foi realizada utilizando o método proposto por Araújo e colaboradores [216] e foram filtradas entre cada uso. A Figura 76 apresenta a conversão da MCM-41 após cinco usos realizados nas mesmas condições que a Zn-6TEA. A conversão da MCM-41 inicia inferior a Zn-6TEA e cai drasticamente a cada uso: 68,9% > 39,0% > 11,6% > 4,2% > 2,1%. Por fim, a MCM-41 não apresentou nem maior conversão e nem estabilidade para a reação. A Figura 77 apresenta a difração de raios X da MCM-41 antes e após os cinco usos, fica evidente a destruição da estrutura devido a lixiviação do CTA [216].

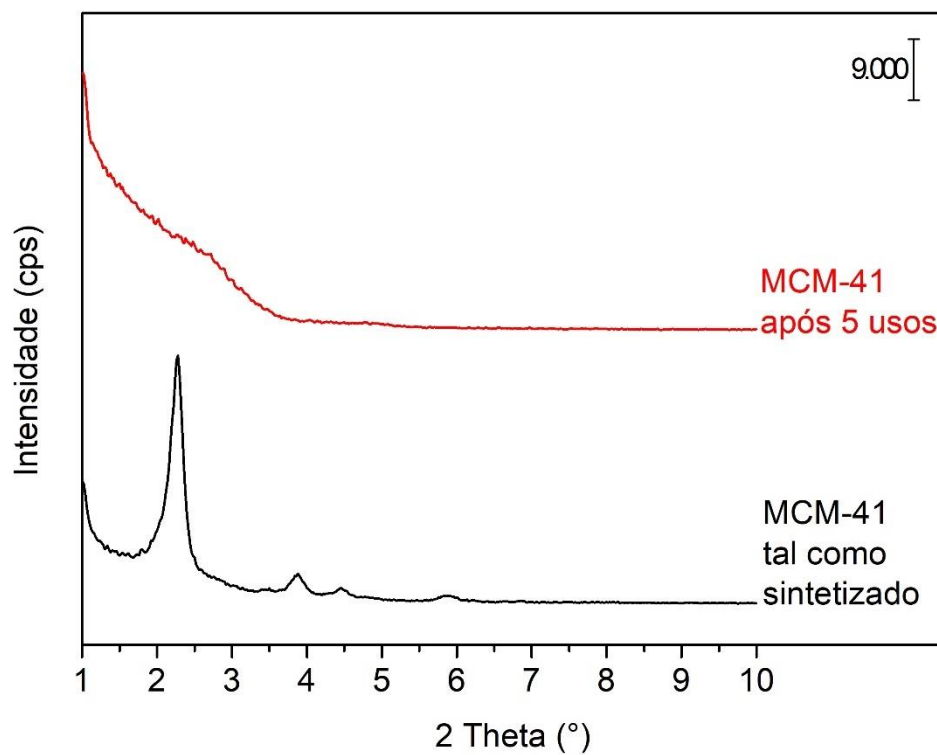
Figura 76 – Conversão na reação de Knoevenagel da MCM-41 após cinco usos



t = 1 hora; T = 40 °C; V<sub>inicial</sub> = 250 mL

Fonte: própria

Figura 77 – Difração de raios X da MCM-41 como sintetizada e após cinco usos

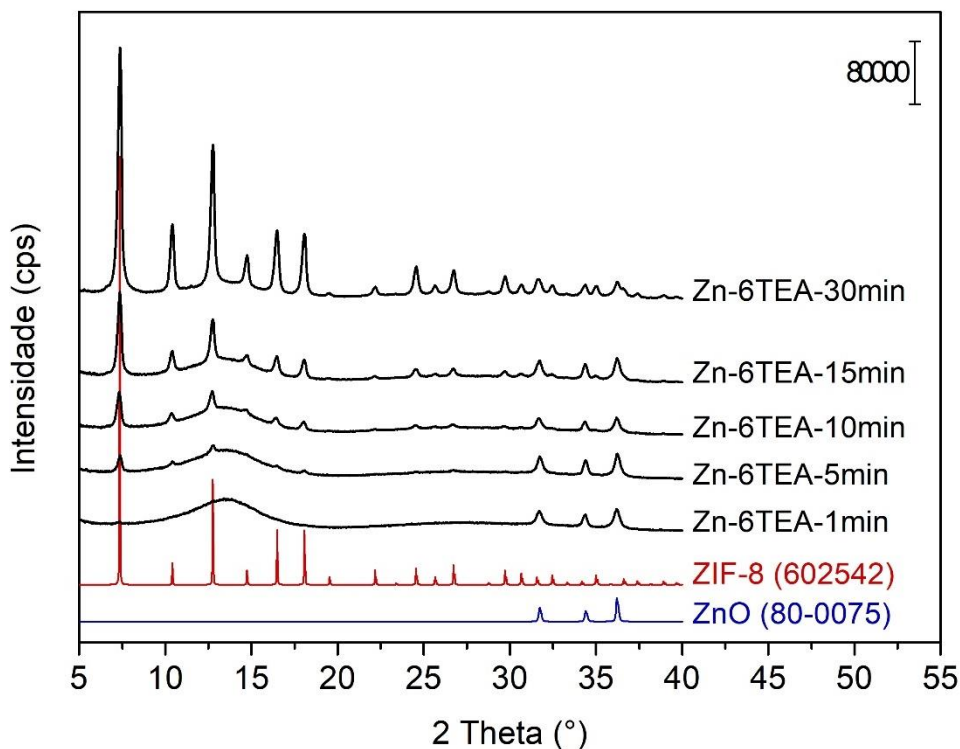


Fonte: própria

## 5.2 Desenvolvimento e formação da ZIF de Zn(II) com o tempo de síntese

Foi estudado o desenvolvimento da síntese da Zn-6TEA ao longo do tempo e para isso foram sintetizadas amostras nos tempos 1 min, 5 min, 10 min, 15 min e 30 min. A lavagem da síntese foi feita por filtração para eliminar a influência do tempo de centrifugação. A Figura 78 apresenta o desenvolvimento dos picos de difração da Zn-6TEA sintetizada em diferentes tempos. Com 1 min de agitação não há presença de picos de difração da ZIF-8, apenas banda alargada de amorfo entre 10° e 17° e picos de difração característicos do óxido de zinco (ZnO). A partir de 5 min aparecem os picos de difração da ZIF-8 e com o aumento do tempo a intensidade destes picos aumenta. Os picos de difração do ZnO permanecem com mesma intensidade até 30 min e, enquanto isso, a banda do amorfo reduz de intensidade. Zhu e colaboradores também verificaram a presença de ZnO para amostras sintetizadas a temperatura ambiente utilizando metanol como solvente [217].

Figura 78 – Difratogramas da Zn-6TEA ao longo do tempo de síntese

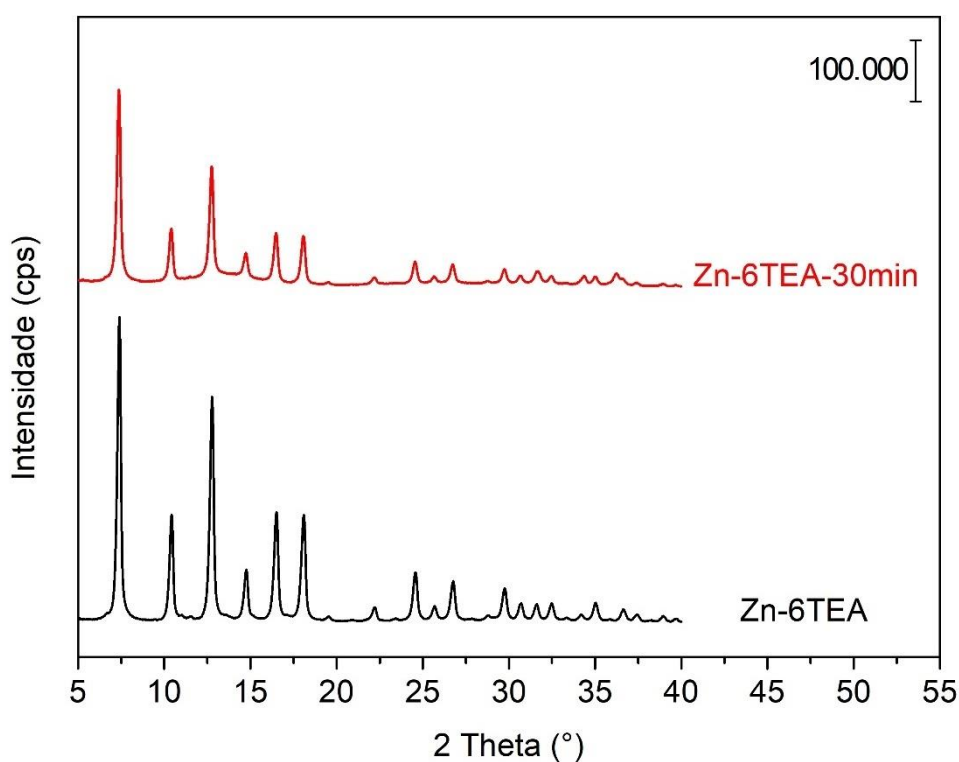


Fonte: própria

A Figura 79 apresenta os difratogramas das amostras Zn-6TEA (descrita no item 5.1) e Zn-6TEA-30min. Como comentado previamente, a amostra obtida por filtração (Zn-6TEA-30min) apresentou banda de amorfo de baixa intensidade e picos

de difração do ZnO. Em contrapartida a Zn-6TEA apresentou apenas picos de difração da ZIF-8, como visto previamente na Figura 44. A intensidade dos picos de difração da estrutura ZIF-8 foi menor para a amostra Zn-6TEA-30min. Observa-se que o método de lavagem do precursor por centrifugação não apenas favoreceu o aumento da intensidade relativa das amostras como também evitou a formação de ZnO no sólido final. Apesar de que não foi encontrado trabalhos que discutam a importância do método e tempo de lavagem na síntese de ZIFs, pode-se perceber que é um fator que influencia fortemente na formação destes materiais.

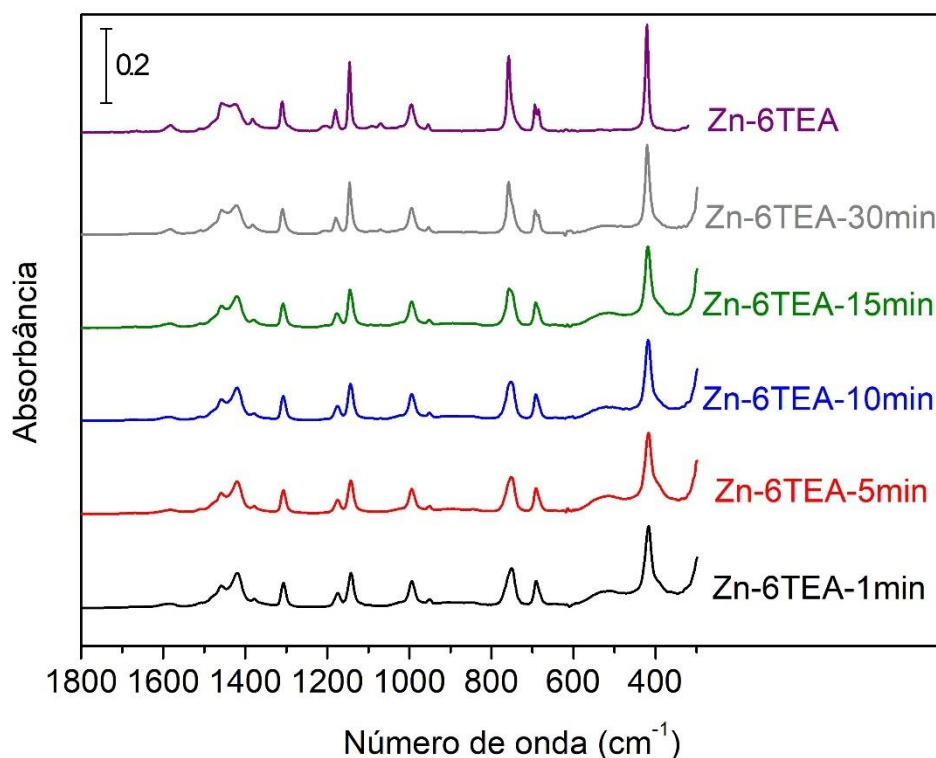
Figura 79 – Difractogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-30min



Fonte: própria

A Figura 80 apresenta espectrogramas no modo ATR das amostras de Zn-6TEA sintetizadas em diferentes tempos. Há presença de uma banda alargada entre  $600-450\text{ cm}^{-1}$  relativa ao ZnO para as amostras sintetizadas com diferentes tempos [218]. Para as mesmas amostras, no número de onda de  $300\text{ cm}^{-1}$  aparece o início de uma banda que não foi identificada. As demais bandas do conjunto Zn-6TEA-Xmin são semelhantes e mais alargadas do que as banda da Zn-6TEA e são características da estrutura ZIF-8 (Figura 125 no Anexo A).

Figura 80 – Espectrogramas de FTIR-ATR da Zn-6TEA sintetizada em diferentes tempos

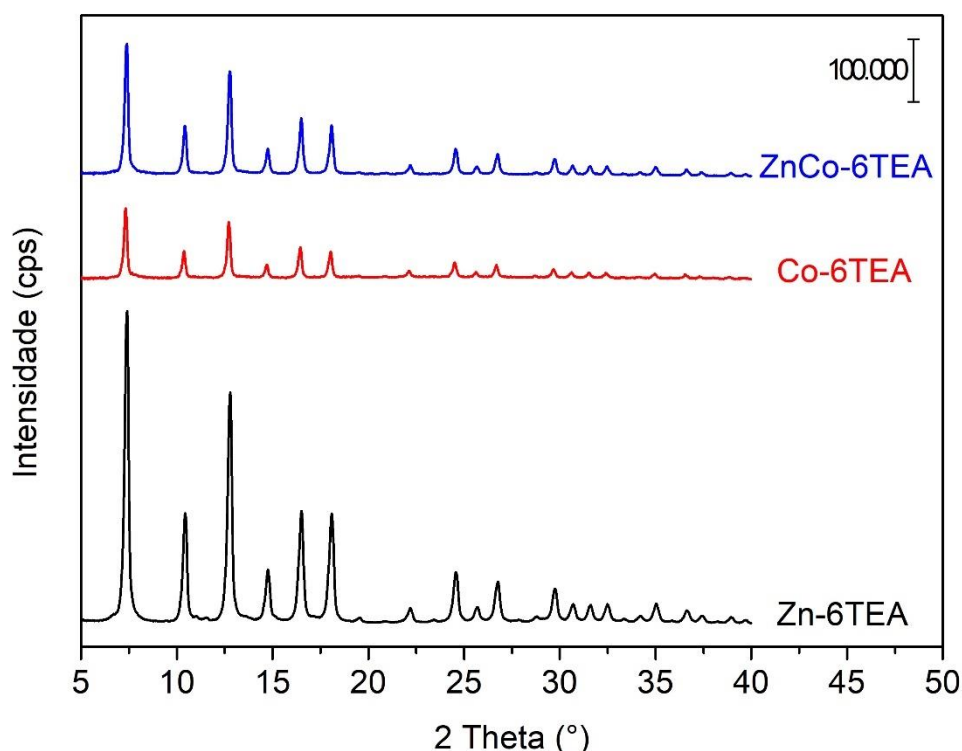


Fonte: própria

### 5.3 ZIF misto de Zn(II) e Co(II) sintetizada com trietilamina

Zhou e colaboradores realizaram a síntese da ZIF de estrutura sodalita com composição mista de Zn(II) e Co(II) [96]. Eles verificaram um maior número de sítios básicos por TPD de CO<sub>2</sub> e maior conversão do CO<sub>2</sub> para carbonatos cíclicos [96]. Foi considerada então a possibilidade de que uma estrutura mista ZIF-8 e ZIF-67 pudesse ser favorável para a condensação de Knoevenagel. Sendo assim, foi sintetizada a ZIF de nome ZnCo-6TEA com proporção equimolar de Zn e Co. A Figura 81 apresenta os difratogramas das amostras ZnCo-6TEA, Co-6TEA e Zn-6TEA. A ZnCo-6TEA apresentou picos de difração da ZIF-8 com intensidade relativa entre as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA. Comportamento esperado, pois a natureza do metal influencia na intensidade do DRX.

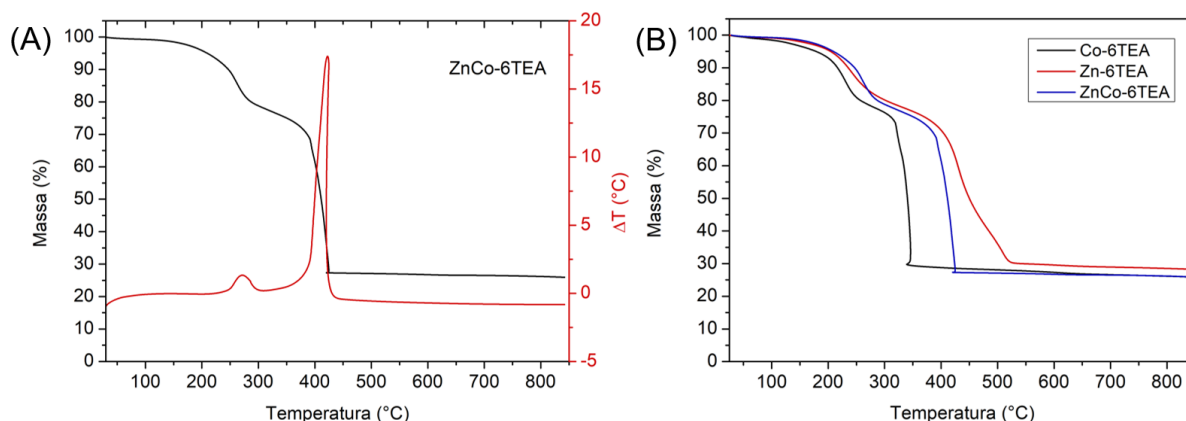
Figura 81 – Difratogramas das amostras ZnCo-6TEA, Co-6TEA e Zn-6TEA



Fonte: própria

A Figura 82 (A) apresenta o termograma e análise térmica diferencial da ZnCo-6TEA e (B) comparação da perda de massa para as amostras ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA. A partir da Figura 82 (A) pode-se verificar que a ZnCo-6TEA apresenta perfil de DTA semelhante a Co-6TEA (Figura 53) com pico de intensidade de 17 °C em 400 °C. A presença do Co(II) na ZnCo-6TEA faz com que a estrutura dessa amostra se torne rígida, o que resulta no colapso da estrutura em 400 °C [180]. A Figura 82 (B) apresenta que a ZnCo-6TEA teve perda de massa até 400 °C enquanto a Zn-6TEA teve perda de massa até 500 °C. Esta perda de massa a menores temperaturas se deve ao Co(II) na estrutura. O cátion Co(II) possui ligação não saturada com o átomo de N tornando a ligação mais propensa à oxidação durante o aquecimento [180].

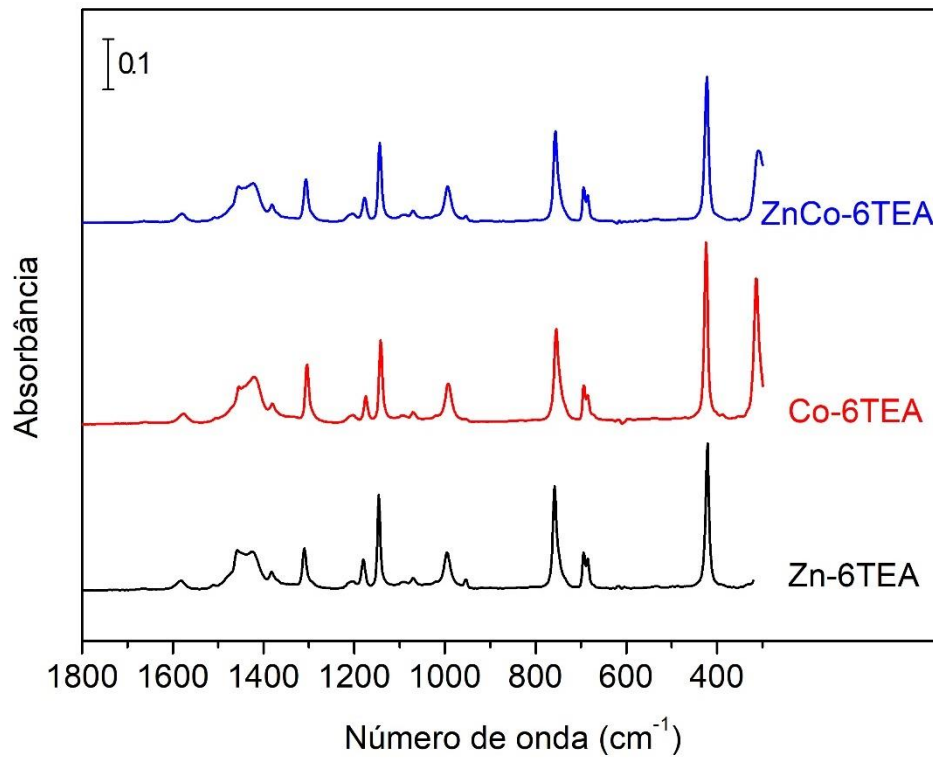
Figura 82 – (A) Análise térmica diferencial da ZnCo-6TEA e (B) termogravimétricas da ZnCo-6TEA, Co-6TEA e Zn-6TEA



Fonte: própria

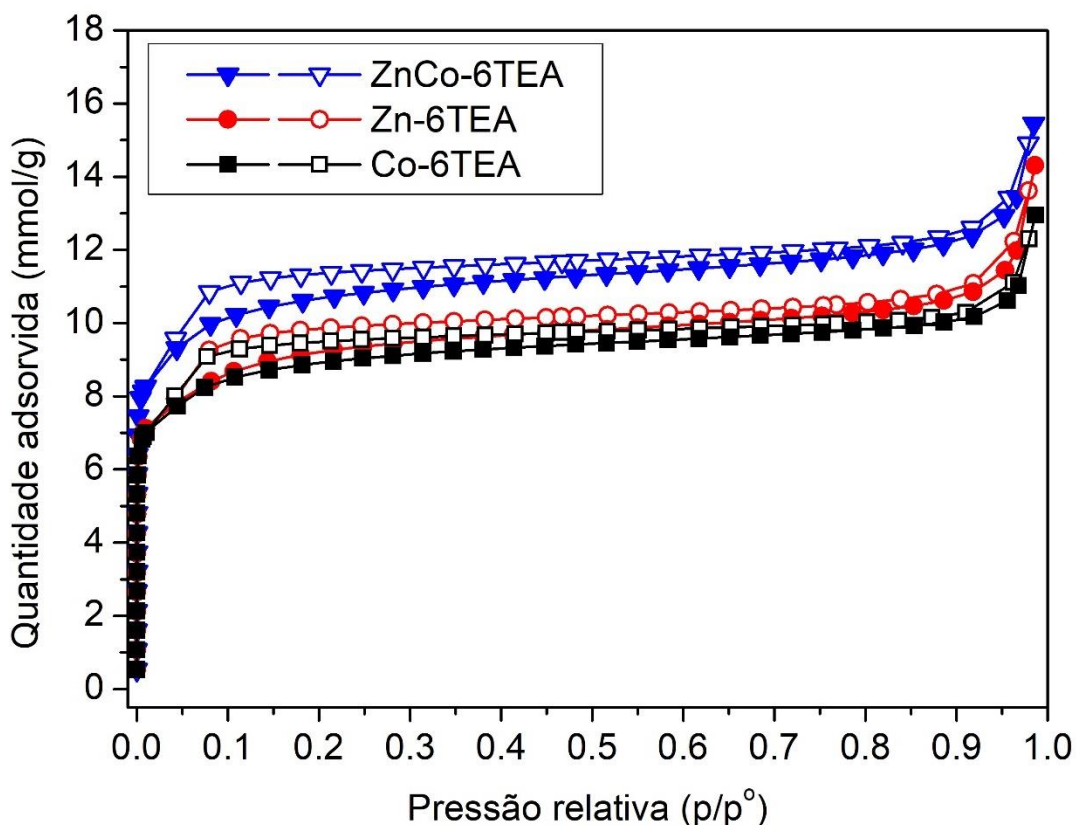
A Figura 83 apresenta os espectrogramas de infravermelho por ATR para a Zn-6TEA, Co-6TEA e ZnCo-6TEA. De forma geral as bandas são similares entre si com vibrações já citadas anteriormente. As bandas próximas a  $400\text{ cm}^{-1}$  se referem a ligação do cátion metálico com o nitrogênio, e o número de onda deslocou de acordo com o metal:  $421\text{ cm}^{-1}$  para o Zn(II),  $424\text{ cm}^{-1}$  para o Co(II) e  $422\text{ cm}^{-1}$  para estrutura mista de Zn(II) e Co(II). Lembrando que o deslocamento da banda ocorre devido a uma ligação mais forte entre o cátion metálico e o nitrogênio do imidazolato. Tanto a Co-6TEA quanto a ZnCo-6TEA apresentaram banda na região de  $300\text{ cm}^{-1}$  que não foi possível encontrar referência na literatura.

Figura 83 – Espectrogramas no modo ATR da Zn-6TEA, Co-6TEA e ZnCo-6TEA



Fonte: própria

A Figura 84 apresenta a fisissorção de N<sub>2</sub> das amostras ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA. As amostras apresentaram isotermas similares ao do tipo I características de materiais microporosos e histerese a baixos valores de p/p<sup>o</sup>. Pode-se verificar uma maior capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> para a ZnCo-6TEA.

Figura 84 – Isotermas de N<sub>2</sub> das amostras ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA

Fonte: própria

A Tabela 18 apresenta os parâmetros texturais para as amostras ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA. As figuras referentes ao cálculo t-plot para as amostras estão apresentadas no Apêndice G, Figura 113, Figura 116 e Figura 117. A ZnCo-6TEA apresentou maior volume de microporos e área externa que as amostras Zn-6TEA e Co-6TEA. Sabe-se que ZIF-67 apresenta uma maior rigidez na estrutura devido à ligação Co-N mais forte enquanto a ZIF-8 possui estrutura mais flexível. Tem-se que presença de Zn e Co na ZnCo-6TEA foi favorável para a adsorção de N<sub>2</sub>.

Tabela 18 – Parâmetros texturais das ZIFs ZnCo-6TEA, Zn-6TEA e Co-6TEA na fisissorção de N<sub>2</sub>

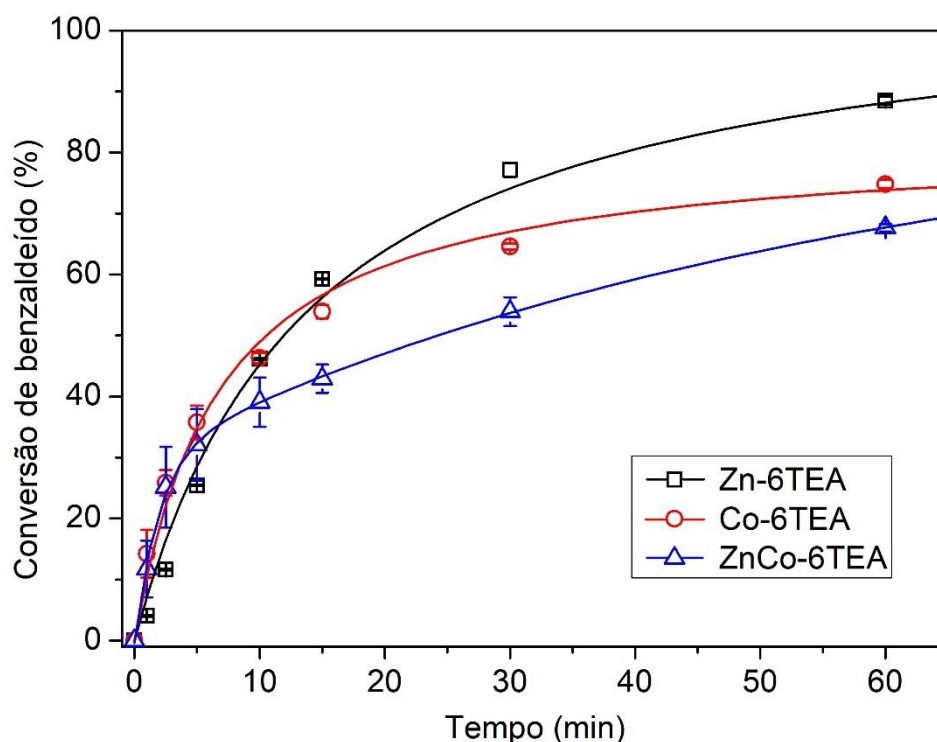
	$V_{\text{micro}}^1$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{ext}}^1$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>ZnCo-6TEA</b>	0,36	46,5
<b>Zn-6TEA</b>	0,31	43,6
<b>Co-6TEA</b>	0,31	33,4

<sup>1</sup> Obtidas por t-plot

Fonte: própria

A Figura 85 apresenta a cinética de reação das amostras Zn-6TEA, Co-6TEA e ZnCo-6TEA a 40 °C. Os catalisadores apresentam uma conversão similar para os cinco primeiros minutos. Porém, após este tempo inicial, a ZnCo-6TEA sofre uma mudança abrupta na taxa de reação. Isto fez com que esta amostra tivesse os pontos de conversão melhor ajustados por uma equação de decaimento exponencial com dois termos (Apêndice I, Figura 123) do que a equação hiperbólica (Apêndice I, Figura 124) utilizada para ajustar as demais amostras. A presença de duas regiões com inclinações visivelmente divergentes pode estar ocorrendo devido a presença do Zn(II) e do Co(II) neste catalisador. Nos primeiros minutos o comportamento é similar a Co-6TEA e no tempo restante a inclinação da curva tem comportamento mais próximo a Zn-6TEA. Em 2 horas de reação, a ZnCo-6TEA apresentou conversão de 80,8%, valor este entre próximo a Co-6TEA com 80,6%, mas inferior a Zn-6TEA com 94,5%.

Figura 85 – Cinética na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA, Co-6TEA e ZnCo-6TEA a 40 °C



Fonte: própria

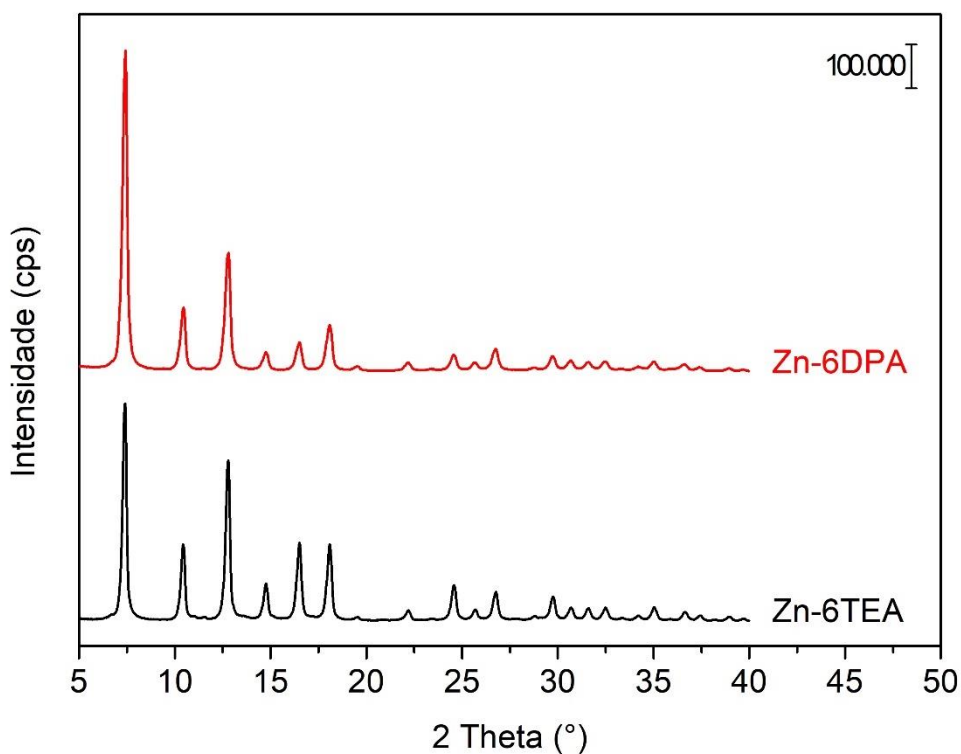
Desta forma, verifica-se que a ZnCo-6TEA apresentou maior volume de microporos e área externa que as ZIFs apenas com Zn(II) e Co(II), porém a combinação dos metais em um mesmo catalisador não refletiu positivamente no desempenho catalítico.

#### 5.4 ZIF de Zn(II) sintetizada com di-n-propilamina

Nesta seção, foi proposta a síntese da estrutura ZIF-8 utilizando metodologia similar a Zn-6TEA trocando o agente desprotonador para di-n-propilamina (DPA). A DPA apresenta um pKa de 10,77, enquanto a TEA, utilizada nas sínteses anteriores, possui um pKa de 10,21 [219]. A maior basicidade da DPA poderia desprotonar o 2-MeIM com maior facilidade resultando em uma estrutura ZIF-8 mais cristalina, ou ainda favorecer a nucleação resultando em menores tamanhos de partículas. Um dos inconvenientes de se aumentar muito a basicidade do agente desprotonador é a possibilidade de formação de complexos ou outras estruturas.

Até onde se tem conhecimento, não há registro de síntese da ZIF-8 utilizando DPA como agente desprotonador. A Figura 86 apresenta os difratogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6DPA. As amostras apresentaram picos nos mesmos ângulos de difração, com diferentes intensidades para alguns planos. A partir da equação de Scherrer (Tabela 24), obteve-se um diâmetro médio de cristalito de 23,1 nm para a Zn-6DPA, enquanto a Zn-6TEA apresentou um valor de 25,1 nm (Tabela 22).

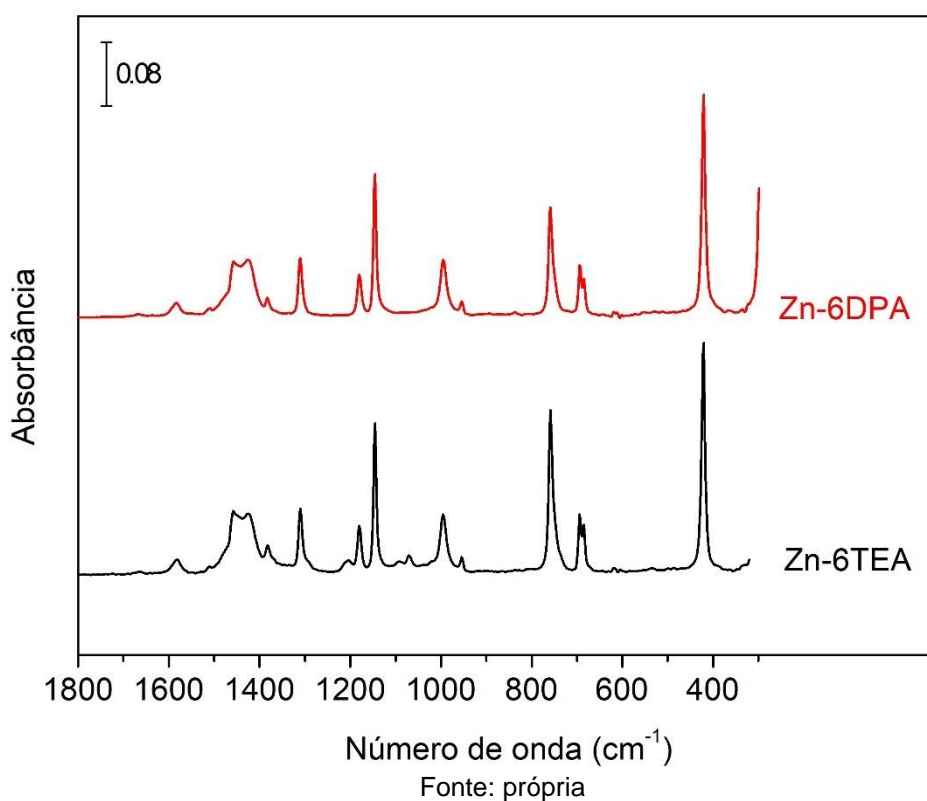
Figura 86 – Difratogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6DPA



Fonte: própria

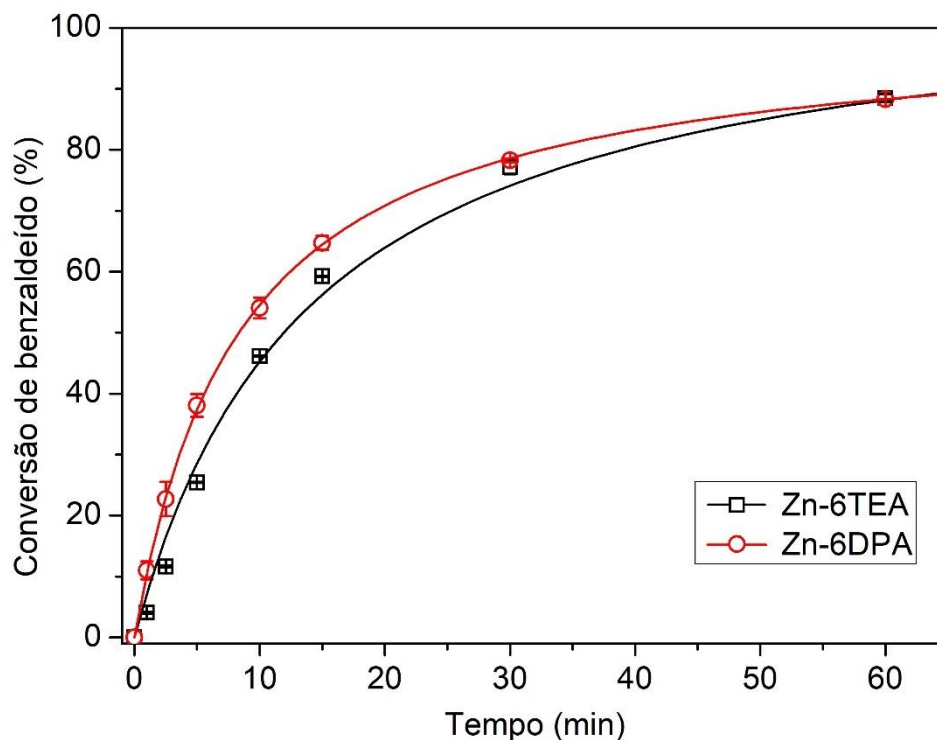
A Figura 87 apresenta os espectrogramas de FTIR no modo ATR das amostras Zn-6TEA e Zn-6DPA. As bandas em  $1210\text{ cm}^{-1}$ , em  $1090\text{ cm}^{-1}$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$  presentes na Zn-6TEA são decorrentes da presença de TEA na amostra (ver Figura 108 no Apêndice F). A Zn-6DPA apresenta o início de uma banda que não foi identificada no número de onda de  $300\text{ cm}^{-1}$ . As demais bandas presentes nas amostras são características da ZIF-8 (Figura 125 no Anexo A).

Figura 87 – Espectrogramas de FTIR-ATR das amostras Zn-6TEA e Zn-6DPA



Foi realizada também a avaliação da Zn-6DPA na cinética para reação de Knoevenagel a  $40\text{ °C}$ , Figura 88. A Zn-6DPA apresentou uma atividade catalítica razoavelmente superior na primeira hora de reação. Após duas horas de reação as conversões obtidas foram as mesmas, a Zn-6DPA e a Zn-6TEA apresentaram 94,3% e 94,5% de conversão, respectivamente.

Figura 88 – Cinética na reação de Knoevenagel da Zn-6TEA e Zn-6DPA a 40 °C



Fonte: própria

Sendo assim, verifica-se que o uso de dipropilamina como agente desprotonador se mostrou efetivo para obtenção da estrutura ZIF-8 com cristaltos pequenos, sem presença da base utilizada ocluída no material final (que seja visível por infravermelho), além de elevada conversão na condensação de Knoevenagel.

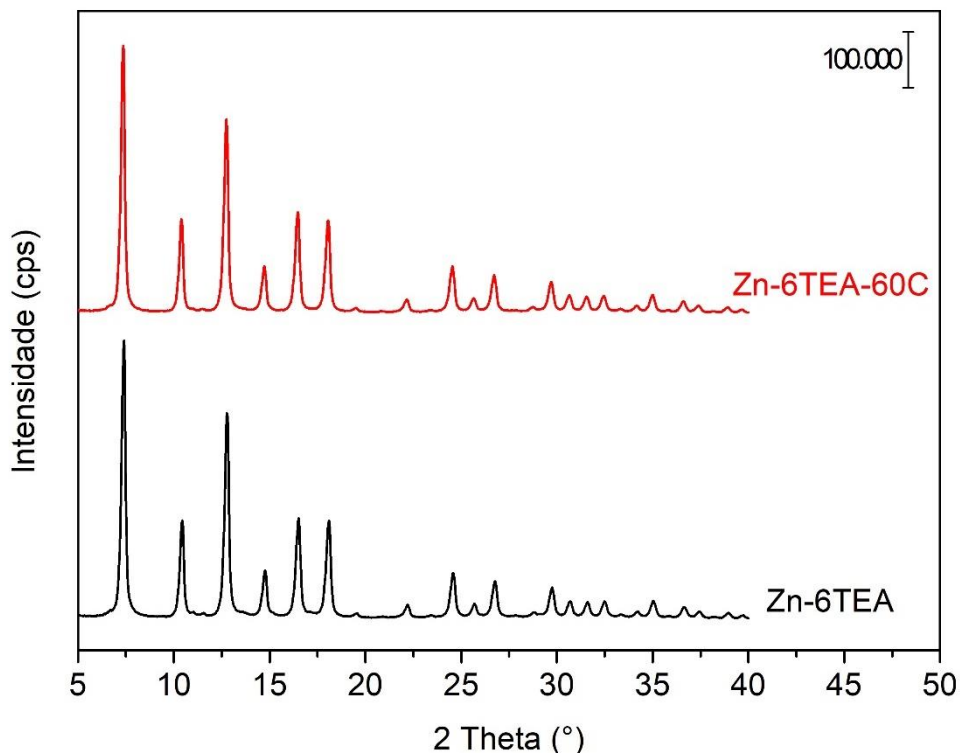
### 5.5 ZIF de Zn(II) e sintetizada a 60 °C e com trietilamina

Nesta seção, foi proposta a síntese da estrutura ZIF-8 utilizando metodologia idêntica a Zn-6TEA aumentando apenas a temperatura de síntese de 30 °C para 60 °C. Tem-se que a ZIF sintetizada a 60 °C foi nomeada de Zn-6TEA-60C. A maior temperatura de síntese teve por objetivo acelerar o processo o crescimento das partículas da ZIF-8 [62, 220, 221]. Desta forma, seria obtido uma estrutura com maior tamanho de partículas e com menor área superficial. Considerando estes fatores, o desempenho catalítico, da Zn-6TEA e da Zn-6TEA-60C, deveriam ser diferentes entre si.

A Figura 89 apresenta os difratogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-60C. As amostras apresentaram picos nos mesmos ângulos de difração e intensidades, ou seja, os difratogramas são praticamente idênticos quando

sobrepostos. Demonstrando que, ao contrário do esperado, não houve uma diferença significativa nas propriedades da ZIF-8.

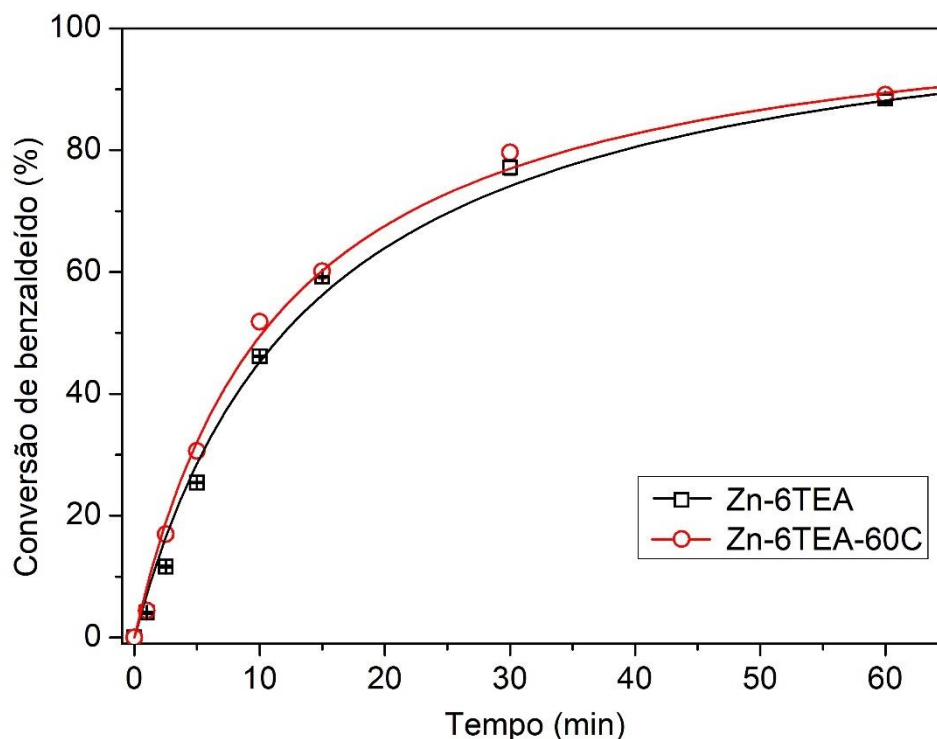
Figura 89 – Difratogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-60C



Fonte: própria

A Figura 90 apresenta as curvas cinéticas das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-60C na condensação de Knoevenagel a 40 °C. As duas amostras apresentaram conversões muito próximas. Demonstrando assim que a mudança na temperatura de síntese, de 30 °C para 60 °C, não foi suficiente para obter materiais com propriedades diferentes.

Figura 90 – Cinética para reação de Knoevenagel das amostras Zn-6TEA e Zn-6TEA-60C a 40 °C



Fonte: própria

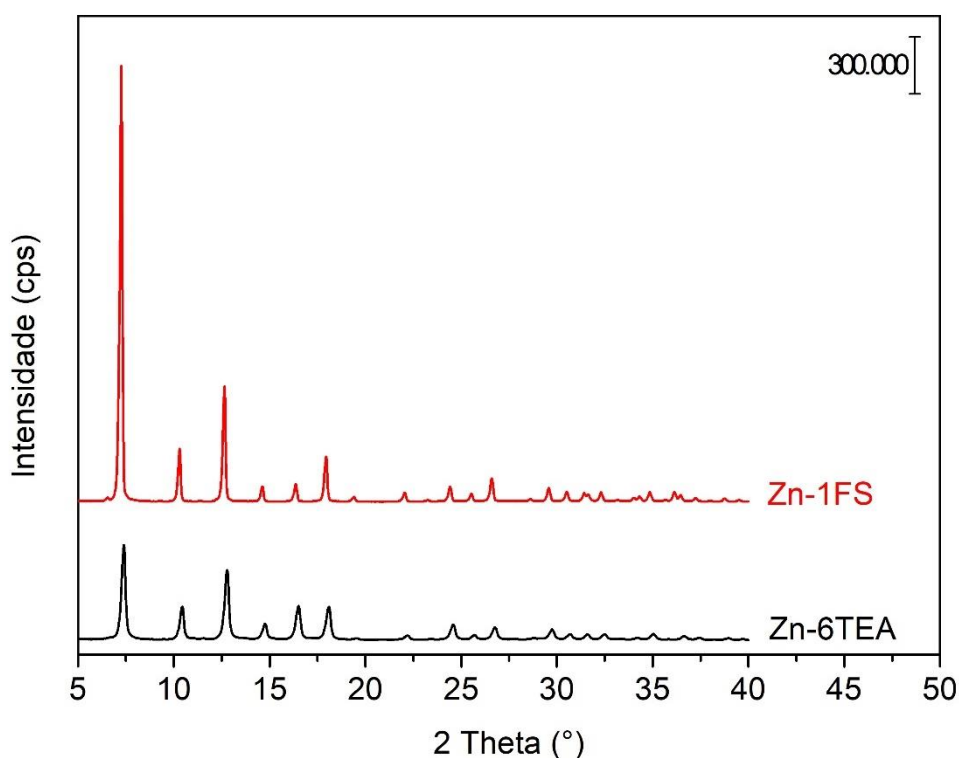
## 5.6 ZIF de Zn(II) e sintetizada em metanol e com formiato de sódio

A área externa demonstrou ser um fator que pode influenciar o desempenho catalítico das ZIFs de Zn(II) e das ZIFs de Co(II) sintetizadas com TEA (item 5.1.9). Uma vez que apenas aumentar a temperatura de síntese não resultou em uma ZIF-8 com propriedades significativamente diferentes, foi sugerido um novo método de síntese. Realizou-se a síntese da estrutura ZIF-8 utilizando uma metodologia diferente das demais apresentadas até o momento, buscando obter partículas com maiores tamanhos médios e menor área superficial. A metodologia empregada foi inspirada nas sínteses de Cravillon e colaboradores e de Zhang e colaboradores com pequenas modificações [151, 152]. Utilizou-se metanol como solvente e uma menor quantidade de solvente, fatores que costumam formar ZIFs com maior cristalinidade [222, 223]. O formiato de sódio que apresenta baixa basicidade ( $pK_a = 4,27$ ) foi utilizado como agente desprotonador e ligante competitivo para retardar a nucleação e favorecer o crescimento [151].

A Figura 91 apresenta os difratogramas obtidos das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS. As amostras apresentaram picos de difração nos ângulos referentes a estrutura ZIF-8, porém com intensidades muito superiores para a Zn-1FS. Indicando

assim, que o método de síntese solvotérmica empregado conseguiu obter uma ZIF com maior cristalinidade. Foi estimado também o tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer para a amostra Zn-1FS (Apêndice E, Tabela 25) e comparado com o tamanho médio de cristalito calculado previamente para a Zn-6TEA (Apêndice E, Tabela 22). A Zn-6TEA teve tamanho médio de cristalito de 25,1 nm enquanto a Zn-1FS apresentou 37,6 nm. Sendo assim, apesar de terem a mesma estrutura ZIF-8, a Zn-1FS apresentou maior tamanho de cristalito.

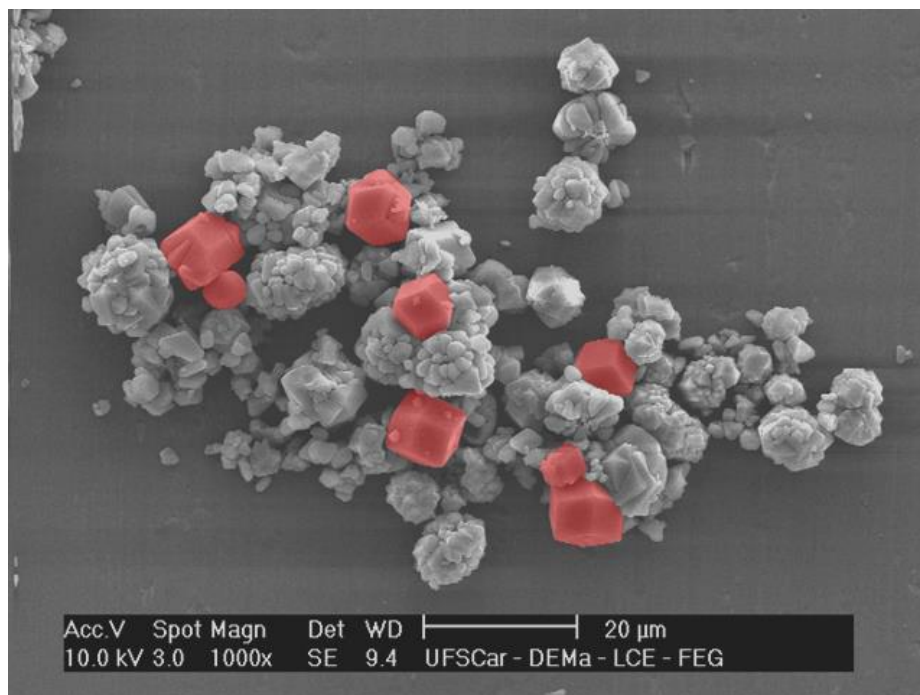
Figura 91 – Difratogramas das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS



Fonte: própria

A Zn-1FS foi avaliada quanto ao formato e tamanho de partícula por microscopia eletrônica de varredura. Verifica-se já pela escala de 20 μm da Figura 92 que as partículas são de grande dimensão comparadas às demais ZIFs sintetizadas. As partículas presentes nesta amostra também diferiram das demais quanto a forma, apresentando formato misto de esfera rugosa (cor cinza na Figura 92) e de romboedro e cubo (destacados na cor vermelha na Figura 92).

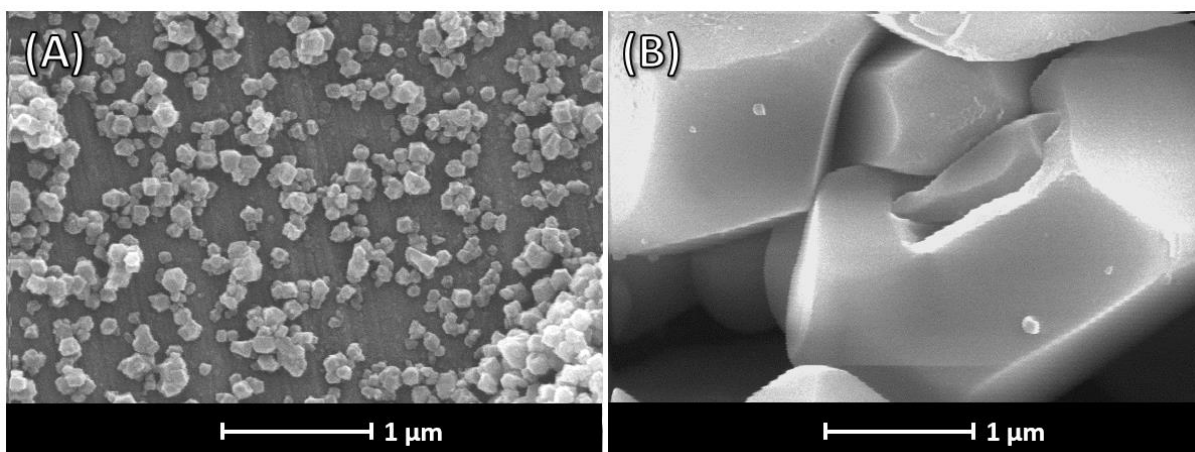
Figura 92 – Microscopia eletrônica de varredura da Zn-1FS



Obs: As partículas em vermelho foram coloridas com uso de *software*  
Fonte: própria

Não foi possível fazer uma distribuição de tamanho de partícula devido a disparidade de formatos das partículas da Zn-1FS, mas verifica-se que as partículas apresentaram tamanho médio entre ~6-10 µm. Sendo assim, elas foram quase 100 vezes maiores que as partículas da Zn-6TEA ( $123 \pm 25\%$  nm). Ao ampliar as duas amostras para a mesma escala de 1 µm (Figura 93), se torna visível que nesta escala não é possível ver nem ao menos uma partícula da Zn-1FS (Figura 93 (A)) integralmente enquanto pode-se ver diversas partículas da Zn-6TEA (Figura 93 (B)).

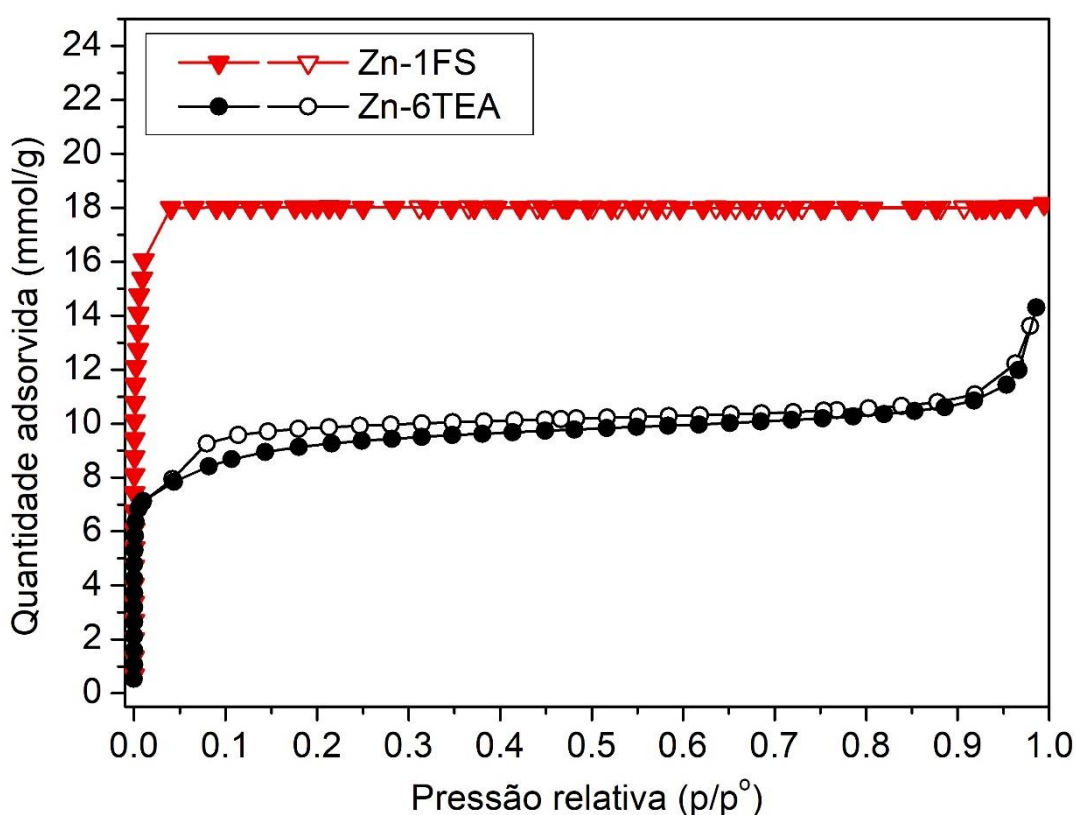
Figura 93 – Microscopias eletrônicas de varredura da (A) Zn-6TEA e (B) Zn-1FS



Fonte: própria

Maiores tamanho de partícula estão diretamente ligados a menores áreas externas, e este último pode ser verificável pela técnica de fisissorção de N<sub>2</sub>. A Figura 94 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> para a Zn-6TEA e Zn-1FS. As duas amostras apresentam isotermas similares ao tipo 1, e nitidamente a Zn-1FS tem esse perfil bem definido com elevado preenchimento dos microporos e posterior inclinação praticamente reta devido à baixa área externa. A Zn-1FS, diferente da Zn-6TEA, não apresentou histerese a baixa pressões relativas e possivelmente isto se deve ao formato da isoterma que dificulta a visualização de uma possível histerese.

Figura 94 – Isotermas de N<sub>2</sub> das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS



Fonte: própria

A Tabela 19 apresenta os parâmetros texturais da Zn-6TEA e da Zn-1FS. Os gráficos de linearização da quantidade adsorvida pela espessura da camada obtidos pelo método t-plot estão apresentados no Apêndice G (Figura 113 e Figura 118). Verifica-se que a área externa da Zn-1FS, calculada pelo método de t-plot, apresentou resultados negativos. Pode-se dizer que a Zn-1FS apresenta uma baixa área superficial, mas que não pôde ser mensurada, uma vez que o método t-plot não foi adequado para estimar este parâmetro. A Figura 119 apresenta o método t-plot aplicado à isoterma da Zn-1FS na região após o preenchimento dos microporos, até

a região onde começam os efeitos de formação de multicamadas ( $p/p^0 = 0,1 - 0,79$ ). Verificou-se que a quantidade adsorvida de  $N_2$  caiu com o aumento da pressão relativa, efeito este que pode estar relacionado à saturação da superfície pelo adsorvato em  $p/p^0 < 1$  [224]. A fim de comparação, manteve-se o volume de microporos calculado pelo t-plot para Zn-1FS. Sendo assim, a Zn-1FS apresentou maior volume de microporos e área externa muito inferior a Zn-6TEA. Por apresentar elevada cristalinidade verificada por difratometria de raios X, e elevado tamanho de partícula, era de se esperar um maior volume de microporos e menor área externa.

Tabela 19 – Parâmetros texturais das isotermas de  $N_2$  da Zn-6TEA e Zn-1FS

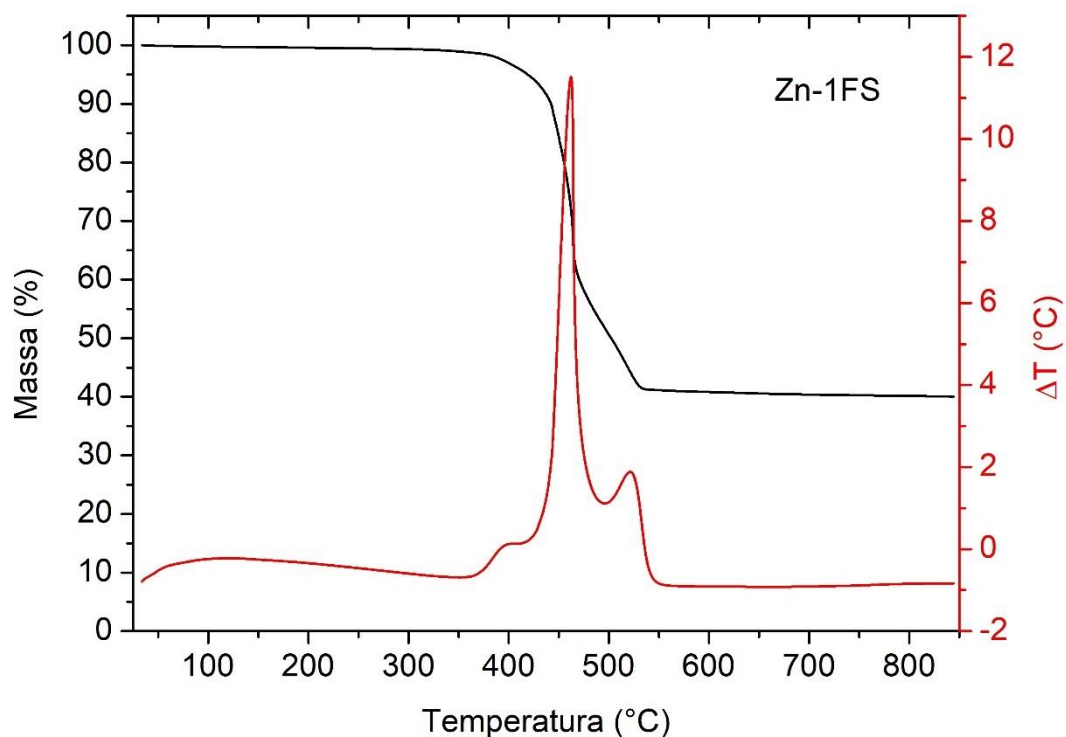
	$V_{\text{micro}}^1$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{ext}}^1$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>Zn-6TEA</b>	0,31	43,6
<b>Zn-1FS</b>	0,62	-

<sup>1</sup> Obtidas por t-plot

Fonte: própria

A Figura 95 apresenta a perda de massa e diferença de temperatura da Zn-1FS obtidas por termogravimetria em meio oxidante. Tem-se três regiões de perda de massa que resultaram em bandas na análise térmica diferencial (DTA): um ombro de 375 °C até 425 °C e duas bandas de 425 °C a 500 °C e de 500 °C a 550 °C. O perfil de perda de massa foi bem diferente do obtido para a Zn-6TEA (Figura 53). No entanto, assim como para Wu e colaboradores, tem-se perda de massa a partir de 375 °C e perda de massa total próximo a 55% [180]. Outra diferença é o perfil do DTA obtido, que foi mais próximo à Co-6TEA do que à Zn-6TEA (Figura 53).

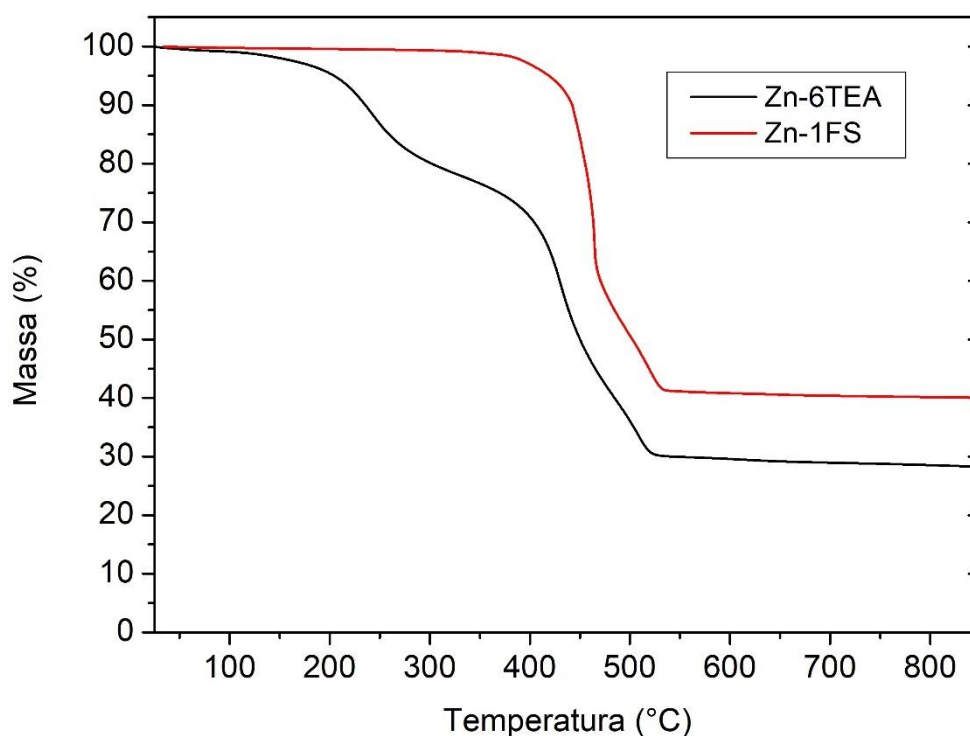
Figura 95 – Termograma e análise térmica diferencial em ar sintético da Zn-1FS



Fonte: própria

A Figura 96 apresenta os perfis de perda de massa da Zn-1FS e da Zn-6TEA em meio oxidante. Verifica-se que a Zn-1FS começa a apresentar perda de massa em temperatura muito superior a Zn-6TEA, 400 °C ao invés de 150 °C. Esta perda de massa após a temperatura de 400 °C, se refere ao colapso da estrutura a partir da quebra da ligação do Zn-N [80]. A menor perda de massa total da Zn-1FS, sugere que, diferentemente da Zn-6TEA, não há presença de água, hidroxilas, carbonatos e outras moléculas ocluídas na estrutura desta amostra.

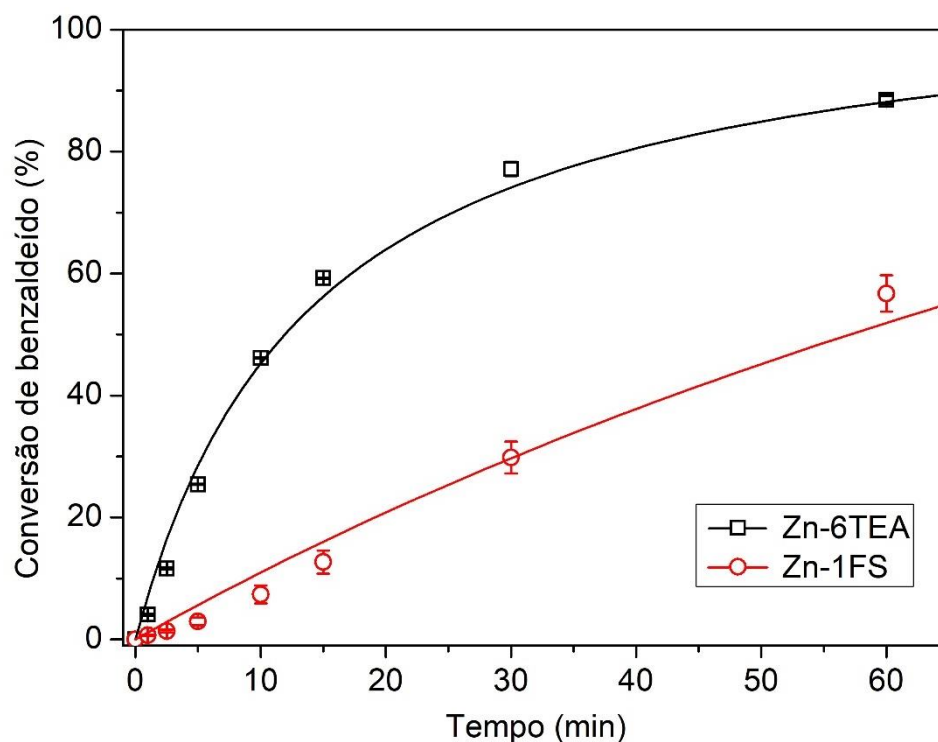
Figura 96 – Termogramas em ar sintético Zn-6TEA e Zn-1FS



Fonte: própria

A Figura 97 apresenta as curvas cinéticas das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS testadas na condensação de Knoevenagel a 40 °C. A conversão da Zn-6TEA foi visivelmente superior a Zn-1FS em todas as temperaturas. A baixa conversão da Zn-1FS fez com que o perfil da curva desta amostra fosse mais próximo de uma reta do que de um perfil hiperbólico. Após 2 h de reação as conversões começam a se aproximar, mas a Zn-6TEA ainda apresentou cerca de 13% de diferença na conversão (94,5% da Zn-6TEA contra 81,1% da Zn-1FS).

Figura 97 – Cinética para condensação de Knoevenagel das amostras Zn-6TEA e Zn-1FS a 40 °C



Fonte: própria

Tem-se que ao comparar o elevado tamanho de partícula ( $\sim 6\text{-}10\ \mu\text{m}$ ) e a conseqüente baixa área externa da Zn-1FS com o menor tamanho de partícula ( $123 \pm 25\% \text{ nm}$ ) e maior área externa ( $43,6\ \text{m}^2/\text{g}$ ) da Zn-6TEA, que o desempenho catalítico é influenciado pela área externa, e, portanto, é um parâmetro essencial para a condensação de Knoevenagel utilizando ZIFs como catalisadores. E, mesmo que as ZIFs possuam estrutura flexível, esta característica não é suficiente para que a reação ocorra dentro das cavidades destas estruturas [152, 188]. Por fim, sugere-se que a reação ocorre apenas na superfície das ZIFs estudadas. E, desta forma, a síntese de ZIFs de elevada área externa é preferível a ZIFs com maior volume de microporos quando estas estruturas forem empregadas na condensação de Knoevenagel.

## 6 CONCLUSÕES

Foram realizadas sínteses de estruturas ZIF-8 e ZIF-67 em meio aquoso utilizando baixo teor de 2-metilimidazol e com trietilamina como agente desprotonador. Quando a síntese foi realizada sem a presença de trietilamina, foi formada a estrutura ZIF-L (Zn ou Co). As ZIFs de Zn(II) e de Co (II) apresentaram redução no tamanho e mudança no formato das partículas com o aumento do teor de trietilamina na síntese. A partir da síntese da Zn-6TEA com diferentes tempos de agitação, observou-se que um maior tempo de agitação leva a estruturas mais bem definidas e que o método de lavagem do material influencia na cristalinidade e pode levar a formação de ZnO.

As ZIFs sintetizadas foram testadas na reação de condensação de Knoevenagel. Todos os materiais apresentaram elevada conversão em temperaturas amenas (30 °C e 40 °C). O catalisador Zn-6TEA (ZIF-8), demonstrou elevada estabilidade para a reação a 40 °C por 1 hora, mantendo conversão próxima a 75% do primeiro ao quinto uso. Dessa forma, demonstra-se o potencial da aplicação das ZIFs na catálise básica, em especial na condensação de Knoevenagel.

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia de varredura, análise elementar, termogravimetria, fisissorção de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub>, infravermelho no modo ATR e no modo DRIFT com CDCl<sub>3</sub> como molécula sonda. Destaca-se a Zn-6TEA, que apresentou tamanho médio de cristalito pequeno (25,1 nm), partículas com formato de poliedros com arestas não bem definidas, isoterma de fisissorção similar ao tipo I com histerese a baixa pressão relativa. A análise elementar desse material apresentou teor de N inferior ao esperado e teores de C e H acima do esperado pela estrutura química (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Zn). Além disso, a razão N/Zn encontrada foi de 4,6; valor este superior a estequiometria da estrutura (N/Zn = 4). Estes resultados indicam que este material pode apresentar tanto defeitos causados pelas condições de síntese quanto também moléculas ocluídas em sua estrutura.

A avaliação da basicidade da Zn-6TEA foi realizada por DRIFT utilizando CDCl<sub>3</sub> como molécula sonda. Foram observadas três bandas em números de onda 2230 cm<sup>-1</sup>, 2244 cm<sup>-1</sup> e 2257 cm<sup>-1</sup>. A banda em 2230 cm<sup>-1</sup> apresentou o maior valor

para afinidade protônica (894.6 kJ/mol) e consequente maior basicidade. Na literatura, a ZIF-8 com elevada cristalinidade apresentou esta banda com intensidade desprezível. Sendo assim, este resultado indica que defeitos na superfície da ZIF possam ter levado à presença de uma maior proporção de sítios de maior basicidade, e consequentemente melhor desempenho catalítico para reação de Knoevenagel.

A análise no modo DRIFT com  $\text{CDCl}_3$  da Co-6TEA (ZIF-67) apresentou as mesmas bandas em  $2230\text{ cm}^{-1}$ ,  $2244\text{ cm}^{-1}$  e  $2257\text{ cm}^{-1}$ , o que é condizente com o fato de ambas as estruturas serem sodalitas e com o método de síntese utilizado ser similar. Porém a amostra apresentou uma proporção levemente inferior de sítios com banda em  $2230\text{ cm}^{-1}$  de maior afinidade protônica. Sugeriu-se assim a formação de três ligações possíveis do  $\text{CDCl}_3$  com os sítios da ZIF-8 e ZIF-67.

Foi realizada a síntese da ZIF com topologia sodalita com Zn(II) e Co(II) em proporção equimolar, a amostra foi nomeada ZnCo-6TEA. A amostra apresentou maior área externa e volume de microporos quando comparada à Zn-6TEA e à Co-6TEA. A ZnCo-6TEA apresentou duas regiões com velocidades reacionais diferentes na curva cinética: uma primeira similar à Co-6TEA e uma segunda similar à Zn-6TEA, demonstrando a influência destes dois metais neste catalisador.

A di-n-propilamina foi utilizada em substituição à trietilamina como agente desprotonador na síntese da ZIF-8, a amostra foi nomeada Zn-6DPA. A estrutura ZIF-8 obtida obteve desempenho catalítico levemente superior a Zn-6TEA na condensação de Knoevenagel nas mesmas condições reacionais.

Realizou-se a síntese solvotérmica da ZIF-8 em metanol e com base fraca (no caso formiato de sódio) como agente desprotonador, a amostra foi nomeada Zn-1FS. O método de síntese da Zn-1FS resultou em partículas de grande dimensão ( $\sim 6\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ ) quando comparada à Zn-6TEA ( $123 \pm 25\% \text{ nm}$ ). Devido ao tamanho de partícula e consequente menor área externa, o desempenho catalítico da Zn-1FS foi inferior a Zn-6TEA, obtendo 28% de conversão em 30 min a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  contra 64,6% da Zn-6TEA. Sendo assim, sugere-se que a reação ocorre essencialmente na área externa das ZIFs estudadas. Desta forma, métodos de sínteses objetivando elevadas áreas externas são preferíveis a métodos que obtêm maiores volumes de microporos quando se deseja empregar estas ZIFs na condensação de Knoevenagel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KUPPLER, R.J. et al., Potential applications of metal-organic frameworks, **Coordination Chemistry Reviews** v. 253, n. 23–24, p. 3042–3066, 2009.
- [2] SIGMA ALDRICH, Basolite® C 300, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688614?lang=pt&region=BR>.
- [3] Patentscope, World Intellectual Property Organization (WIPO), <https://patentscope.wipo.int/search/>.
- [4] Metal-organic Frameworks: Global Markets, BCC Research, <https://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/metal-organic-frameworks-market-report.html>.
- [5] Global Zeolite Market (2016-2026), Expert Market Research, <https://www.expertmarketresearch.com/reports/zeolite-market>.
- [6] CHIZALLET, C. et al., Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations, **Journal of the American Chemical Society** v. 132, n. 35, p. 12365–12377, 2010.
- [7] LEE, Y.R. et al., ZIF-8: A comparison of synthesis methods, **Chemical Engineering Journal** v. 271, p. 276–280, 2015.
- [8] FARRUSSENG, D. (Ed), Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2011).
- [9] KASKEL, S. (Ed), The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2016).
- [10] EDDAOUDI, M. et al., Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, **Accounts of Chemical Research** v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001.
- [11] SPIVEY, J.J. et al., Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts, LLABRES I XAMENA, F., GASCON, J., Eds, Catalysis Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2013).
- [12] YAGHI, O.M. et al., Introduction to Reticular Chemistry, Wiley (2019).
- [13] ZAFAR, F., SHARMIN, E. (Eds), Metal-Organic Frameworks, InTech (2016).
- [14] GUARI, Y., LARIONOVA, J., Prussian Blue-Type Nanoparticles and Nanocomposites: Synthesis, Devices, and Applications, Jenny Stanford Publishing (2019).
- [15] WARE, M., Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge, **Journal of Chemical Education** v. 85, n. 5, p. 612, 2008.

- [16] BUSER, H.J. et al., The Crystal Structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , **Inorganic Chemistry** v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.
- [17] KAUFFMAN, G.B., Alfred Werner, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1966).
- [18] WERNER, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen, **Zeitschrift für anorganische Chemie** v. 3, n. 1, p. 267–330, 1893.
- [19] KEKULÉ, A., Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale, **Justus Liebigs Annalen der Chemie** v. 104, n. 2, p. 129–150, 1857.
- [20] ALLINGER, N.L., Quimica Organica, Reverte (1983).
- [21] TYAGI, V.P. (Ed), Essential Chemistry: Class 12, Ratna Sagar (2009).
- [22] HOFMANN, K.A., KÜSPERT, F., Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen, **Zeitschrift für anorganische Chemie** v. 15, n. 1, p. 204–207, 1897.
- [23] YAGHI, O.M. et al., Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, **Nature** v. 378, n. 6558, p. 703–706, 1995.
- [24] LI, H. et al., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, **Nature** v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999.
- [25] DANTAS RAMOS, A.L. et al., Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise, **Quimica Nova** v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.
- [26] WEITKAMP, J., Zeolites and catalysis, **Solid State Ionics** v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000.
- [27] MAESEN, T., “The zeolite scene - An overview”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 168, (2007) 1–12.
- [28] PRIMO, A., GARCIA, H., Zeolites as catalysts in oil refining, **Chemical Society Reviews** v. 43, n. 22, p. 7548–7561, 2014.
- [29] BINGRE, R. et al., An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations, **Catalysts** v. 8, n. 4, p. 163, 2018.
- [30] LEE, J. et al., Metal-organic framework materials as catalysts, **Chemical Society Reviews** v. 38, n. 5, p. 1450–1459, 2009.
- [31] SHEN, K. et al., Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals, **Science** v. 359, n. 6372, p. 206–210, 2018.
- [32] CORMA, A. et al., Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis, **Chemical reviews** v. 110, n. 8, p. 4606–4655, 2010.
- [33] CAVKA, J.H. et al., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, **Journal of the American Chemical Society** v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.
- [34] LOISEAU, T. et al., A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, **Chemistry - A European**

- Journal** v. 10, n. 6, p. 1373–1382, 2004.
- [35] BANERJEE, D. et al., Lithium based metal-organic framework with exceptional stability, **Crystal Growth and Design** v. 9, n. 5, p. 2500–2503, 2009.
- [36] HERBST, A., JANIÁK, C., MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals, **CrystEngComm** v. 19, n. 29, p. 4092–4117, 2017.
- [37] DHAKSHINAMOORTHY, A. et al., Delineating similarities and dissimilarities in the use of metal organic frameworks and zeolites as heterogeneous catalysts for organic reactions, **Dalton Transactions** v. 40, n. 24, p. 6344–6360, 2011.
- [38] HUSKIĆ, I. et al., Minerals with metal-organic framework structures, **Science Advances** v. 2, n. 8, p. e1600621, 2016.
- [39] KIM, J. et al., Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures, **Journal of the American Chemical Society** v. 123, n. 34, p. 8239–8247, 2001.
- [40] MARTINS, V., RONCONI, C.M., Coordination networks: Design, synthesis, topology and photophysical properties, **Revista Virtual de Química** v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 2017.
- [41] KITAGAWA, S. et al., Functional porous coordination polymers, **Angewandte Chemie - International Edition** v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.
- [42] CHUGHTAI, A.H. et al., Metal-organic frameworks: Versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations, **Chemical Society Reviews** v. 44, n. 19, p. 6804–6849, 2015.
- [43] ALMÁŠI, M. et al., Microporous Lead-Organic Framework for Selective CO<sub>2</sub> Adsorption and Heterogeneous Catalysis, **Inorganic Chemistry** v. 57, n. 4, p. 1774–1786, 2018.
- [44] LIN, Q. et al., Single-walled polytetrazolate metal-organic channels with high density of open nitrogen-donor sites and gas uptake, **Journal of the American Chemical Society** v. 134, n. 2, p. 784–787, 2012.
- [45] ZHU, L. et al., Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis, **Chemical Reviews** v. 117, n. 12, p. 8129–8176, 2017.
- [46] DYER, A., “Zeolites”, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier (2001) 9859–9863.
- [47] YAGHI, O.M. et al., Reticular synthesis and the design of new materials, **Nature** v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.
- [48] ALSHAMMARI, A. et al., “Metal Organic Frameworks as Emerging Photocatalysts”, *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, InTech (2016).
- [49] LU, W. et al., Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design, **Chemical Society Reviews** v. 43, n. 16, p. 5561–5593, 2014.
- [50] KALMUTZKI, M.J. et al., Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs, **Science Advances** v. 4, n.

- 10, p. eaat9180, 2018.
- [51] COLLINS, C.S. et al., Reaction-condition-controlled formation of secondary-building-units in three cadmium metal-organic frameworks with an orthogonal tetrakis(tetrazolate) ligand, **Journal of Molecular Structure** v. 890, n. 1–3, p. 163–169, 2008.
- [52] BATTEN, S.R. et al., Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines, **CrystEngComm** v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.
- [53] BATTEN, S.R. et al., Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013), **Pure and Applied Chemistry** v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- [54] HASEGAWA, S. et al., Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: Selective sorption and catalysis, **Journal of the American Chemical Society** v. 129, n. 9, p. 2607–2614, 2007.
- [55] LIN, K.S. et al., Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 37, n. 18, p. 13865–13871, 2012.
- [56] EDDAOUDI, M. et al., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, **Science** v. 295, n. 5554, p. 469–472, 2002.
- [57] BENNETT, T.D. et al., Facile mechanosynthesis of amorphous zeolitic imidazolate frameworks, **Journal of the American Chemical Society** v. 133, n. 37, p. 14546–14549, 2011.
- [58] MEEK, S.T. et al., Complete series of monohalogenated isorecticular metal-organic frameworks: Synthesis and the importance of activation method, **Crystal Growth and Design** v. 11, n. 10, p. 4309–4312, 2011.
- [59] BAERLOCHER, C. et al., Atlas of Zeolite Framework Types, 6<sup>a</sup>., Elsevier (2007).
- [60] Zeolite Framework Types, International Zeolite Association, [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php).
- [61] PARK, K.S. et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 2006.
- [62] CHEN, B. et al., Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications, **Journal of Materials Chemistry A** v. 2, n. 40, p. 16811–16831, 2014.
- [63] TAN, Y.-X. et al., Design and synthesis of multifunctional metal–organic zeolites, **Chemical Society Reviews** v. 47, n. 6, p. 2130–2144, 2018.
- [64] WANG, B. et al., Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs, **Nature** v. 453, n. 7192, p. 207–211, 2008.

- [65] MORRIS, W. et al., Crystals as molecules: Postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks, **Journal of the American Chemical Society** v. 130, n. 38, p. 12626–12627, 2008.
- [66] STOCK, N., BISWAS, S., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, **Chemical Reviews** v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.
- [67] LEE, Y.R. et al., Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, **Korean Journal of Chemical Engineering** v. 30, n. 9, p. 1667–1680, 2013.
- [68] JHUNG, S.H. et al., Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 64, n. 1–3, p. 33–39, 2003.
- [69] WU, X. et al., Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 180, p. 114–122, 2013.
- [70] WU, L. et al., Morphology control of SAPO-34 by microwave synthesis and their performance in the methanol to olefins reaction, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** v. 111, n. 1, p. 319–334, 2014.
- [71] XU, R. et al. (Eds), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier (2011).
- [72] YANG, D.-A. et al., CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method, **Energy & Environmental Science** v. 5, n. 4, p. 6465–6473, 2012.
- [73] MÜLLER, U. et al., Method for Electrochemical Production of a Crystalline Porous Metal Organic Skeleton Material, WO/2005/049892, 2005.
- [74] MARTINEZ JOARISTI, A. et al., Electrochemical synthesis of some archetypical Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> metal organic frameworks, **Crystal Growth and Design** v. 12, n. 7, p. 3489–3498, 2012.
- [75] FERNÁNDEZ-BERTRAN, J.F., Mechanochemistry: An overview, **Pure and Applied Chemistry** v. 71, n. 4, p. 581–586, 1999.
- [76] KAUPP, G. et al., Waste-free solid-state syntheses with quantitative yield, **Chemosphere** v. 43, n. 1, p. 55–61, 2001.
- [77] PICHON, A. et al., Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework, **CrystEngComm** v. 8, n. 3, p. 211–214, 2006.
- [78] GARAY, A.L. et al., Solvent-free synthesis of metal complexes, **Chemical Society Reviews** v. 36, n. 6, p. 846–855, 2007.
- [79] MCEWEN, J. et al., A comparative study of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon, **Chemical Physics** v. 412, p. 72–76, 2013.
- [80] ANDRES-GARCIA, E. et al., Cation influence in adsorptive propane/propylene separation in ZIF-8 (SOD) topology, **Chemical Engineering Journal** v. 371, n. March, p. 848–856, 2019.
- [81] LU, G., HUPP, J.T., *Metal–Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based*

- Fabry–Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases, **Journal of the American Chemical Society** v. 132, n. 23, p. 7832–7833, 2010.
- [82] SHEARIER, E. et al., Surface deflection reduces cytotoxicity of Zn(2-methylimidazole)<sub>2</sub> (ZIF-8) without compromising its drug delivery capacity, **RSC Advances** v. 6, n. 5, p. 4128–4135, 2016.
- [83] WANG, Y. et al., Zinc Imidazolate Metal–Organic Frameworks (ZIF-8) for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO, **ChemPhysChem** v. 18, n. 22, p. 3142–3147, 2017.
- [84] TRAN, U.P.N. et al., Expanding applications of metal-organic frameworks: Zeolite imidazolate framework zif-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction, **ACS Catalysis** v. 1, n. 2, p. 120–127, 2011.
- [85] BANERJEE, R. et al., High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture, **Science** v. 319, n. 5865, p. 939–943, 2008.
- [86] PANCHARIYA, D.K. et al., Core–Shell Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enhanced Hydrogen Storage, **ACS Omega** v. 3, n. 1, p. 167–175, 2018.
- [87] SHANNON, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallographica Section A** v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- [88] JIAN, M. et al., Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature, **RSC Advances** v. 5, n. 60, p. 48433–48441, 2015.
- [89] HORIUCHI, Y. et al., Zeolitic imidazolate frameworks as heterogeneous catalysts for a one-pot P-C bond formation reaction via Knoevenagel condensation and phospho-Michael addition, **RSC Advances** v. 5, n. 31, p. 24687–24690, 2015.
- [90] CHO, K.Y. et al., Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO<sub>2</sub>-selective adsorbents and beyond, **Journal of Materials Chemistry A** v. 6, n. 39, p. 18912–18919, 2018.
- [91] WU, Y.N. et al., Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal, **Nanoscale** v. 6, n. 2, p. 1105–1112, 2014.
- [92] PAN, Y. et al., Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system, **Chemical Communications** v. 47, n. 7, p. 2071–2073, 2011.
- [93] PAN, Y. et al., Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants, **CrystEngComm** v. 13, n. 23, p. 6937–6940, 2011.
- [94] NORDIN, N.A.H.M. et al., Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine,

- RSC Advances** v. 4, n. 63, p. 33292–33300, 2014.
- [95] HADI, A. et al., Parametric study on the mixed solvent synthesis of ZIF-8 nano- and micro-particles for CO adsorption: A response surface study, **Frontiers of Chemical Science and Engineering** 2019.
- [96] ZHOU, K. et al., Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67, **Journal of Materials Chemistry A** v. 5, n. 3, p. 952–957, 2017.
- [97] QIAN, J. et al., Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals, **Materials Letters** v. 82, n. 2012, p. 220–223, 2012.
- [98] AMARANTE, S.F. et al., Evaluation of basic sites of ZIFs metal organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction, **Applied Catalysis A: General** v. 548, n. May, p. 47–51, 2017.
- [99] GROSS, A.F. et al., Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks, **Dalton Transactions** v. 41, n. 18, p. 5458–5460, 2012.
- [100] CHEN, R. et al., A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO<sub>2</sub> adsorption, **Chemical Communications** v. 49, n. 82, p. 9500–9502, 2013.
- [101] ZHANG, J. et al., Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: A new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems, **CrystEngComm** v. 17, n. 43, p. 8212–8215, 2015.
- [102] LÓPEZ-CABRELLES, J. et al., Solvent-Free Synthesis of ZIFs: A Route toward the Elusive Fe(II) Analogue of ZIF-8, **Journal of the American Chemical Society** v. 141, n. 17, p. 7173–7180, 2019.
- [103] GLOVER, T.G., Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks, CRC Press, Boca Raton, FL : CRC Press/Taylor & Francis Group, [2018] (2018).
- [104] HORCAJADA, P. et al., Metal-organic frameworks in biomedicine, **Chemical Reviews** v. 112, n. 2, p. 1232–1268, 2012.
- [105] FANG, X. et al., Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing, **Nano-Micro Letters** v. 10, n. 4, p. 64, 2018.
- [106] DAI, J. et al., Fabrication of novel ZIF-67 Composite Microspheres for Effective Adsorption and Solid-phase Extraction of Dyes from Water, **ChemistrySelect** v. 3, n. 21, p. 5833–5842, 2018.
- [107] YAN, Y. et al., Metal/covalent–organic frameworks-based electrocatalysts for water splitting, **Journal of Materials Chemistry A** v. 6, n. 33, p. 15905–15926, 2018.
- [108] HERM, Z.R. et al., Hydrocarbon separations in metal-organic frameworks, **Chemistry of Materials** v. 26, n. 1, p. 323–338, 2014.
- [109] HOSKINS, B.F., ROBSON, R., Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zn(CN)<sub>2</sub> and Cd(CN)<sub>2</sub> Structures

- and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Framework, **Journal of the American Chemical Society** v. 112, n. 4, p. 1546–1554, 1990.
- [110] FUJITA, M. et al., Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4, 4'-Bipyridine, **Journal of the American Chemical Society** v. 116, n. 3, p. 1151–1152, 1994.
- [111] LEE, Y.R. et al., Dual-functionalized ZIF-8 as an efficient acid-base bifunctional catalyst for the one-pot tandem reaction, **Catalysis Today** n. February, p. 0–1, 2019.
- [112] YANG, D., GATES, B.C., Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, **ACS Catalysis** v. 9, n. 3, p. 1779–1798, 2019.
- [113] YANG, D. et al., Structure and Dynamics of Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub> Metal-Organic Framework Node Surfaces Probed with Ethanol Dehydration as a Catalytic Test Reaction, **Journal of the American Chemical Society** v. 140, n. 10, p. 3751–3759, 2018.
- [114] CAI, G., JIANG, H.L., A Modulator-Induced Defect-Formation Strategy to Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks with High Stability, **Angewandte Chemie - International Edition** v. 56, n. 2, p. 563–567, 2017.
- [115] VERMOORTELE, F. et al., Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr), **Journal of the American Chemical Society** v. 135, n. 31, p. 11465–11468, 2013.
- [116] WANG, B. et al., Nanoparticles@nanoscale metal-organic framework composites as highly efficient heterogeneous catalysts for size- and shape-selective reactions, **Nano Research** v. 10, n. 11, p. 3826–3835, 2017.
- [117] ZHANG, W. et al., A family of metal-organic frameworks exhibiting size-selective catalysis with encapsulated noble-metal nanoparticles, **Advanced Materials** v. 26, n. 24, p. 4056–4060, 2014.
- [118] LUZ, I. et al., Pd@UiO-66-Type MOFs Prepared by Chemical Vapor Infiltration as Shape-Selective Hydrogenation Catalysts, **European Journal of Inorganic Chemistry** v. 2015, n. 23, p. 3904–3912, 2015.
- [119] GUTTERØD, E.S. et al., CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Pt-Containing UiO-67 Zr-MOFs - The Base Case, **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 56, n. 45, p. 13206–13218, 2017.
- [120] MONDLOCH, J.E. et al., Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks, **Nature Materials** v. 14, n. 5, p. 512–516, 2015.
- [121] YANG, D. et al., Metal-Organic Framework Nodes as Nearly Ideal Supports for Molecular Catalysts: NU-1000- and UiO-66-Supported Iridium Complexes, **Journal of the American Chemical Society** v. 137, n. 23, p. 7391–7396, 2015.
- [122] OTAKE, K.I. et al., Single-Atom-Based Vanadium Oxide Catalysts Supported

- on Metal-Organic Frameworks: Selective Alcohol Oxidation and Structure-Activity Relationship, **Journal of the American Chemical Society** v. 140, n. 28, p. 8652–8656, 2018.
- [123] LI, Z. et al., Sintering-Resistant Single-Site Nickel Catalyst Supported by Metal-Organic Framework, **Journal of the American Chemical Society** v. 138, n. 6, p. 1977–1982, 2016.
- [124] NOH, H. et al., An Exceptionally Stable Metal-Organic Framework Supported Molybdenum(VI) Oxide Catalyst for Cyclohexene Epoxidation, **Journal of the American Chemical Society** v. 138, n. 44, p. 14720–14726, 2016.
- [125] BERNALES, V. et al., Molecular rhodium complexes supported on the metal-oxide-like nodes of metal organic frameworks and on zeolite HY: Catalysts for ethylene hydrogenation and dimerization, **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 9, n. 39, p. 33511–33520, 2017.
- [126] JIANG, J. et al., Superacidity in sulfated metal-organic framework-808, **Journal of the American Chemical Society** v. 136, n. 37, p. 12844–12847, 2014.
- [127] WANG, C. et al., Elucidating molecular iridium water oxidation catalysts using metal-organic frameworks: A comprehensive structural, catalytic, spectroscopic, and kinetic study, **Journal of the American Chemical Society** v. 134, n. 48, p. 19895–19908, 2012.
- [128] LLABRÉS I XAMENA, F.X. et al., MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF, **Journal of Catalysis** v. 250, n. 2, p. 294–298, 2007.
- [129] RAVON, U. et al., MOFs as acid catalysts with shape selectivity properties, **New Journal of Chemistry** v. 32, n. 6, p. 937–940, 2008.
- [130] ZHEN, W. et al., Enhancing catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion, **Chemical Communications** v. 51, n. 9, p. 1728–1731, 2015.
- [131] JUAN-ALCAÑIZ, J. et al., Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: One-pot synthesis of bi-functional polyoxometalate-MIL-101 catalysts, **Journal of Catalysis** v. 269, n. 1, p. 229–241, 2010.
- [132] SUN, C.Y. et al., Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates, **Journal of the American Chemical Society** v. 131, n. 5, p. 1883–1888, 2009.
- [133] LI, B. et al., A strategy toward constructing a bifunctionalized MOF catalyst: Post-synthetic modification of MOFs on organic ligands and coordinatively unsaturated metal sites, **Chemical Communications** v. 48, n. 49, p. 6151–6153, 2012.
- [134] ZHONG, L. et al., Bifunctional Mesoporous Carbon Nitride: Highly Efficient Enzyme-like Catalyst for One-pot Deacetalization-Knoevenagel Reaction, **Scientific Reports** v. 5, n. 1, p. 12901, 2015.
- [135] HERAVI, M.M. et al., Applications of Knoevenagel condensation reaction in the total synthesis of natural products, **Monatshefte für Chemie** v. 151, n. 4, p.

- 439–482, 2020.
- [136] SIDLER, E. et al., Toward a Scalable Synthesis and Process for EMA401, Part II: Development and Scale-Up of a Pyridine- And Piperidine-Free Knoevenagel-Doebner Condensation, **Organic Process Research and Development** v. 24, n. 9, p. 1756–1762, 2020.
- [137] APPATURI, J.N. et al., A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation, **Dalton Transactions** v. 50, n. 13, p. 4445–4469, 2021.
- [138] MENEGATTI, R., Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction, **Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches** n. 6, 2012.
- [139] HANN, R.A., Use of dimethylformamide as a solvent for the Knoevenagel reaction, **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1** p. 1379, 1974.
- [140] XU, D.-Z. et al., A simple, efficient and green procedure for Knoevenagel condensation catalyzed by [C4dabco][BF4] ionic liquid in water, **Green Chemistry** v. 12, n. 3, p. 514, 2010.
- [141] MCCLUSKEY, A. et al., Green chemistry approaches to the Knoevenagel condensation: Comparison of ethanol, water and solvent free (dry grind) approaches, **Tetrahedron Letters** v. 43, n. 17, p. 3117–3120, 2002.
- [142] AMARANTE, S.F. et al., Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67., **Scientia Plena** v. 12, n. 5, p. 1–9, 2016.
- [143] SUTTIPAT, D. et al., Hierarchical FAU/ZIF-8 Hybrid Materials as Highly Efficient Acid-Base Catalysts for Aldol Condensation, **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 10, n. 19, p. 16358–16366, 2018.
- [144] SUN, W. et al., Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions, **Chemical Engineering Journal** v. 289, p. 59–64, 2016.
- [145] HU, H. et al., Metal–organic-framework-engaged formation of Co nanoparticle-embedded carbon@Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> double-shelled nanocages for efficient oxygen reduction, **Energy & Environmental Science** v. 9, n. 1, p. 107–111, 2016.
- [146] PATTENGAL, B. et al., Exceptionally Long-Lived Charge Separated State in Zeolitic Imidazolate Framework: Implication for Photocatalytic Applications, **Journal of the American Chemical Society** v. 138, n. 26, p. 8072–8075, 2016.
- [147] YAN, F. et al., Nanoscale zeolitic imidazolate framework-8 as a selective adsorbent for theophylline over caffeine and diprophylline, **RSC Advances** v. 4, n. 62, p. 33047–33054, 2014.
- [148] TANG, J. et al., Thermal Conversion of Core–Shell Metal–Organic Frameworks: A New Method for Selectively Functionalized Nanoporous Hybrid Carbon, **Journal of the American Chemical Society** v. 137, n. 4, p. 1572–1580, 2015.
- [149] GASCON, J. et al., Metal organic framework catalysis: Quo vadis?, **ACS**

- Catalysis** v. 4, n. 2, p. 361–378, 2014.
- [150] CHEN, Y.Z. et al., Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis, **Coordination Chemistry Reviews** v. 362, p. 1–23, 2018.
- [151] CRAVILLON, J. et al., Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy, **CrystEngComm** v. 14, n. 2, p. 492–498, 2012.
- [152] ZHANG, K. et al., Exploring the framework hydrophobicity and flexibility of zif-8: From biofuel recovery to hydrocarbon separations, **Journal of Physical Chemistry Letters** v. 4, n. 21, p. 3618–3622, 2013.
- [153] EDINGTON, J.W., *Electron Diffraction in the Electron Microscope*, Macmillan Education UK, London (1975).
- [154] SCHMAL, M., *Catálise Heterogênea*, Synergia, Rio de Janeiro, Brasil (2011).
- [155] PATTERSON, A.L., The scherrer formula for X-ray particle size determination, **Physical Review** v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.
- [156] DE BOER, J.H. et al., Studies on pore systems in catalysts. VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method, **Journal of Catalysis** v. 4, n. 6, p. 649–653, 1965.
- [157] HARKINS, W.D., JURA, G., Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, **Journal of the American Chemical Society** v. 66, n. 8, p. 1366–1373, 1944.
- [158] DE BOER, J.H. et al., Thet-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, **Journal of Colloid and Interface Science** v. 21, n. 4, p. 405–414, 1966.
- [159] LOZANO-CASTELLÓ, D. et al., Usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, **Carbon** v. 42, n. 7, p. 1233–1242, 2004.
- [160] CHEN, S.G., YANG, R.T., Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin–Radushkevich and Dubinin–Astakhov Equations, **Langmuir** v. 10, n. 11, p. 4244–4249, 1994.
- [161] DUBININ, M.M., “Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores”, *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 9, ACADEMIC PRESS, INC. (1975) 1–70.
- [162] KADLEC, O., The history and present state of dubinin’s theory of adsorption of vapours and gases on microporous solids, **Adsorption Science and Technology** v. 19, n. 1, p. 1–24, 2001.
- [163] HU, Y.H., RUCKENSTEIN, E., Applicability of Dubinin-Astakhov equation to CO<sub>2</sub> adsorption on single-walled carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters** v. 425, n. 4–6, p. 306–310, 2006.
- [164] CHENG, P., HU, Y.H., Dubinin-Astakhov model for acetylene adsorption on metal-organic frameworks, **Applied Surface Science** v. 377, p. 349–354, 2016.

- [165] LIU, B. et al., Selective CO<sub>2</sub> adsorption in a microporous metal–organic framework with suitable pore sizes and open metal sites, **Inorganic Chemistry Frontiers** v. 2, n. 6, p. 550–557, 2015.
- [166] TAMURA, M. et al., Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, **Applied Catalysis A: General** v. 433–434, p. 135–145, 2012.
- [167] TIMOFEEVA, M.N. et al., Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and MAF-5 as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Synthesis of 1-Methoxy-2-propanol from Methanol and Propylene Oxide, **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 58, n. 25, p. 10750–10758, 2019.
- [168] PANCHENKO, V.N. et al., Amine-modified silica NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> (x = 0, 2, 3) as support for cobalt-substituted polyoxometalate TBA<sub>4</sub>HPW<sub>11</sub>CoO<sub>39</sub>: Effect of the nature of the support on the oxidation activity, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 319, n. 1–2, p. 119–125, 2010.
- [169] LÓPEZ-SALINAS, E. et al., Formation of base sites on calcined Mg-Ga hydrotalcite-like [Mg<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>·mH<sub>2</sub>O, **Journal of Physical Chemistry B** v. 101, n. 26, p. 5112–5117, 1997.
- [170] TIMOFEEVA, M.N. et al., Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol, **Applied Catalysis A: General** v. 471, p. 91–97, 2014.
- [171] PANCHENKO, V.N. et al., Spectroscopic methods as instruments for the prediction of catalytic behavior of metal-organic frameworks, **Russian Chemical Bulletin** v. 64, n. 8, p. 1772–1783, 2015.
- [172] HARRICK, Manual de Usuário-HVC-M-12, (2014).
- [173] E.A. PAUKSTHIS, Infrared Spectroscopy in Heterogeneous Acid-Base Catalysis, Nauka (1992).
- [174] BELSKAYA, O.B. et al., FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing the Surface Properties of Supported Pt (Pd) Catalysts, **ChemInform** v. 44, n. 51, 2013.
- [175] CRAVILLON, J. et al., Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering, **Chemistry of Materials** v. 23, n. 8, p. 2130–2141, 2011.
- [176] BROWN, I.D., VALENCE: A program for calculating bond valences, **Journal of Applied Crystallography** v. 29 PART 4, p. 479–480, 1996.
- [177] MOON, D.J. et al., Crystallographic Study of Water Distribution, Dehydration, Rehydration, Demethylation, and Decomposition Processes in Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8, **Journal of Physical Chemistry C** v. 123, n. 51, p. 31032–31042, 2019.
- [178] BIEMMI, E. et al., High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 117, n. 1–2, p. 111–117, 2009.
- [179] TIAN, F. et al., Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film, **Journal of Physical Chemistry C** v. 118, n. 26, p. 14449–14456, 2014.

- [180] WU, C. et al., Unveiling the thermolysis natures of ZIF-8 and ZIF-67 by employing: In situ structural characterization studies, **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 21, n. 32, p. 17571–17577, 2019.
- [181] KIDA, K. et al., Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution, **CrystEngComm** v. 15, n. 9, p. 1794, 2013.
- [182] CHENG, P., HU, Y.H., H<sub>2</sub>O-functionalized zeolitic Zn(2-methylimidazole)<sub>2</sub>framework (ZIF-8) for H<sub>2</sub>Storage, **Journal of Physical Chemistry C** v. 118, n. 38, p. 21866–21872, 2014.
- [183] HU, Y. et al., In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy, **Chemical Communications** v. 47, n. 47, p. 12694–12696, 2011.
- [184] LEE, W.C. et al., Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Core-Shell Nanosheets Using Zinc-Imidazole Pseudopolymorphs, **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 7, n. 33, p. 18353–18361, 2015.
- [185] THOMMES, M. et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), **Pure and Applied Chemistry** v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- [186] CYCHOSZ, K.A. et al., Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials, **Chemical Society Reviews** v. 46, n. 2, p. 389–414, 2017.
- [187] BAKER, R.W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2012).
- [188] VERPLOEGH, R.J. et al., Screening Diffusion of Small Molecules in Flexible Zeolitic Imidazolate Frameworks Using a DFT-Parameterized Force Field, **Journal of Physical Chemistry C** v. 123, n. 14, p. 9153–9167, 2019.
- [189] CASCO, M.E. et al., Gate-opening effect in ZIF-8: The first experimental proof using inelastic neutron scattering, **Chemical Communications** v. 52, n. 18, p. 3639–3642, 2016.
- [190] ZHANG, Y. et al., Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature, **Scientific Reports** v. 8, n. 1, p. 1–7, 2018.
- [191] LAI, W. et al., Artefact peaks of pore size distributions caused by unclosed sorption isotherm and tensile strength effect, **Adsorption** v. 26, n. 4, p. 633–644, 2020.
- [192] CYCHOSZ, K.A., THOMMES, M., Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials, **Engineering** v. 4, n. 4, p. 559–566, 2018.
- [193] FAIREN-JIMENEZ, D. et al., Opening the gate: Framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations, **Journal of the American Chemical Society** v. 133, n. 23, p. 8900–8902, 2011.
- [194] GHOLAMPOUR, N., ESLAMIAN, M., Ultrasound-assisted synthesis of layered zeolitic imidazolate framework: crystal formation and characteristics, **Journal of Coordination Chemistry** v. 73, n. 2, p. 317–332, 2020.

- [195] SING, K.S.W., WILLIAMS, R.T., The use of molecular probes for the characterization of nanoporous adsorbents, **Particle and Particle Systems Characterization** v. 21, n. 2, p. 71–79, 2004.
- [196] HAUL, R., Adsorption, Surface Area and Porosity, (1982).
- [197] ZHOU, W. et al., Molecular insights into competitive adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture in shale nanopores, **RSC Advances** v. 8, n. 59, p. 33939–33946, 2018.
- [198] HE, Y. et al., Converting 3D rigid metal-organic frameworks (MOFs) to 2D flexible networks via ligand exchange for enhanced CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation, **Chemical Communications** v. 51, n. 79, p. 14716–14719, 2015.
- [199] BUTTERSACK, C. et al., Determination of micropore volume and external surface of zeolites, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 236, p. 63–70, 2016.
- [200] XUE, W. et al., Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as robust catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells, **Journal of Power Sources** v. 423, n. March, p. 9–17, 2019.
- [201] ZHENG, B. et al., Molecular dynamics simulations on gate opening in ZIF-8: Identification of factors for ethane and propane separation, **Langmuir** v. 29, n. 28, p. 8865–8872, 2013.
- [202] FORMALIK, F. et al., Pore opening and breathing transitions in metal-organic frameworks: Coupling adsorption and deformation, **Journal of Colloid and Interface Science** v. 578, p. 77–88, 2020.
- [203] CUADRADO-COLLADOS, C. et al., Understanding the breathing phenomena in nano-ZIF-7 upon gas adsorption, **Journal of Materials Chemistry A** v. 5, n. 39, p. 20938–20946, 2017.
- [204] KOLOKOLOV, D.I. et al., Rotational and translational motion of benzene in ZIF-8 studied by 2H NMR: Estimation of microscopic self-diffusivity and its comparison with macroscopic measurements, **Journal of Physical Chemistry C** v. 118, n. 24, p. 12873–12879, 2014.
- [205] FÉREY, G., SERRE, C., Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences, **Chemical Society Reviews** v. 38, n. 5, p. 1380, 2009.
- [206] ZHENG, B. et al., Impact of mechanical deformation on guest diffusion in zeolitic imidazolate frameworks, **Dalton Transactions** v. 45, n. 10, p. 4346–4351, 2016.
- [207] ORTIZ, A.U. et al., Investigating the pressure-induced amorphization of zeolitic imidazolate framework ZIF-8: Mechanical instability due to shear mode softening, **Journal of Physical Chemistry Letters** v. 4, n. 11, p. 1861–1865, 2013.
- [208] KHAN, I.U. et al., Structural transition from two-dimensional ZIF-L to three-dimensional ZIF-8 nanoparticles in aqueous room temperature synthesis with improved CO<sub>2</sub> adsorption, **Materials Characterization** v. 136, n. December

- 2017, p. 407–416, 2018.
- [209] KIM, J. et al., CO<sub>2</sub> cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts, **Applied Catalysis A: General** v. 453, p. 175–180, 2013.
- [210] ZHANG, Z. et al., Improvement of CO<sub>2</sub> adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface, **Chemical Engineering Science** v. 66, n. 20, p. 4878–4888, 2011.
- [211] ANGELICI, C. et al., Influence of acid-base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO<sub>2</sub>-MgO materials, **Catalysis Science and Technology** v. 5, n. 5, p. 2869–2879, 2015.
- [212] PAUKSHTIS, E.A. et al., Investigation of proton-acceptor properties of oxide surfaces by IR spectroscopy of hydrogen-bonded complexes, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters** v. 12, n. 3, p. 315–319, 1979.
- [213] DEB, M.L., BHUYAN, P.J., Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature, **Tetrahedron Letters** v. 46, n. 38, p. 6453–6456, 2005.
- [214] RYABUKHIN, S. V. et al., Combinatorial knoevenagel reactions, **Journal of Combinatorial Chemistry** v. 9, n. 6, p. 1073–1078, 2007.
- [215] AUERBACH, S. et al., Handbook of Zeolite Science and Technology, Vol. 126, CRC Press (2003) 8858–8859 pp.
- [216] ARAÚJO, J.A. et al., Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 180, p. 14–21, 2013.
- [217] ZHU, M. et al., Room-temperature synthesis of ZIF-8: The coexistence of ZnO nanoneedles, **Chemistry of Materials** v. 23, n. 16, p. 3590–3592, 2011.
- [218] DJAJA, N.F. et al., The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles, **Advances in Materials Physics and Chemistry** v. 03, n. 01, p. 33–41, 2013.
- [219] TMIC, FoodB Database, <https://foodb.ca/compounds/>.
- [220] SHEARER, G.C. et al., Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66, **Chemistry of Materials** v. 26, n. 14, p. 4068–4071, 2014.
- [221] CAMPANATI, M. et al., Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, **Catalysis Today** v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.
- [222] ELLIS, J.E. et al., Growth of ZIF-8 on molecularly ordered 2-methylimidazole/single-walled carbon nanotubes to form highly porous, electrically conductive composites, **Chemical Science** v. 10, n. 3, p. 737–742, 2019.
- [223] USMAN, K.A.S. et al., Downsizing metal–organic frameworks by bottom-up and top-down methods, **NPG Asia Materials** v. 12, n. 1, 2020.
- [224] AL-HAJJAJ, A. et al., On the application of standard isotherms to hydrogen adsorption in microporous materials, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 36, n. 22, p. 14464–14476, 2011.

- [225] NIST STANDARD REFERENCE DATABASE 69, Triethylamine,  
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121448&Type=IR-SPEC&Index=0>.
- [226] EVANS, J.D. et al., Post-synthetic metalation of metal-organic frameworks,  
**Chemical Society Reviews** v. 43, n. 16, p. 5933–5951, 2014.

## APÊNDICE A – Compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67

A tabela a seguir (Tabela 20) resume as principais conclusões e comentários referentes ao compilado de sínteses para obtenção das estruturas ZIF-8 e ZIF-67 apresentadas na Tabela 5.

Tabela 20 – Observações referentes ao compilado de sínteses da ZIF-8 e ZIF-67

Ref.	Observações
[61]	Síntese original proposta com rendimento de síntese de 25% com base no 2-MeIM
[6]	Conversão para transesterificação de óleo vegetal e análise sítios ácidos por IV
[92]	Rendimento de 80% com base no Zn(II)
[93]	Redução do tamanho e mudança no hábito de partícula por MEV
[94]	Rendimento de síntese de 90% e baixo uso de ligante orgânico
[89]	Elevada estabilidade e seletividade para reação bifuncional Knoevenagel e adição fosfo-Michael
[7]	Diferentes métodos de síntese e testes para reação de Knoevenagel com conversões superiores para sínteses sonoquímica e dry-gel (atribuído ao menor tamanho das partículas)
[88]	Diferentes tamanhos de partícula (MEV) para cada precursor
[95]	A quantidade de ligante foi o fator que mais afetou o rendimento e tamanho de partícula
[96]	Maior concentração de sítios básicos combinando Co e Zn na mesma estrutura (TPD CO <sub>2</sub> ) e maior conversão para reação de conversão do CO <sub>2</sub> para carbonato cíclico
[85]	Síntese original proposta, baixo rendimento de ZIF-67
[97]	Meio aquoso e tamanho de partículas ajustável pela quantidade de solvente (689nm a 5.2um)
[98]	Curvas cinéticas para a reação de Knoevenagel similares para a ZIF-8 e ZIF-67

Fonte: própria

## APÊNDICE B – Tabelas de síntese

Figura 98 – Síntese de ZIFs de zinco em meio aquoso com trietilamina

Síntese de ZIFs de zinco em meio aquoso com trietilamina															
<b>Reagentes:</b> 2-metilimidazol (2-MeIM), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , trietilamina (TEA) e água															
<b>Condições de síntese:</b> agitação em banho encamisado a 30°C por 30 min															
<b>Proporção molar:</b> $Zn(NO_3)_2$ : 2-MeIM : $H_2O$ : TEA															
<b>Massa de <math>Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math>:</b> 2 g															
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			2-metilimidazol			Água					Trietilamina				
MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols
297.49	2.00	0.01	82.05	3.31	0.04	18.02	1.00	60.01	59.83	3.32	101.19	0.73	5.62	4.08	0.04
Etapas de síntese															
<b>1ª etapa:</b> Agitação de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 20% da água por 15 min															
m $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 2 g															
m $H_2O$ = 11.9660 g															
<b>2ª etapa:</b> Agitação de 2-MeIM em 80% da água por 15 min															
m 2-MeIM = 3.3098 g															
m $H_2O$ = 47.8640 g															
<b>3ª etapa:</b> Adicionar TEA a solução de 2-MeIM (se houver adição de TEA)															
m TEA = 4.0818 g															
<b>4ª etapa:</b> Adicionar a solução de $Zn(NO_3)_2$ na solução de 2-MeIM, agitação vigorosa a 30°C por 30 min															
<b>5ª etapa:</b> Ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8															
<b>6ª etapa:</b> Secagem em estufa à vácuo a 60°C por 12h															

Fonte: própria

Figura 99 – Síntese de ZIFs de cobalto em meio aquoso com trietilamina

Síntese de ZIFs de cobalto em meio aquoso com trietilamina															
<b>Reagentes:</b> 2-metilimidazol (2-MeIM), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , trietilamina (TEA) e água															
<b>Condições de síntese:</b> agitação em banho encamisado a 30°C por 30 min															
<b>Proporção molar:</b> $Co(NO_3)_2$ : 2-MeIM : $H_2O$ : TEA															
<b>Massa de <math>Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math>:</b> 2 g															
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			2-metilimidazol			Água					Trietilamina				
MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols
291.03	2.00	0.01	82.05	3.38	0.04	18.02	1.00	61.34	61.16	3.39	101.19	0.73	5.75	4.17	0.04
Etapas de síntese															
<b>1ª etapa:</b> Agitação de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 20% da água por 15 min															
m $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 2 g															
m $H_2O$ = 12.2316 g															
<b>2ª etapa:</b> Agitação de 2-MeIM em 80% da água por 15 min															
m 2-MeIM = 3.3833 g															
m $H_2O$ = 48.9264 g															
<b>3ª etapa:</b> Adicionar TEA a solução de 2-MeIM (se houver adição de TEA)															
m TEA = 4.1724 g															
<b>4ª etapa:</b> Adicionar a solução de $Co(NO_3)_2$ na solução de 2-MeIM, agitação vigorosa a 30°C por 30 min															
<b>5ª etapa:</b> Ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8															
<b>6ª etapa:</b> Secagem em estufa à vácuo a 60°C por 12h															

Fonte: própria

Figura 100 – Síntese de ZIFs de zinco e cobalto em meio aquoso com trietilamina

Síntese de ZIFs de zinco e cobalto em meio aquoso com trietilamina														
Reagentes: 2-metilimidazol (2-MeIM), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , trietilamina (TEA) e água														
Condições de síntese: agitação em banho encamisado a 30°C por 30 min														
Proporção molar: $Zn(NO_3)_2$ : $Co(NO_3)_2$ : 2-MeIM : $H_2O$ : TEA														
Massa de prec. Zn + Co: 2 g														
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			2-metilimidazol			Água					
MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols	
297.49	1.01	0.003	291.03	0.99	0.003	82.05	3.35	0.04	18.02	1.00	60.67	60.49	3.36	
<b>Etapas de síntese</b>														
1ª etapa: Agitação de $Zn(NO_3)_2$ e $Co(NO_3)_2$ em 20% da água por 15 min										Trietilamina				
m $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 1.0110 g										MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols
m $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 0.9890 g										101.19	0.73	5.68	4.13	0.04
m $H_2O$ = 12.0973 g														
2ª etapa: Agitação de 2-MeIM em 80% da água por 15 min														
m 2-MeIM = 3.3461 g														
m $H_2O$ = 48.3894 g														
3ª etapa: Adicionar TEA a solução de 2-MeIM (se houver adição de TEA)														
m TEA = 4.1266 g														
4ª etapa: Adicionar a solução de $Zn(NO_3)_2$ e $Co(NO_3)_2$ na solução de 2-MeIM, agitação vigorosa a 30°C por 30 min														
5ª etapa: Ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8														
6ª etapa: Secagem em estufa à vácuo a 60°C por 12h														

Fonte: própria

Figura 101 – Síntese de ZIFs de zinco em meio aquoso com dipropilamina

Síntese de ZIFs de zinco em meio aquoso com dipropilamina															
Reagentes: 2-metilimidazol (2-MeIM), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , dipropilamina (DPA) e água															
Condições de síntese: agitação em banho encamisado a 30°C por 30 min															
Proporção molar: $Zn(NO_3)_2$ : 2-MeIM : $H_2O$ : DPA															
Massa de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ : 2 g															
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			2-metilimidazol			Água				Dipropilamina					
MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mols
297.49	2.00	0.01	82.05	3.31	0.04	18.02	1.00	60.01	59.83	3.32	101.19	0.74	5.52	4.08	0.04
<b>Etapas de síntese</b>															
1ª etapa: Agitação de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 20% da água por 15 min															
m $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 2 g															
m $H_2O$ = 11.9660 g															
2ª etapa: Agitação de 2-MeIM em 80% da água por 15 min															
m 2-MeIM = 3.3098 g															
m $H_2O$ = 47.8640 g															
3ª etapa: Adicionar DPA a solução de 2-MeIM (se houver adição de DPA)															
m DPA = 4.0818 g															
4ª etapa: Adicionar a solução de $Zn(NO_3)_2$ na solução de 2-MeIM, agitação vigorosa a 30°C por 30 min															
5ª etapa: Ciclos de centrifugação com água a 8500 rpm por 10 min até pH = 8															
6ª etapa: Secagem em estufa à vácuo a 60°C por 12h															

Fonte: própria

Figura 102 – Tabela de síntese de ZIFs de zinco em meio metanoico com formiato de sódio

Síntese de ZIFs de zinco em meio metanólico com formiato de sódio																																																												
<b>Reagentes:</b> 2-metilimidazol (2-MeIM), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , formiato de sódio (HCOONa) e metanol																																																												
<b>Condições de síntese:</b> agitação e envelhecimento																																																												
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="text-align:right;"><math>Zn(NO_3)_2</math></td> <td></td> <td style="text-align:right;"><b>2-MeIM</b></td> <td></td> <td style="text-align:right;"><b>Metanol</b></td> <td></td> <td style="text-align:right;"><b>HCOONa</b></td> <td colspan="8"></td> </tr> <tr> <td style="text-align:right;">Proporção molar:</td> <td style="text-align:center;"><b>1</b></td> <td style="text-align:center;">:</td> <td style="text-align:center;"><b>2</b></td> <td style="text-align:center;">:</td> <td style="text-align:center;"><b>200</b></td> <td style="text-align:center;">:</td> <td style="text-align:center;"><b>1</b></td> <td colspan="8"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"><b>Massa de <math>Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math>:</b></td> <td colspan="13" style="text-align:center;"><b>5.8829 g</b></td> </tr> </table>															$Zn(NO_3)_2$		<b>2-MeIM</b>		<b>Metanol</b>		<b>HCOONa</b>									Proporção molar:	<b>1</b>	:	<b>2</b>	:	<b>200</b>	:	<b>1</b>									<b>Massa de <math>Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math>:</b>		<b>5.8829 g</b>												
$Zn(NO_3)_2$		<b>2-MeIM</b>		<b>Metanol</b>		<b>HCOONa</b>																																																						
Proporção molar:	<b>1</b>	:	<b>2</b>	:	<b>200</b>	:	<b>1</b>																																																					
<b>Massa de <math>Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math>:</b>		<b>5.8829 g</b>																																																										
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			2-metilimidazol			Metanol					Formiato de Sódio																																																	
MM (g/mol)	M (g)	Mol	MM (g/mol)	M (g)	Mol	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mol	MM (g/mol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	V (mL)	M (g)	Mol																																													
297.49	5.88	0.02	82.05	3.25	0.04	32.04	0.79	160.00	126.72	3.96	68.01	1.92	0.70	1.34	0.02																																													
Etapas de síntese																																																												
<b>1ª etapa:</b> Agitação de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 20% do metanol por 15 min																																																												
m $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 5.8829 g																																																												
m $H_2O$ = 25.3440 g																																																												
<b>2ª etapa:</b> Agitação de 2-MeIM em 80% do metanol por 15 min																																																												
m 2-MeIM = 3.2452 g																																																												
m $H_2O$ = 101.3760 g																																																												
<b>3ª etapa:</b> Adicionar HCOONa a solução de 2-MeIM																																																												
m HCOONa = 1.3449 g																																																												
<b>4ª etapa:</b> Adicionar a solução de $Zn(NO_3)_2$ na solução de 2-MeIM e aquecimento em 4 autoclaves por 24h a 90°C																																																												
<b>5ª etapa:</b> Diversos ciclos de centrifugação com metanol a 8500 rpm por 10 min																																																												
<b>6ª etapa:</b> Secagem em estufa à vácuo a 60°C por 12h																																																												

Fonte: própria

## APÊNDICE C – Configuração do cromatógrafo a gás e calibração

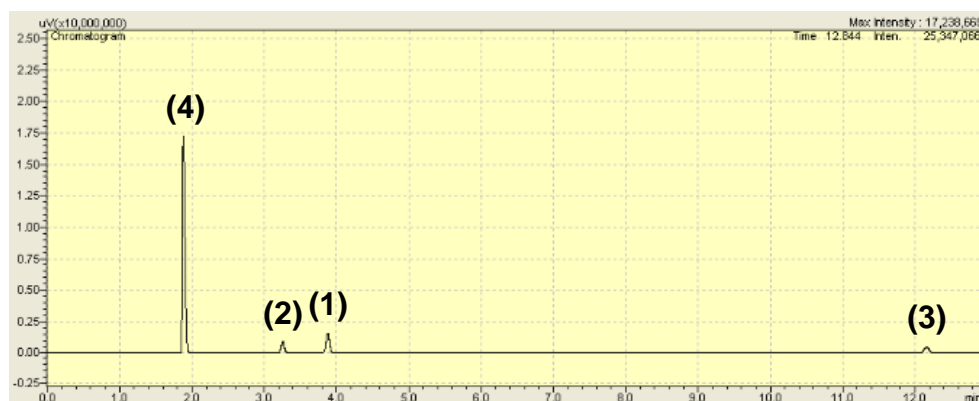
A Tabela 21 apresenta as configurações utilizadas na cromatografia a gás. A Um exemplo de um cromatograma típico obtido para reação de condensação de Knoevenagel é dado na Figura 103.

Tabela 21 – Configuração do cromatógrafo

Coluna RTX-1		Split		Programação		
Temperatura	180 °C	Temperatura	250 °C	Taxa	Temperatura	Tempo
Comprimento	29,8 m	Gás de arraste	He	-	180 °C	4,3 min
Espessura	3 µm	Fluxo na coluna	1,38 ml/min	40	210 °C	7,4 min
Diâmetro interno	0,32 mm	Taxa de split	100	°C/min		

Fonte: própria

Figura 103 – Cromatograma obtido para condensação de Knoevenagel



Tem-se: (1) benzaldeído, (2) cianoacetato de etila, (3) etil α-cianocinamato e (4) etanol

Fonte: própria

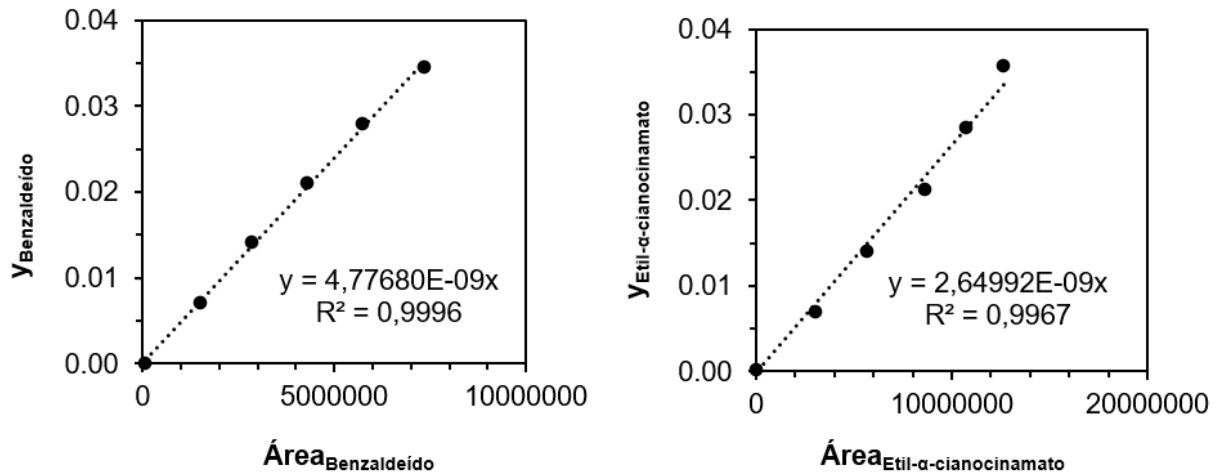
Tem-se na sequência a dedução da equação de conversão (X) utilizada para a calibração. Considerou-se que todo benzaldeído consumido foi convertido em etil α-cianocinamato (produto).

$$X(\%) = \frac{mol_{benzaldeido\ inicial} - mol_{benzaldeido}}{mol_{benzaldeido\ inicial}} \cdot 100 = \frac{mol_{produto}}{mol_{benzaldeido\ inicial}} \cdot 100$$

$$X(\%) = \frac{mol_{produto}}{mol_{benzaldeido} + mol_{produto}} \cdot 100 = \frac{y_{produto}}{y_{benzaldeido} + y_{produto}} \cdot 100$$

A calibração foi realizada utilizando as frações molares de benzaldeído e de produto para conversões teóricas de  $X = 0\%$ ,  $20\%$ ,  $40\%$ ,  $60\%$ ,  $80\%$  e  $100\%$ . A Figura 104 apresenta as curvas de calibração obtidas.

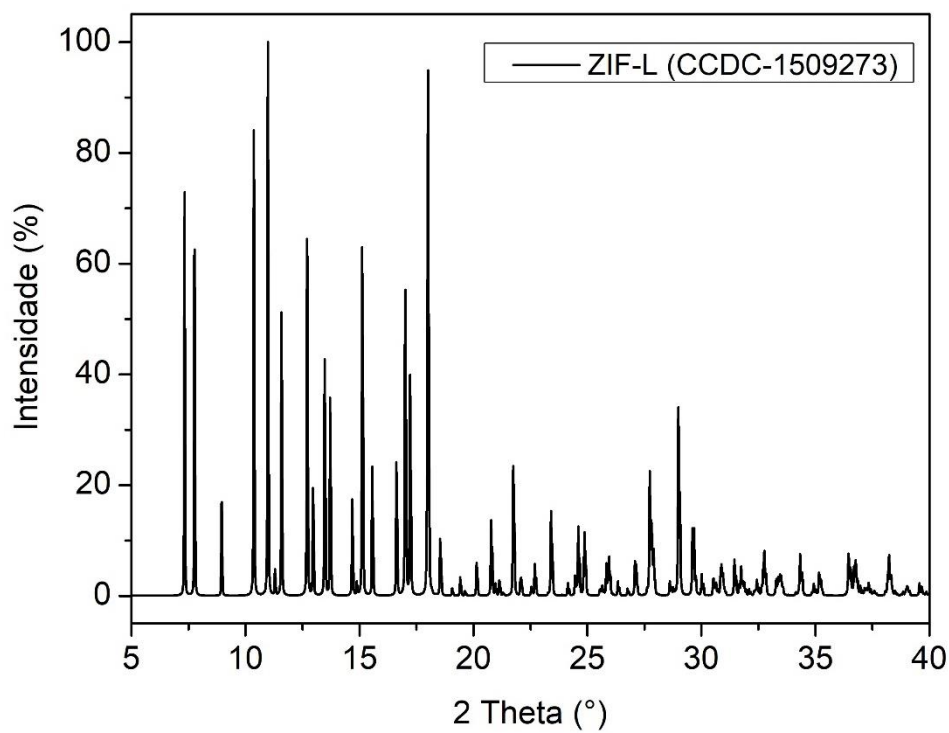
Figura 104 – Curvas de calibração de benzaldeído e etil  $\alpha$ -cianocinamato



Fonte: própria

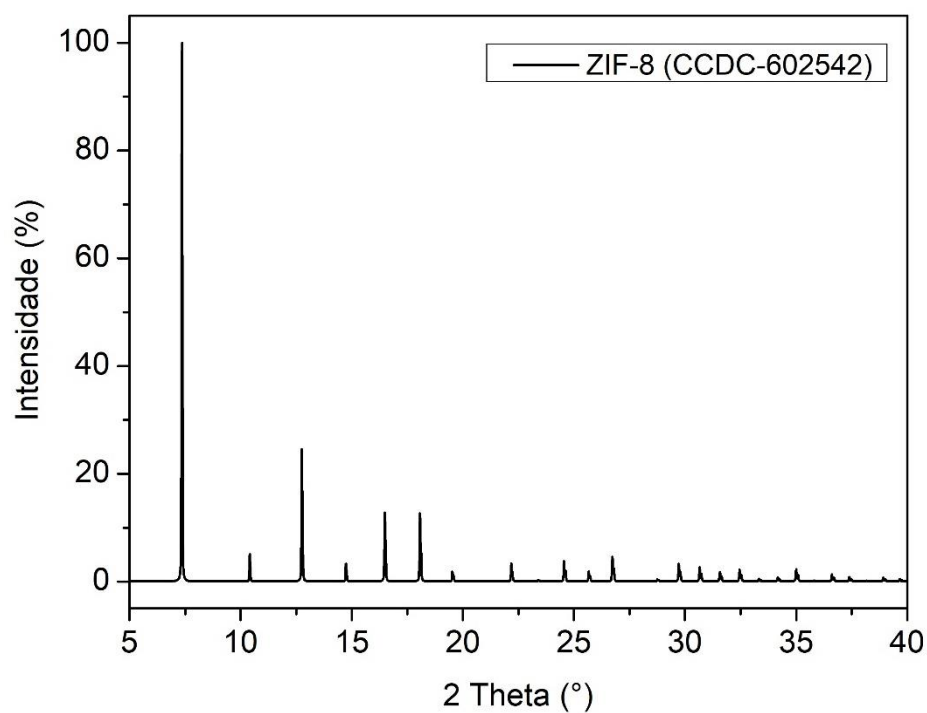
## APÊNDICE D – Padrões de difração das estruturas ZIF-L e ZIF-8

Figura 105 – Padrão de difração da ZIF-L



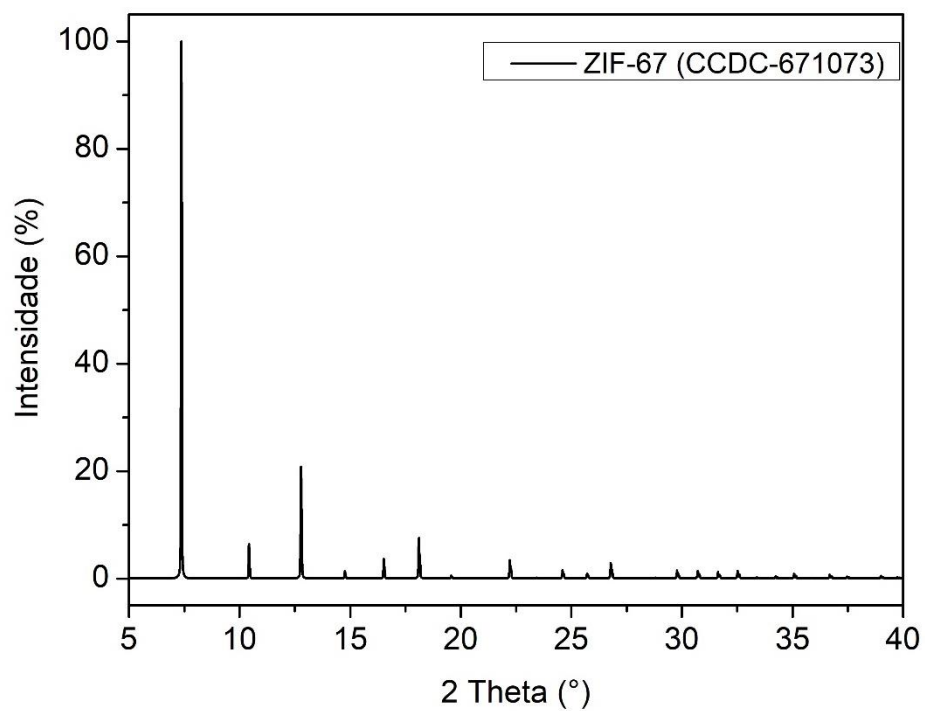
Fonte: própria

Figura 106 – Padrão de difração da ZIF-8



Fonte: própria

Figura 107 – Padrão de difração da ZIF-67



Fonte: própria

## APÊNDICE E – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio

Tabela 22 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Zn-6TEA

(h k l)	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM <sub>OBS</sub>	FWHM <sub>Si</sub>	β <sup>1</sup>	τ (nm)	d(nm)	a (nm)	
(0 1 1)	7,38	3,688	0,064	0,266	0,148	0,304	27,361	1,197	1,693	
(0 0 2)	10,42	5,211	0,091	0,277	0,148	0,314	26,537	0,848	1,696	
(1 1 2)	12,76	6,382	0,111	0,284	0,148	0,320	26,070	0,693	1,697	
(0 2 2)	14,74	7,372	0,129	0,334	0,148	0,365	22,937	0,600	1,697	
(0 1 3)	16,49	8,245	0,144	0,318	0,148	0,350	23,942	0,537	1,698	
(2 2 2)	18,07	9,034	0,158	0,321	0,148	0,353	23,789	0,490	1,699	
							<b>τ̄ = 25,106</b>	<b>ā = 1,696</b>		

$$^1 \beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$$

Obs.: K = 0,94 e λ(CuKα) = 0,1541

Fonte: própria

Tabela 23 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Co-6TEA

(h k l)	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM <sub>OBS</sub>	FWHM <sub>Si</sub>	β <sup>1</sup>	τ (nm)	d(nm)	a (nm)	
(0 1 1)	7,32	3,659	0,064	0,227	0,148	0,271	30,704	1,207	1,706	
(0 0 2)	10,37	5,183	0,090	0,225	0,148	0,269	30,962	0,852	1,705	
(1 1 2)	12,71	6,355	0,111	0,223	0,148	0,268	31,212	0,696	1,704	
(0 2 2)	14,69	7,345	0,128	0,242	0,148	0,284	29,497	0,602	1,704	
(0 1 3)	16,44	8,218	0,143	0,233	0,148	0,276	30,384	0,539	1,704	
(2 2 2)	18,02	9,009	0,157	0,244	0,148	0,285	29,493	0,492	1,703	
							<b>τ̄ = 30,375</b>	<b>ā = 1,704</b>		

$$^1 \beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$$

Obs.: K = 0,94 e λ(CuKα) = 0,1541

Fonte: própria

Tabela 24 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Zn-6DPA

(h k l)	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM <sub>OBS</sub>	FWHM <sub>Si</sub>	β <sup>1</sup>	τ (nm)	d(nm)	a (nm)	
(0 1 1)	7,39	3,659	0,064	0,306	0,148	0,340	24,462	1,204	1,703	
(0 0 2)	10,42	5,183	0,090	0,312	0,148	0,345	24,138	0,857	1,713	
(1 1 2)	12,76	6,355	0,111	0,343	0,148	0,373	22,374	0,695	1,703	
(0 2 2)	14,74	7,345	0,128	0,319	0,148	0,351	23,826	0,603	1,706	
(0 1 3)	16,48	8,218	0,143	0,342	0,148	0,373	22,494	0,540	1,709	
(2 2 2)	18,06	9,009	0,157	0,365	0,148	0,394	21,346	0,492	1,706	
							<b>τ̄ = 23,107</b>	<b>ā = 1,707</b>		

$$^1 \beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$$

Obs.: K = 0,94 e λ(CuKα) = 0,1541

Fonte: própria

Tabela 25 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede médio da Zn-1FS

(h k l)	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	FWHM <sub>Obs</sub>	FWHM <sub>Si</sub>	β <sup>1</sup>	τ (nm)	d(nm)	a (nm)
(0 1 1)	7,25	3,624	0,063	0,164	0,148	0,221	37,719	1,223	1,730
(0 0 2)	10,29	5,146	0,090	0,161	0,148	0,219	38,131	0,857	1,713
(1 1 2)	12,63	6,316	0,110	0,169	0,148	0,225	37,186	0,701	1,718
(0 2 2)	14,61	7,305	0,127	0,158	0,148	0,216	38,743	0,608	1,719
(0 1 3)	16,35	8,177	0,143	0,166	0,148	0,222	37,736	0,540	1,709
(2 2 2)	17,94	8,968	0,157	0,180	0,148	0,233	36,137	0,492	1,706
						$\bar{\tau} =$	<b>37,609</b>	$\bar{a} =$	<b>1,716</b>

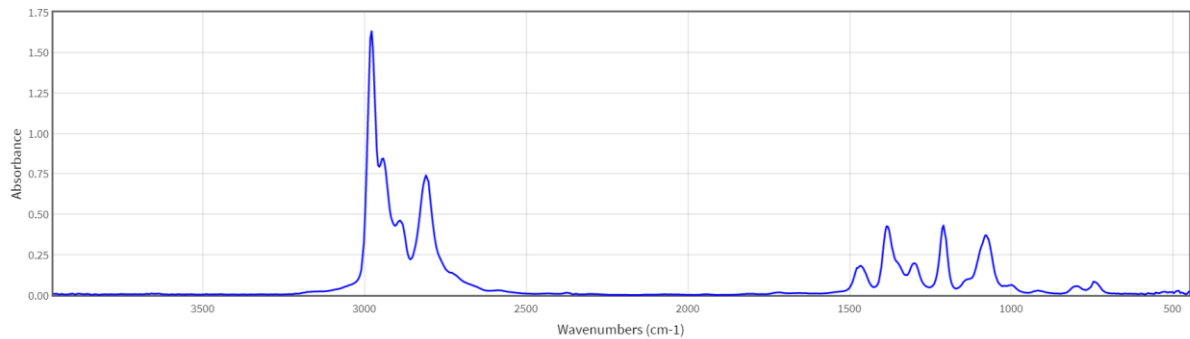
$$^1 \beta = (\text{FWHM}_{\text{OBS}}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)^{0,5}$$

Obs.: K = 0,94 e  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0,1541$

Fonte: própria

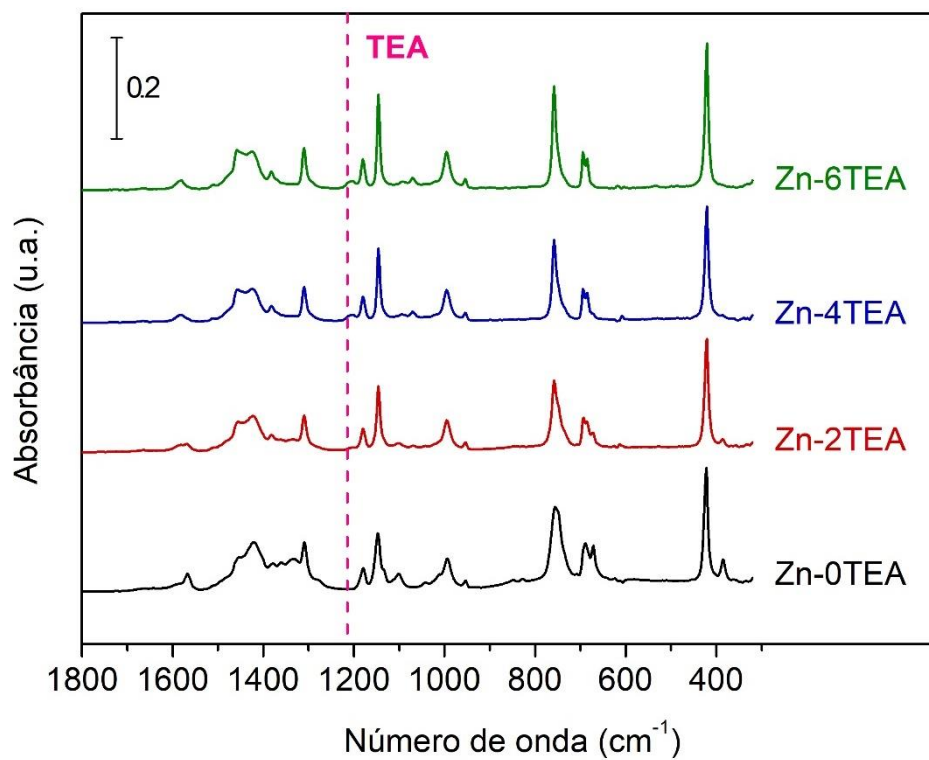
## APÊNDICE F – Trietilamina por infravermelho no modo ATR

Figura 108 – Medida de infravermelho da trietilamina



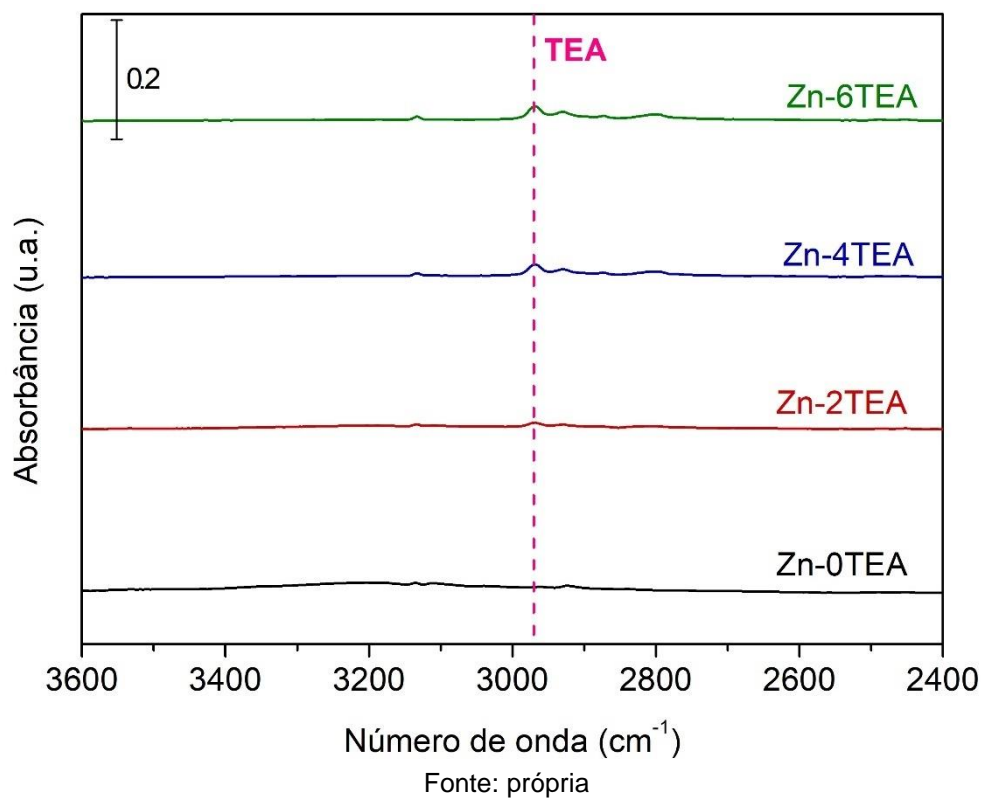
(NIST CHEMISTRY WEBOOK, 2018) [225]

Figura 109 – Espectrogramas de FTIR-ATR das ZIFs de Zn(II) e banda característica da ligação C-N da trietilamina



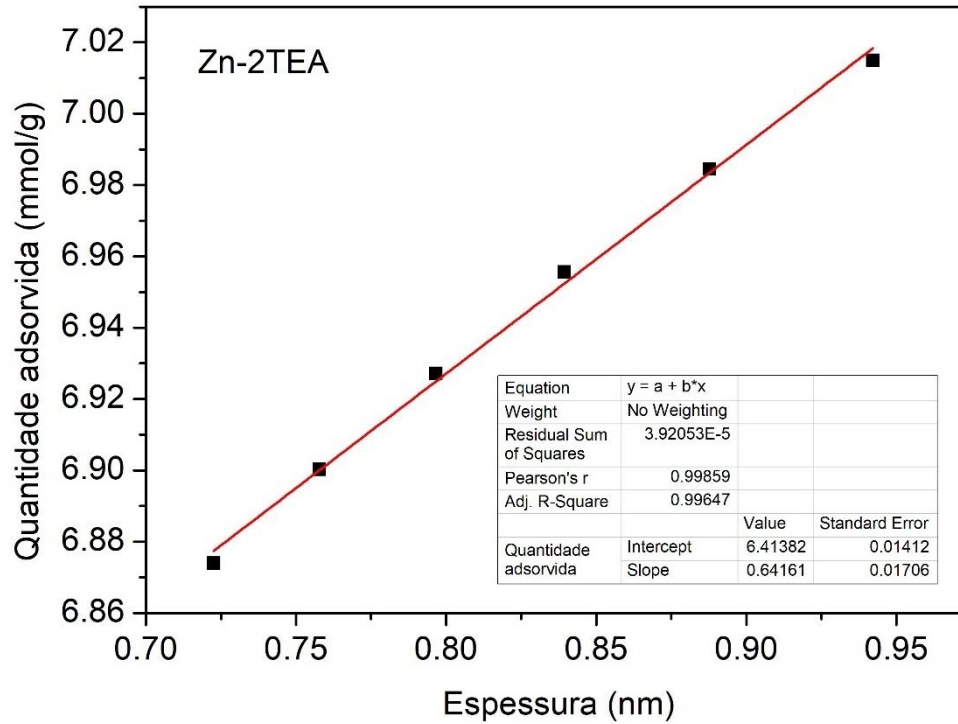
Fonte: própria

Figura 110 – Espectrogramas de FTIR-ATR das ZIFs de Zn(II) e banda característica em 2970  $\text{cm}^{-1}$  da trietilamina



## APÊNDICE G – Método t-plot

Figura 111 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Zn-2TEA

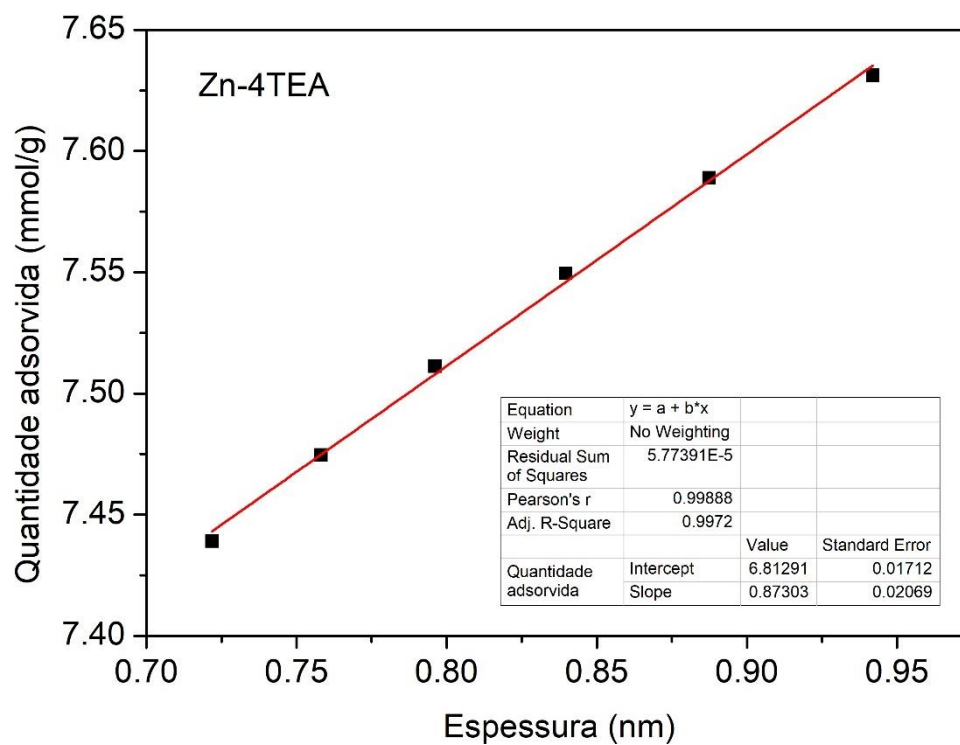


Fonte: própria

A partir da Figura 111, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,222 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$S_{ext} = 22,2 \text{ m}^2/\text{g}$$

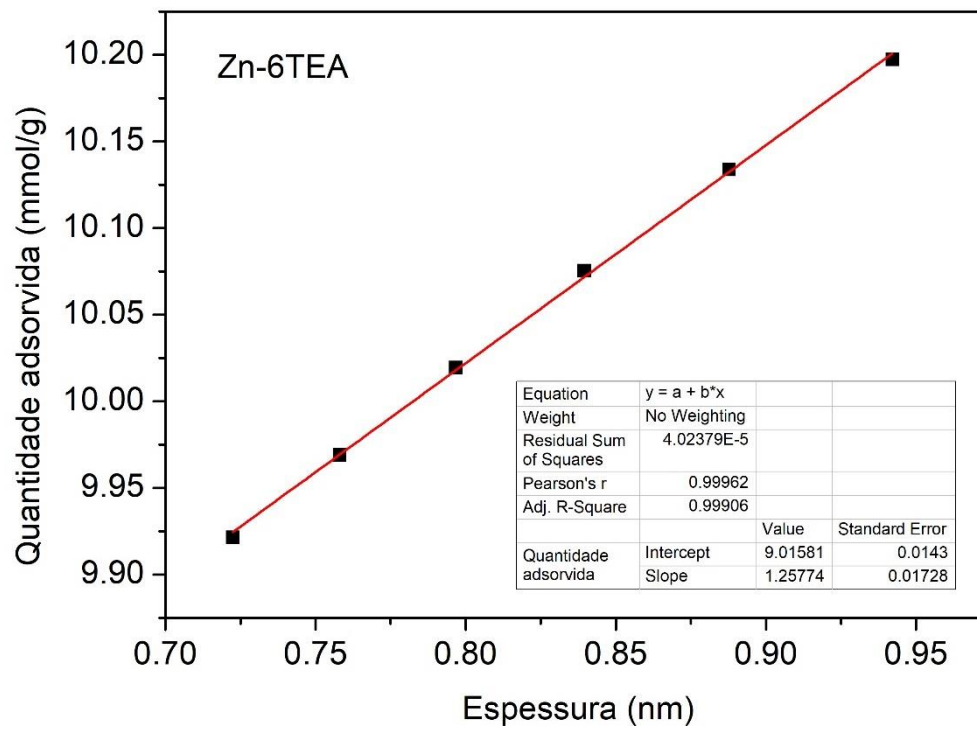
Figura 112 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Zn-4TEA

Fonte: própria

A partir da Figura 112, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,236 \text{ cm}^3/g$$

$$S_{ext} = 30,3 \text{ m}^2/g$$

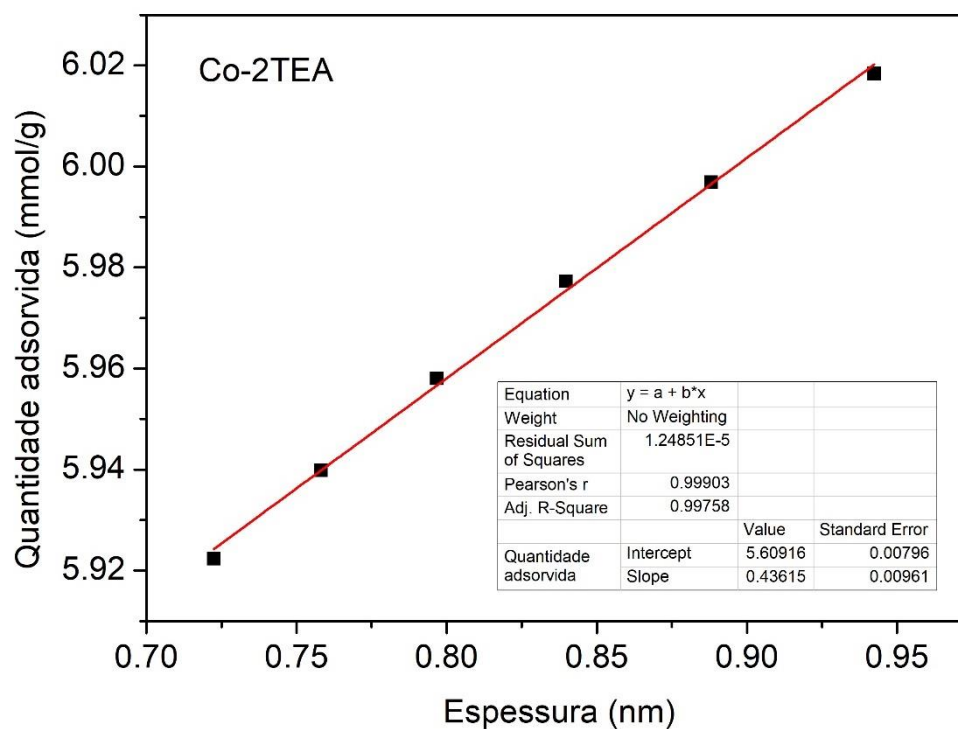
Figura 113 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Zn-6TEA

Fonte: própria

A partir da Figura 113, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,313 \text{ cm}^3/g$$

$$S_{ext} = 43,6 \text{ m}^2/g$$

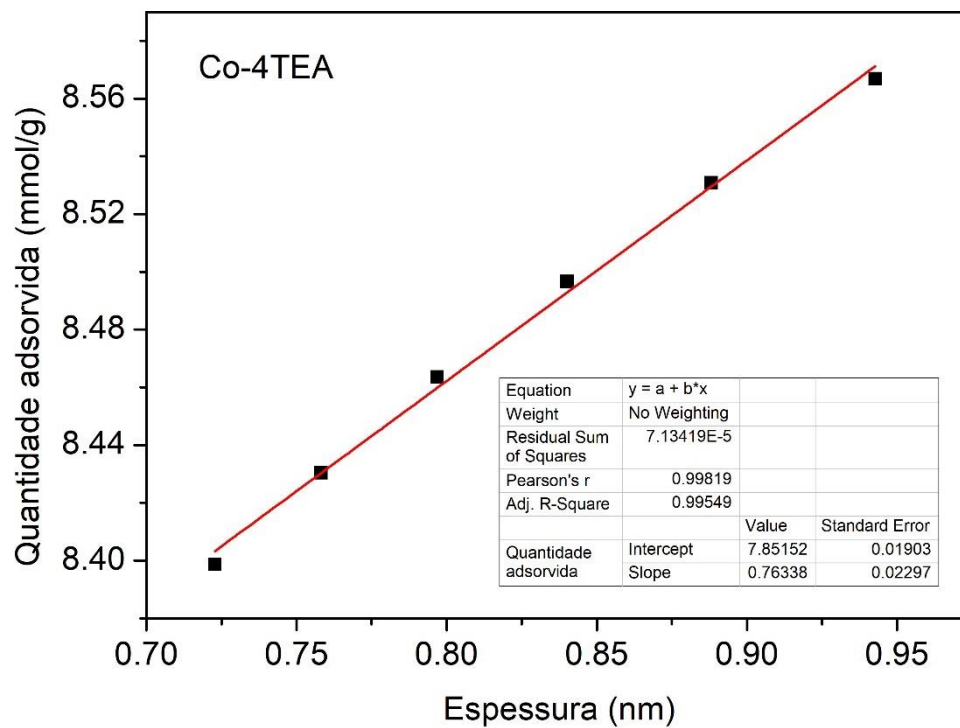
Figura 114 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Co-2TEA

Fonte: própria

A partir da Figura 114, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,194 \text{ cm}^3/g$$

$$S_{ext} = 15,1 \text{ m}^2/g$$

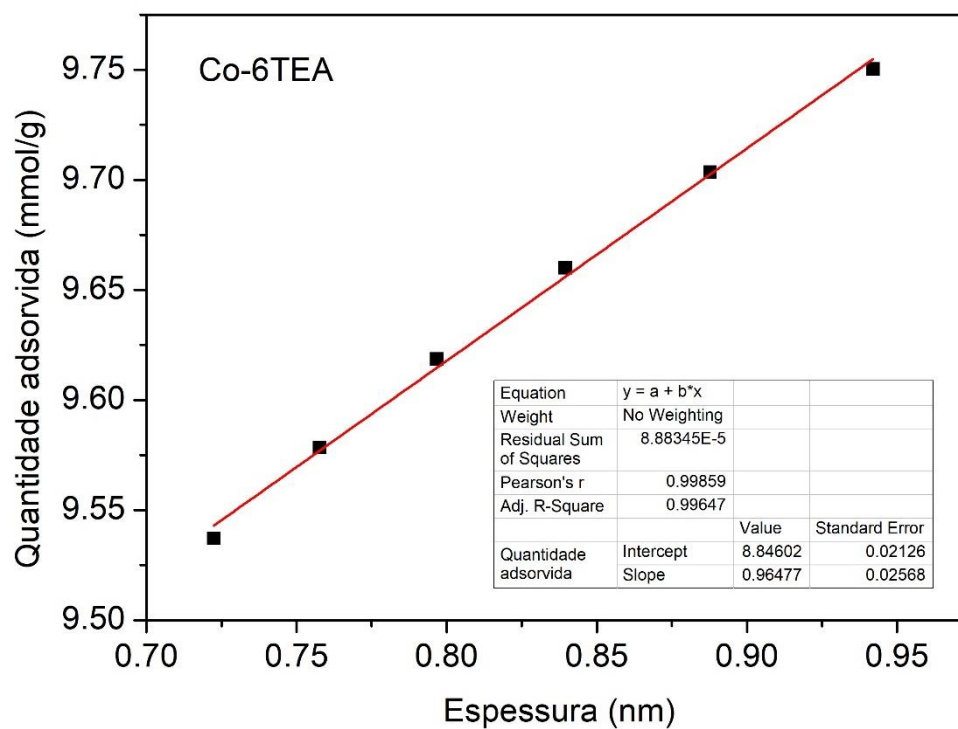
Figura 115 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Co-4TEA

Fonte: própria

A partir da Figura 115, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,272 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$S_{ext} = 26,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

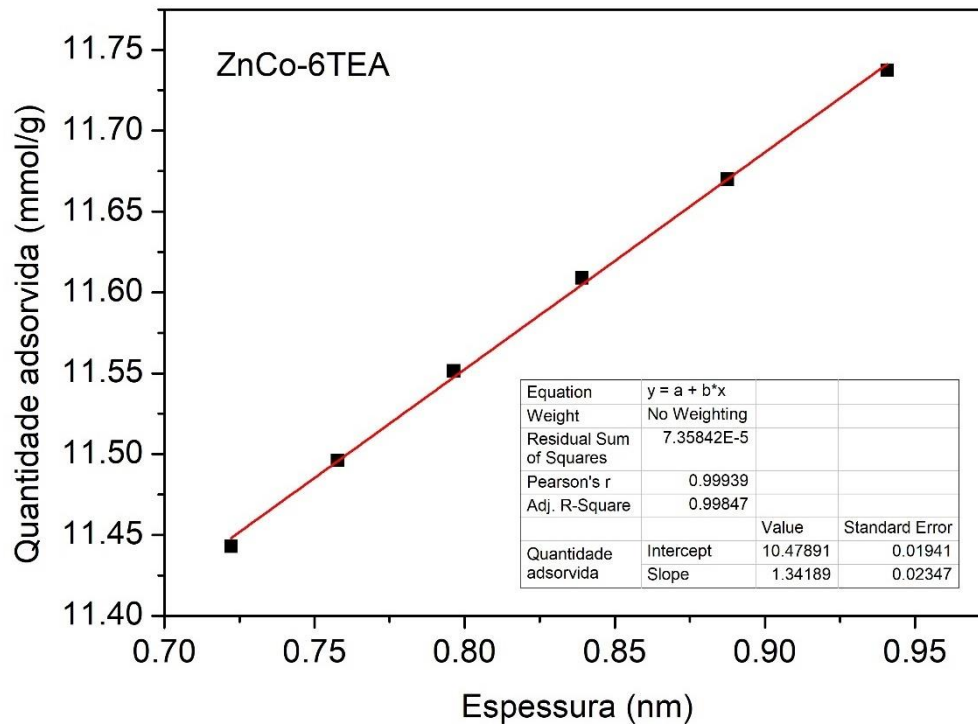
Figura 116 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Co-6TEA

Fonte: própria

A partir da Figura 116, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,307 \text{ cm}^3/g$$

$$S_{ext} = 33,4 \text{ m}^2/g$$

Figura 117 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da ZnCo-6TEA

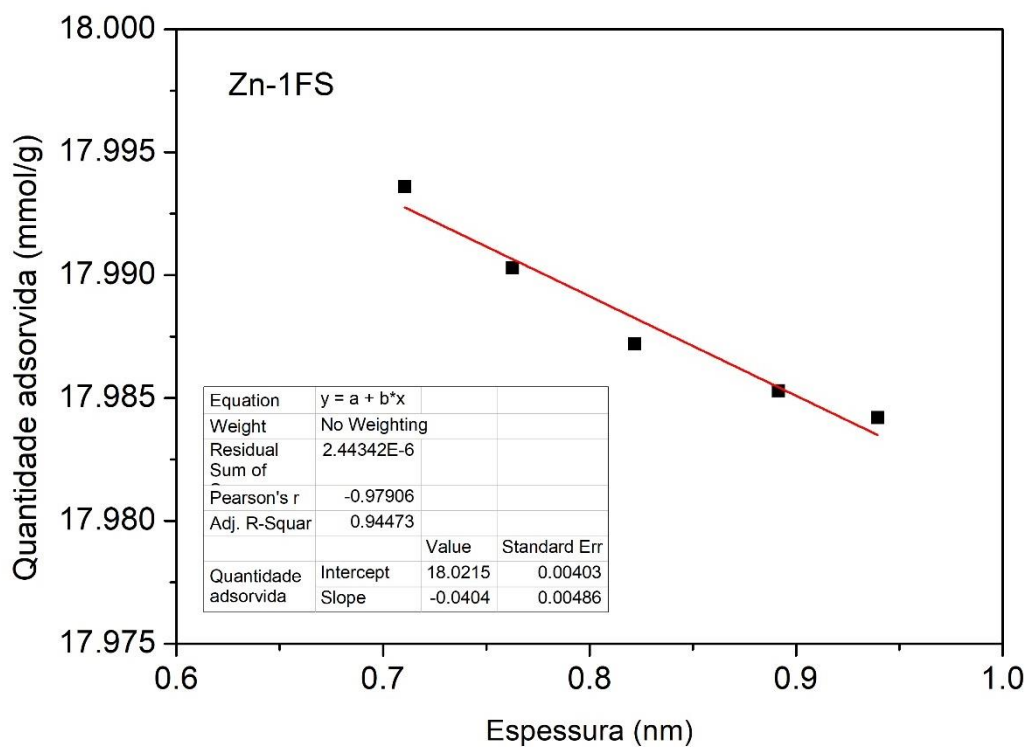
Fonte: própria

A partir da Figura 117, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,363 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$S_{ext} = 46,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$V_{total} = 0,425 \text{ cm}^3/\text{g}$$

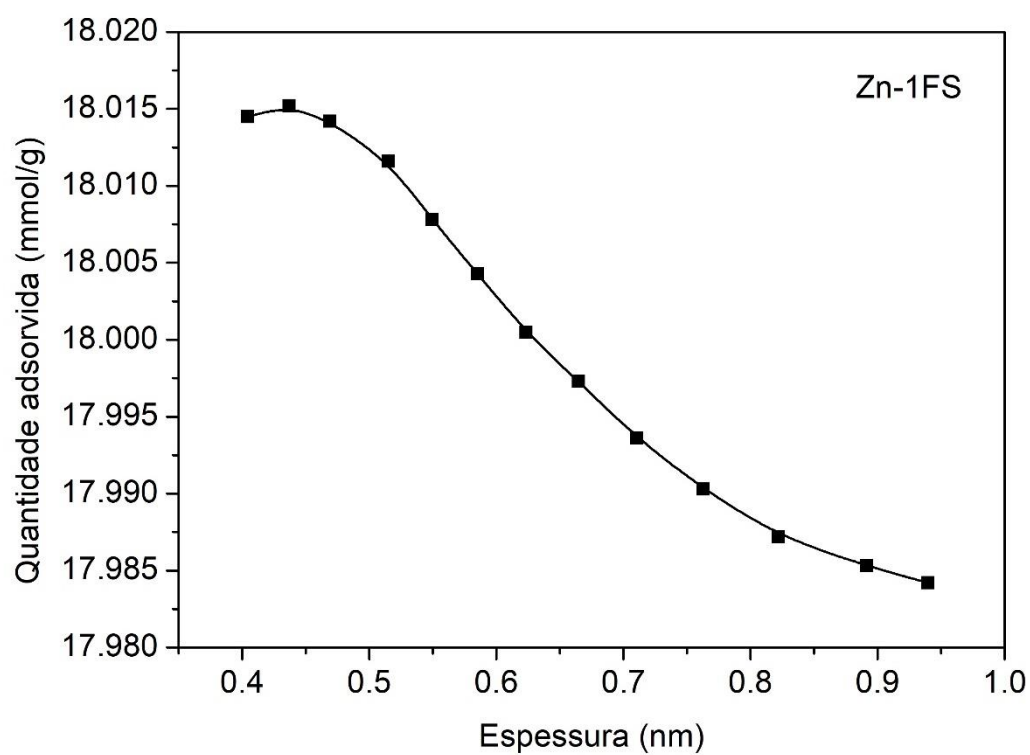
Figura 118 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Zn-1FS

Fonte: própria

A partir da Figura 118, obteve-se as seguintes propriedades texturais:

$$V_{micro} = 0,625 \text{ cm}^3/g$$

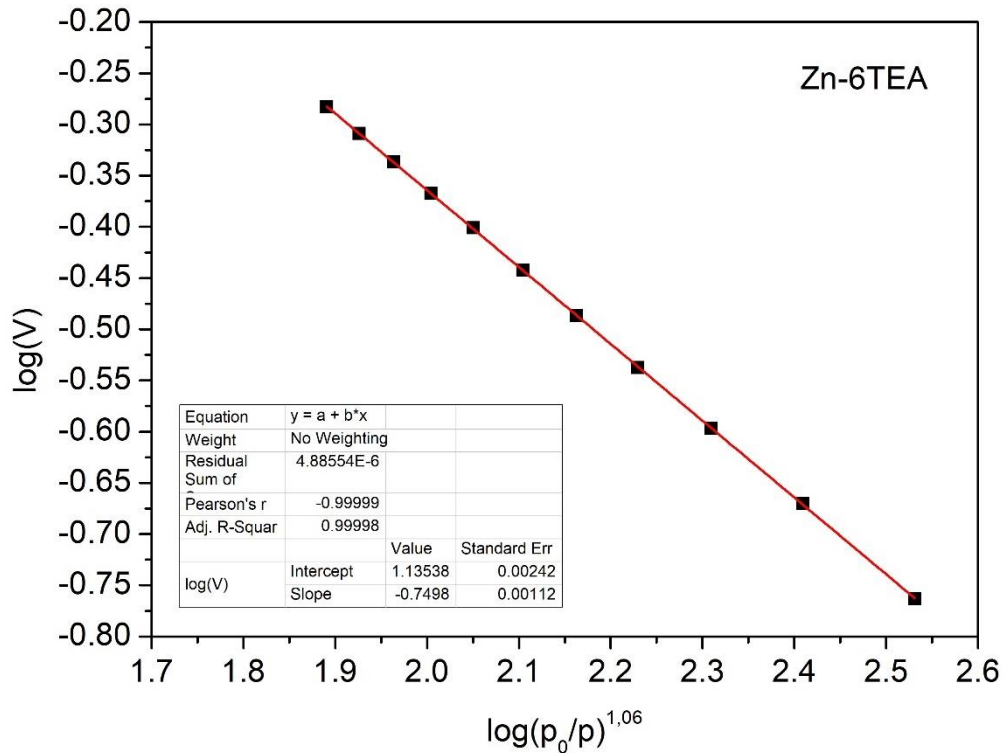
$$S_{ext} = -1,4 \text{ m}^2/g$$

Figura 119 – Método t-plot aplicado à isoterma de N<sub>2</sub> da Zn-1FSRegião de  $p/p^0 = 0,1$  a  $0,79$ 

Fonte: própria

## APÊNDICE H – Método de Dubinin-Astakhov

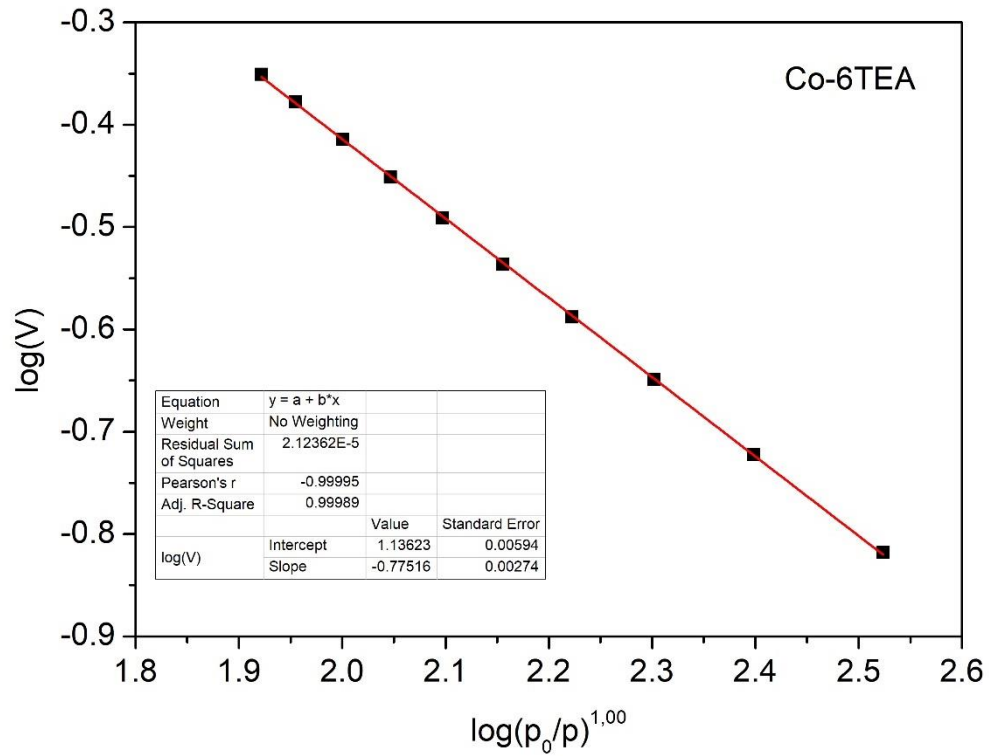
Figura 120 – Método de Dubinin-Astakhov para isoterma de CO<sub>2</sub> da Zn-6TEA



Fonte: própria

A partir da Figura 120, tem-se os seguintes parâmetros de Dubinin-Astakhov:

$$\begin{aligned}
 n &= 1,06 \\
 V_{micro} &= 0,56 \text{ cm}^3/\text{g} \\
 E_o &= 6,6 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Figura 121 – Método de Dubinin-Astakhov para isoterma de CO<sub>2</sub> da Co-6TEA

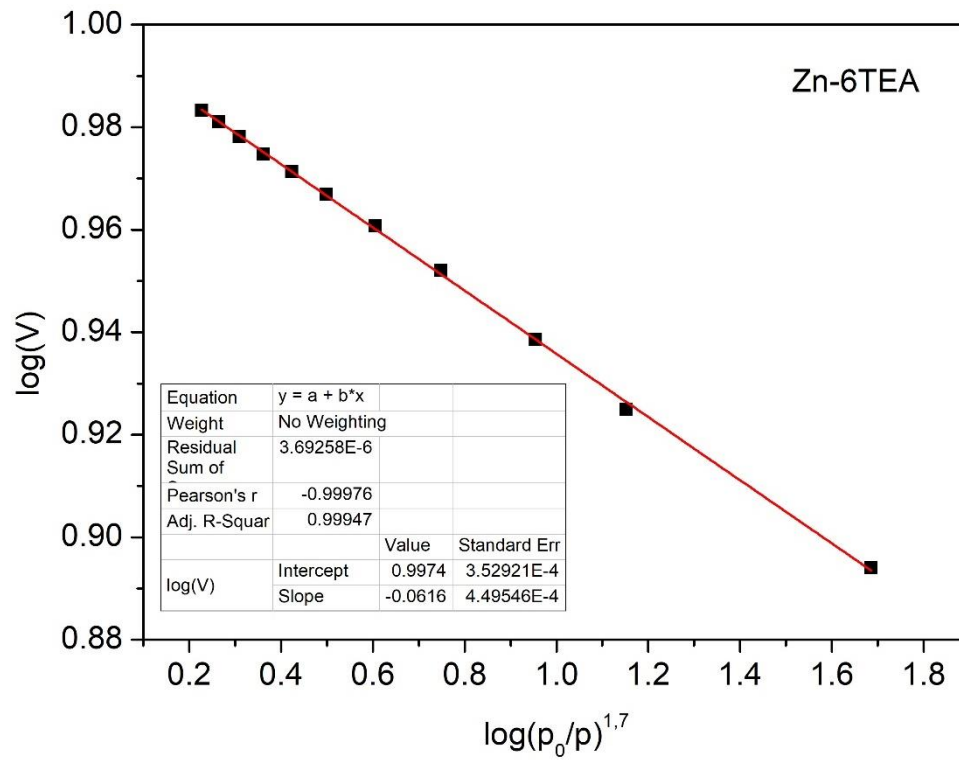
Fonte: própria

A partir da Figura 121, tem-se os seguintes parâmetros de Dubinin-Astakhov:

$$n = 1,00$$

$$V_{micro} = 0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$E_o = 6,4 \text{ kJ/mol}$$

Figura 122 – Método de Dubinin-Astakhov para isoterma de N<sub>2</sub> da Zn-6TEA

A partir da Figura 122, tem-se os seguintes parâmetros de Dubinin-Astakhov:

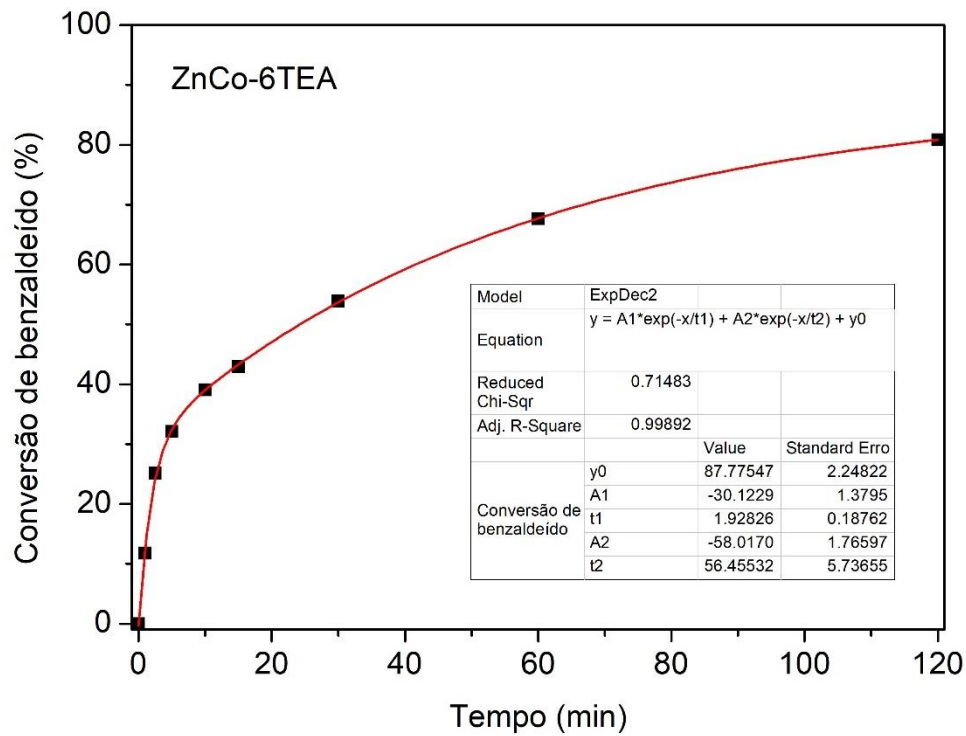
$$n = 1,70$$

$$V_{micro} = 0,34 \text{ cm}^3/g$$

$$E_o = 14,0 \text{ kJ/mol}$$

## APÊNDICE I – Ajuste na cinética de Knoevenagel da ZnCo-6TEA

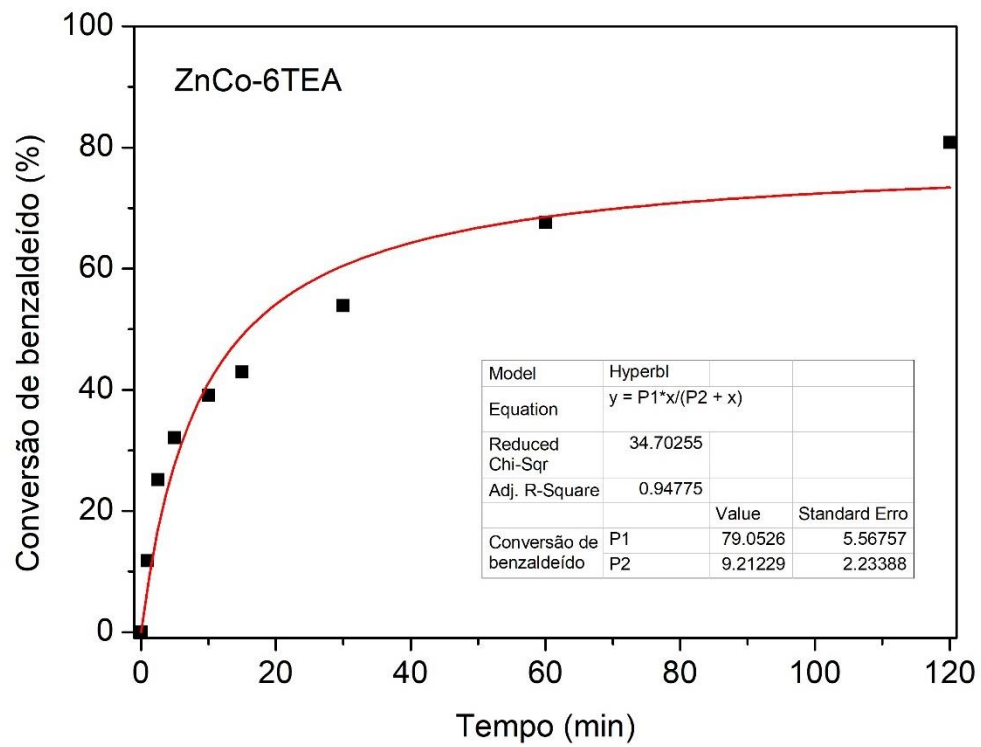
Figura 123 – Ajuste da cinética por decaimento exponencial da ZnCo-6TEA



Fonte: própria

O  $R^2$  obtido foi de 0,999 para o ajuste da ZnCo-6TEA a partir da equação de decaimento exponencial com dois termos.

Figura 124 – Ajuste da cinética por função hiperbólica da ZnCo-6TEA



Fonte: própria

O  $R^2$  obtido foi de 0,948 para o ajuste da ZnCo-6TEA a partir da equação hiperbólica.

## ANEXO A – Modos vibracionais da ZIF-8 e ZIF-67 por FTIR

Figura 125 – Bandas e vibrações características da ZIF-8 e ZIF-67 por FTIR

Table S1. Peak positions and vibrational mode assignments for ZIF-8 (experiment and calculated) and ZIF-67 (experiment).

Band assignment <sup>a</sup>	ZIF-8 Exp. (cm <sup>-1</sup> )	ZIF-67 Exp. (cm <sup>-1</sup> )	ZIF-8 Cal. (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
Ring out-of-plane bend (M)	685	685	665 (-20)
Methyl stretch (S)	694	694	683 (-11)
H <sub>ring</sub> symmetric out-of-plane bend (S)	759	756	728 (-31)
H <sub>ring</sub> asymmetric out-of-plane bend (VW)	837	8359	804 (-33)
Ring in-plane bend (W/VW)	953	952	932 (-21)
H <sub>methyl</sub> bend (S)	995	992	971 (-24)
H <sub>ring</sub> scissor + H <sub>methyl</sub> bend (VW)	1091	-	998 (-93)
H <sub>ring</sub> wag (VS/S)	1147	1142	1130 (-17)
Ring breathing (C-N symmetric stretch) (S)	1180	1175	1201 (21)
H <sub>methyl</sub> scissor(M)	1311	1304	1312 (1)
Ring deformation (C-N asymmetric stretch) (S)	1380	1381	1342 (-38)
H <sub>methyl</sub> bend (S)	1400~1500	1400~1500	1380~1420
C=C stretch+C <sub>ring</sub> -C <sub>methyl</sub> stretch (W)	1512	1507	1442 (-70)
Ring breathing (C=C stretch) (M)	1584	1578	1452 (-132)
H <sub>methyl</sub> symmetric stretch (W)	2932	2927	2926 (-6)
H <sub>methyl</sub> asymmetric stretch (VW)	2957	2954	2989 (35)
H <sub>ring</sub> symmetric stretch (M)	3136	3135	3154 (18)

<sup>a</sup> S, M, W, and VW indicate strong, medium, weak, and very weak peak intensities, respectively.

<sup>b</sup> The values in parentheses indicate differences between experimental and calculated results.

Fonte: (WU, 2019) [180]