

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

FLÁVIO MORAIS DE ASSIS

SÍNTESE DE CATALISADORES BÁSICOS NA PRESENÇA DE
SURFACTANTES HEXADECILTRIMETILAMÔNIO

São Carlos – SP

2023

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

FLÁVIO MORAIS DE ASSIS

SÍNTESE DE CATALISADORES BÁSICOS NA PRESENÇA DE
SURFACTANTES HEXADECILTRIMETILAMÔNIO

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

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP

2023



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 do candidato Flávio Morais de Assis, realizada em 12/06/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos (UFS)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Profa. Dra. Patrícia Moreira Lima (UFSCar)

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, e por tantas graças derramadas ao longo de toda essa caminhada, sem as quais não me seria possível alcançar o dia de hoje ou lançar um olhar esperançoso para o dia de amanhã.

Agradeço aos meus pais Fernando Lima de Assis e Maria Helena de Moraes Assis, bem como a meu irmão Fernando Lima de Assis Júnior e sua esposa Sabrina Cardoso, que sempre foram os primeiros e mais diretos apoiadores em todas as minhas empreitadas, e a quem devo não menos do que minha própria vida.

Ao professor Dr. Dilson Cardoso pela orientação e incentivo, não apenas nestes quatro anos de trabalho, mas em todos os projetos desenvolvidos desde a graduação. Além dos procedimentos experimentais, além dos conceitos científicos, carregarei os ensinamentos sobre a busca da verdade e da eterna e sadia curiosidade do pesquisador.

Aos integrantes das bancas examinadoras que já passaram por esse trabalho, sempre com importantes contribuições: Prof^a Dr^a Janaina Fernandes Gomes, Prof. Dr. André Luís Dantas Ramos, Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez', Prof. Dr. Leandro Martins, Prof^a Dr^a Patrícia Moreira Lima.

Agradeço aos amigos de laboratório que contribuíram das mais diferentes formas: Maria Eduarda Ribeiro, Iago William Zapelini, Janaina Guedes Eid, Gustavo Medeiros de Paula, Karen Niége Franke, Juliana Floriano da Silva, Monize Picinini, Jonas Santana Albuquerque, e tantos outros. Compartilhamos as carteiras das salas de aula, as vidrarias do laboratório, os conhecimentos, e tantos bons momentos juntos.

Aos outros amigos da universidade e da Igreja, sobretudo do Ministério Universidades Renovadas e da Paróquia Nossa Senhora do Carmo, junto dos quais encontrei a minha própria vocação. E aos seminaristas e reitor, Pe. Sandro Portela, do Seminário Propedêutico Rainha dos Apóstolos, da Diocese de São Carlos, que abraçaram a causa do doutorado junto a mim nos últimos e mais desafiadores meses.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela infraestrutura, aos laboratórios LabCat, do Departamento de Engenharia Química, e LaCap, do Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia, ambos da UFSCar. Também à Embrapa, ao LNNano e ao Instituto de Física de Campinas pelas análises laboratoriais tão gentilmente concedidas. Aos técnicos do LabCat Alexandra e Rômulo, os mais sinceros agradecimentos por todo o apoio.

Enfim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelos apoios financeiros dentro dos processos 132770/2019-9 e 88887.509044/2020-00, respectivamente. Além disso, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*E disse: — “Ó gente ousada, mais que quantas
No mundo cometeram grandes cousas,
Tu, que por guerras cruas, tais e tantas,
E por trabalhos vãos nunca repousas,
Pois os vedados términos quebrantas,
E navegar meus longos mares ousas,
Que tanto tempo há já que guardo e tenho,
Nunca arados d’estranho ou próprio lenho[...].”*

Os Lusíadas, Canto V, Estrofe 41

*Entretanto, qualquer seja o ponto a que
chegamos, conservemos o rumo.*

Filipenses 3,16

RESUMO

Foram estudadas as sínteses de dois catalisadores básicos, CTA-MCM-41 e ZIF-8, na presença do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), que forma micelas em dispersão aquosa. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de raios-X, Termogravimetria, Microscopia Eletrônica, Fisissorção de N₂, Espalhamento Dinâmico de Luz, Ressonância Magnética Nuclear, entre outros; e foram testados nas reações de transesterificação e condensação de Knoevenagel. Demonstrou-se que as micelas de CTAB são particularmente sensíveis à presença de ânions adicionados, e na síntese da CTA-MCM-41 podem ser morfológicamente alteradas, o que dificulta a síntese, diminui o número de sítios catalíticos e, conseqüentemente, diminui a atividade catalítica na reação de transesterificação. O uso de CTAB na síntese de ZIF-8, por sua vez, causa diminuição do tamanho de partícula e leva formação de partículas nanométricas. Além disso, em conjunto com o aminoácido L-Histidina, favorece a formação de defeitos cristalinos e facilita a aglomeração. A ZIF-8 mostrou-se um promissor catalisador em reações alcalinas, sendo ligeiramente mais ativa que a CTA-MCM-41.

PALAVRAS-CHAVE: CTAB, CTA-MCM-41, ZIF-8, catálise básica.

ABSTRACT

The synthesis of two basic catalysts — CTA-MCM-41 and ZIF-8 — were studied in the presence of the surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), which forms micelles in aqueous dispersions. The catalysts were characterized by X-Ray Diffraction, Thermogravimetry, Electron Microscopy, N₂ Physisorption, Dynamic Light Scattering, Nuclear Magnetic Resonance etc.; and were tested in Knoevenagel condensation and transesterification reactions. It was demonstrated that CTAB micelles are particularly sensitive to the presence of added anions and can be morphologically altered, making the synthesis of CTA-MCM-41 difficult, decreasing the number of its catalytic sites and, consequently, decreasing its catalytic activity in transesterification reaction. The use of CTAB in the synthesis of ZIF-8, in turn, causes a decrease in particle size and leads to the formation of nanosized particles. Furthermore, together with the amino acid L-Histidine, it favors the formation of crystalline defect and facilitates agglomeration. ZIF-8 proved to be a promising catalyst in alkaline reactions, being slightly more active than CTA-MCM-41.

KEYWORDS: ZIF-8, mesopores, basic catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Brometo de hexadeciltrimetilamônio.....	20
Figura 2: Esquema de um composto anfifílico (à esquerda) organizado na forma de micela (à direita) em meio aquoso.	21
Figura 3: Imagens de Microscopia de Transmissão Criogênica de micelas do surfactante cloreto de cetilpiridínio em solução aquosa à concentração de 10 mmol/L. (a) Sem adição de outros sais. (b) Com adição de 300 mmol/L de NaCl (c) Com adição de 50 mmol/L de NaBr e (d) Com adição de 150 mmol/L de NaBr.	24
Figura 4: Sílicas da família M41S: MCM-41, MCM-48 eMCM-50.	25
Figura 5: Diagrama de fases do surfactante CTAB em meio aquoso.	27
Figura 6: Mecanismos de síntese da MCM-41: a) True Liquid-Crystal Templating e b) Cooperative Self-Assembly.	28
Figura 7: Possíveis interações dos surfactantes com espécies inorgânicas em meio ácido, básico ou neutro na síntese de sílicas.	29
Figura 8: Esquema dos grupos silóxi (Si-O ⁻) presentes na superfície da sílica híbrida CTA-MCM-41.	31
Figura 9: Esquema da MOF-5, uma das primeiras MOFs a serem sintetizadas com boa estabilidade térmica.	34
Figura 10: Esquema geral da estrutura de uma rede metalorgânica (MOF): união de metais ou clusters metálicos com ligantes orgânicos.	35
Figura 11: Esquema de comparação das ligações químicas típicas de ZIFs (à esquerda) e zeólitas (à direita), ambas com angulação de 145°.	37
Figura 12: Estrutura de algumas ZIFs (de ZIF-2 a ZIF-11).	38

Figura 13: Número de publicações levantadas pela plataforma Web of Science ® segundo os termos de busca "ZIF" e "ZIF-8".....	40
Figura 14: (a) Estrutura da ZIF-8 com a cavidade sodalita em evidência. (b) Composto 2-metilimidazol.	40
Figura 15: Teste de estabilidade química da ZIF-8. Difractogramas de raios-x obtidos para os materiais após tratamentos em diferentes líquidos: (a) benzeno, (b) metanol, (c) água e (d) soluções aquosas de NaOH a 0,1 mol/L e 8 mol/L, todas em ebulição.	43
Figura 16: Curva típica de Termogravimetria em atmosfera oxidante da ZIF-8.	44
Figura 17: Fórmula do Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) acima, e da L-Histidina abaixo.....	45
Figura 18: Modelo proposto para a formação dos mesoporos na ZIF-8.....	45
Figura 19: (a) Isotermas obtidas por Wu et al. (2014); (b) respectivas distribuições de tamanho de poro estimadas pelo método Barrett-Joyner- Halenda (BJH).....	46
Figura 20: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. (a) e (b) ZIF-8 convencional; (c) e (d) ZIF-8 sintetizada com razão molar CTAB-Histidina de 1:4.	47
Figura 21: Desempenho da ZIF-8 na catálise da condensação de Knoevenagel com benzaldeído e malononitrila. Conversão de benzaldeído com (a) diferentes razões molares malononitrila-benzaldeído; (b) diferentes teores de catalisador; (c) 5 usos em teste de estabilidade.....	52
Figura 22: Esquema dos possíveis sítios básicos da ZIF-8.....	53

Figura 23: Formas de interação da molécula de clorofórmio deuterado (CDCl_3) com a superfície da ZIF-8.....	54
Figura 24: Possível mecanismo da condensação de Knoevenagel entre cianoacetato de etila e benzaldeído na presença de ZIF-8.....	55
Figura 25: Difusividade de moléculas na ZIF-8 em função de seu diâmetro molecular.	57
Figura 26: Esquema do sistema utilizado para a síntese do catalisador.	60
Figura 27: Esquema geral das sínteses de ZIF-8 utilizadas neste trabalho. ...	62
Figura 28: Esquemas das etapas de lavagem e extração com solvente pelo método de Wu et al. (2014).....	64
Figura 29: Exemplo de termograma em que se aplica a quantificação de cátions CTA^+	69
Figura 30: Reação de condensação de Knoevenagel com seus respectivos reagentes e produtos.	72
Figura 31: Sistema de mini reatores utilizados para a avaliação catalítica em paralelo.	73
Figura 32: Reação de transesterificação de monoéster.	75
Figura 33: Difrátogramas das sílicas sintetizadas (a) com ânions cloreto e (b) ânions nitrato.....	78
Figura 34: Distâncias interplanares dos planos (100) nas sílicas (a) S-Br-Cl e (b) S-Br- NO_3 . (c) Representação dos planos (100) na sílica.	80
Figura 35: Micelas de CTAB nas misturas de síntese: (a) Distribuições de tamanho medidas por DLS e (b) imagem de microscopia de transmissão com criogenia da mistura de síntese da sílica S-Br-0 com sua respectiva distribuição de tamanhos micelares.	81

Figura 36: O teor de cátions CTA ⁺ nas sílicas. (a) Termogramas das sílicas sintetizadas com CTAB e nitrato; (b) teor de surfactante determinado a partir dos termogramas. (c) Representação dos sítios catalíticos.....	83
Figura 37: Atividade catalítica. (a) Conversão de Acetato de etila obtida para cada sílica; (b) e (c) Conversão em função do teor de cátions CTA ⁺ das sílicas sintetizadas com cloreto e nitrato, respectivamente.....	84
Figura 38: Conversão de Acetato de etila ao longo do tempo e os valores de TOF estimados para as sílicas S-Br-0, S-Br-4Cl e S-Br-3NO ₃	85
Figura 39: Espectros de XPS de algumas amostras significativas: S-Br-0, S-Cl-0 e S-Br-4Cl.....	86
Figura 40: Esquema da troca iônica entre a camada de contra-íons micelares (originalmente composta de Br ⁻) e os ânions adicionados ao meio (X ⁻).....	88
Figura 41: Mecanismo de formação das sílicas.....	90
Figura 42: Difratograma da ZIF-8 proveniente da amostra Convencional e comparado com os dados da CCDC. Abaixo, a representação dos seis planos cristalográficos mais importantes.	93
Figura 43: Distribuição dos tamanhos de cristalito para a amostra Convencional obtida por Refinamento de Rietveld.	95
Figura 44: Termogravimetria da amostra Convencional em atmosfera oxidante.	96
Figura 45: Difratogramas do primeiro conjunto de amostras de ZIF-8.	97
Figura 46: Imagens dos pós resultantes das sínteses.....	99
Figura 47: MEV do primeiro conjunto de amostras de ZIF-8 (acima) e MET das amostras W-0C-0H e W-4C-4H (abaixo).....	99

Figura 48: Distribuição de tamanhos de partícula do primeiro conjunto de amostras de ZIF-8.	100
Figura 49: Medidas de ^{13}C RMN feitas para o primeiro conjunto de amostras de ZIF-8.	102
Figura 50: Difrátogramas das amostras de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB.	104
Figura 51: Medidas de propriedades texturais de ZIF-8 sintetizada com diferentes teores de CTAB: (a) isotermas de fisissorção de N_2 a 77K; (b) Volume adsorvido e (c) derivada do volume em função do diâmetro de poro.	107
Figura 52: Imagens dos pós resultantes das sínteses de ZIF-8 com diferentes teores de CTAB.	110
Figura 53: Imagens de MEV das amostras de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB.	111
Figura 54: Distribuição de tamanhos de partículas de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB: (a) partículas; (b) aglomerados.	111
Figura 55: Conversão de benzaldeído em função do tempo - primeiro conjunto de amostras.	112
Figura 56: Conversão de benzaldeído em função do tempo - segundo conjunto de amostras.	114
Figura 57: Termogramas das amostras Convencional e W-4C-4H antes e após a reação.	116
Figura 58: Comparação de atividades catalíticas em condensação de Knoevenagel entre os catalisadores W-0C-0H e S-Br-0.	117
Figura 59: Planilha de síntese da sílica S-Br-3 NO_3	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constantes de troca dos ânions X^- com o ânion Br^- em relação ao cátion CTA^+	33
Tabela 2: Primeiras ZIFs a serem estudadas com suas respectivas características. As abreviações dos derivados de Imidazol são: IM = Imidazolato; PhIM = benzilimidazolato; MeIM = 2-metilimidazolato.....	39
Tabela 3: Métodos de síntese utilizados neste trabalho:	63
Tabela 4: Síncias sintetizadas com siferentes surfactantes (cloreto ou brometo de CTA^+) e com diferentes ânions adicionados (cloreto, iodeto e nitrato).....	77
Tabela 5: Valores de energia de ligação correspondentes à contribuição dos grupos silóxi.	86
Tabela 6: Informações dos 23 primeiros picos de difração e seus respectivos planos cristalográficos.....	94
Tabela 7: Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito para o primeiro grupo de amostras de ZIF-8.	98
Tabela 8: Valores de intensidade relativa determinados a partir dos difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes teores de CTAB. ...	105
Tabela 9: Medidas determinadas por refinamento Rietveld a partir dos difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes teores de CTAB. ...	105
Tabela 10: Propriedades texturais de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB.....	108
Tabela 11: Medidas de atividade catalítica no tempo inicial - derivada no ponto $t=0$	113
Tabela 12: Medidas de atividade catalítica no tempo inicial - derivada no ponto $t=0$. Segundo conjunto de amostras.....	114

Tabela 13: Levantamento de condições de síntese da ZIF-8.	141
Tabela 14: Proporções molares e massas utilizadas na síntese pelo método de Wu et al. (2014), para o teor de CTAB igual a 1, isto é, para produzir a amostra ZW-1.	146
Tabela 15: Proporções molares e massas utilizadas na síntese pelo método de Cho et al. (2018).....	147

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Surfactantes de cetiltrimetilamônio.....	20
2.1.1. Definição e estrutura.....	20
2.1.2. Micelas e propriedades.....	21
2.2. Hexadeciltrimetilamônio e síntese de materiais	24
2.2.1. Sílicas da família M41S	24
2.2.1.1. Síntese da MCM-41 e seu mecanismo	26
2.2.1.2. MCM-41 e CTA-MCM-41	30
2.2.1.3. Ânions e síntese de sílicas.....	31
2.2.2. CTAB e zeólitas.....	33
2.2.3. CTAB e MOFs	34
2.2.3.1. MOFs zeolíticas	36
2.2.3.2. A ZIF-8.....	39
2.2.4. ZIF-8 e CTAB: material hierárquico?	44
2.3. CTA-MCM-41 e ZIF-8 na catálise básica	49
2.3.1. CTA-MCM-41: sítios, atividade e estabilidade.....	49
2.3.2. ZIF-8: sítios, atividade e estabilidade	50
2.4. A atuação do surfactante CTAB.....	57
3. OBJETIVOS.....	59

3.1	Gerais.....	59
3.2	Específicos.....	59
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Síntese dos catalisadores	60
4.1.1.	CTA-MCM-41.....	60
4.1.2.	ZIF-8	61
4.2	Caracterizações	65
4.2.1	Difratometria de raios-x (DRX).....	65
4.2.2	Fisissorção de nitrogênio.....	67
4.2.3	Termogravimetria (TG)	68
4.2.4	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	69
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.2.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	70
4.2.7.	Microscopia Eletrônica de Transmissão com Criogenia (Cryo-EM) .	70
4.2.8.	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	71
4.2.9.	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de carbono-13 (¹³ C RMN)	72
4.2.10.	Espalhamento de luz difuso (Dynamic Light Scattering – DLS).....	72
4.3	Avaliação Catalítica.....	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
5.1.	CTA ⁺ e a CTA-MCM-41.....	76
5.1.1.	Propriedades estruturais.....	77

5.1.2.	Propriedades Catalíticas.....	83
5.1.3.	Razões para a ordem $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$	87
5.1.4.	O mecanismo de síntese da sílica híbrida	89
5.1.5.	Conclusões – Parte 1	90
5.2.	CTA ⁺ e ZIF-8	92
5.2.1.	Compreendendo a estrutura da ZIF-8	92
5.2.2.	CTAB e L-Histidina na síntese da ZIF-8	97
5.2.3.	O Teor de CTAB	104
5.2.4.	Propriedades Catalíticas.....	111
5.2.5.	Conclusões – Parte 2	118
6.	CONCLUSÕES GERAIS	120
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
	ANEXOS	141
	Anexo 1: Levantamento de sínteses solvotérmicas da ZIF-8 na literatura..	141
	Anexo 2: Tabelas e planilhas de síntese.....	145
	Anexo 3: Parâmetros do Refinamento de Rietveld	148

1. INTRODUÇÃO

O brometo de hexadeciltrimetilamônio, ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como também é conhecido, é um composto que encontra larga aplicação em síntese de materiais cerâmicos porosos, além de ter uma série de outras aplicações. Trata-se de um surfactante catiônico constituído de uma amina quaternizada, sendo um de seus ligantes uma cadeia carbônica alifática de 16 carbonos, e os demais ligantes, grupos metila. A cadeia carbônica é uma parte hidrofóbica da molécula, enquanto o grupo de amina quaternizada (amônio) é hidrofílico, o que confere um caráter anfifílico à molécula

Quando disperso em meio aquoso, o CTAB se organiza na forma de micelas — dadas certas condições de concentração e temperatura —, o que pode ser aproveitado na síntese de materiais porosos quando estes são sintetizados pelo método solvotérmico. De fato, as micelas de CTAB podem atuar como direcionadores para formação de mesoporos — poros de 2 a 50 nm de diâmetro — em materiais como sílicas amorfas (Beck et al., 1992), zeólitas (Silva et al., 2018) e redes metalorgânicas (Seoane et al., 2015).

Sabe-se que as propriedades das micelas em meio aquoso podem ser alteradas por alguns fatores. Por exemplo, a adição de íons pode provocar diminuição da concentração micelar crítica (Hooshyar; Sadeghi, 2015), aumento de tamanho e número de agregação (Varade et al., 2005), mudança na organização e morfologia (Abezgouz et al., 2010). Além disso, a interação com compostos orgânicos pode levar sua incorporação a redes cristalinas (Wu et al., 2014).

Desta forma, a interação das micelas de CTAB com íons e com compostos orgânicos pode se tornar uma ferramenta para investigação do mecanismo de ação deste surfactante na síntese de materiais de interesse, bem como possíveis

mudanças que possam ser aplicadas sobre tais sínteses para melhoria da atividade catalítica. Isso porque dentre os materiais cuja síntese leva CTAB, alguns possuem boa atividade catalítica básica, como é o caso da CTA-MCM-41 e da ZIF-8, que na reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoacetato de etila, por exemplo, convertem 60% (Martins et al., 2010) e 84% (Franke, 2021) de benzaldeído, respectivamente, para 1h de reação em temperatura ambiente.

Portanto, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da presença de surfactantes de hexadeciltrimetilamônio na síntese dos catalisadores básicos CTA-MCM-41 e ZIF-8, verificando alterações causadas pela adição de ânions e compostos orgânicos — candidatos a interagirem com as micelas deste surfactante — sobre as propriedades estruturais e catalíticas destes materiais.

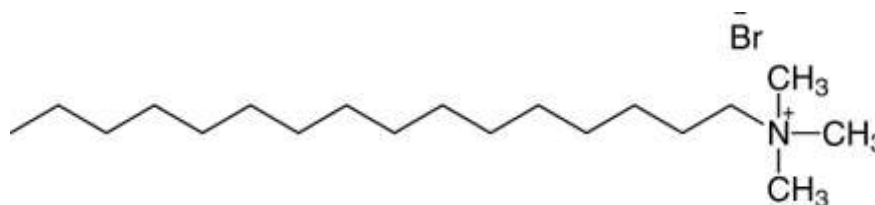
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Surfactantes de cetiltrimetilamônio

2.1.1. Definição e estrutura

Cetrimônio, cetiltrimetilamônio ou hexadeciltrimetilamônio é um cátion amônio quaternário cujos sais mais conhecidos comercialmente são o brometo de cetrimônio e o cloreto de cetrimônio. Trata-se de um cátion com três grupos metila e um grupo hexadecila ligados a um átomo de nitrogênio, que quaternizado, admite uma carga positiva. O seu sal de brometo pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1: Brometo de hexadeciltrimetilamônio.



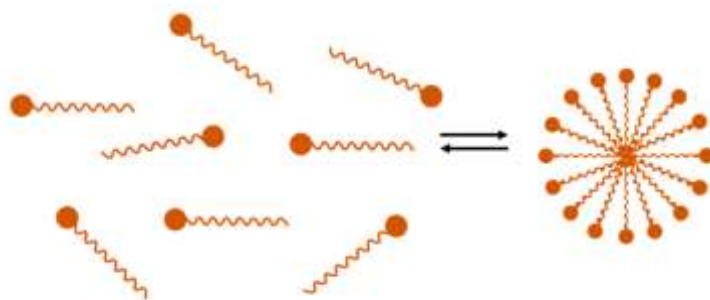
Autoria pessoal

O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), ou brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamônio (IUPAC), é um composto com massa molecular de 364,45 g/mol, fórmula $C_{19}H_{42}BrN$, identificável pelo número CAS 57-09-0. Possui aplicação em extração de DNA (Gawel; Jarret, 1991), produção de eletrodos (Vittal et al., 2006), de vacinas (Xu et al., 2012), purificação de água (Zhao et al., 2008), adsorção (Yang et al., 2008), catálise (Jiang et al., 2013), entre outros. Muitas de suas aplicações advêm da capacidade deste composto de atuar como surfatante ou tensoativo, formando micelas em solução aquosa. Os tensoativos podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos (Pires, 2002), e o CTAB é um surfactante catiônico.

2.1.2. Micelas e propriedades

O CTAB é um composto anfifílico, isto é, apresenta, ao mesmo tempo, característica hidrofílica — a parte da molécula com carga positiva interage bem com a água — e hidrofóbica — a cadeia carbônica apolar não interage bem com a água — de onde vem sua utilização como tensoativo ou surfactante. De fato, ao adicionar um surfactante em água a baixas concentrações, as moléculas tendem a adsorver nas interfaces do sistema — líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido quando disponíveis — de forma a reduzir a energia livre total do sistema. Aumentando-se a concentração, a energia livre aumenta até certo ponto em que surgem as micelas, estruturas tridimensionais nas quais o grupo hidrofílico volta-se para a parte externa, em contato com a água, e o grupo hidrofóbico volta-se para a parte interna, como representado no esquema da Figura 2. Esta configuração também tende a diminuir a energia livre do sistema (Pires, 2002).

Figura 2: Esquema de um composto anfifílico (à esquerda) organizado na forma de micela (à direita) em meio aquoso.



Autoria própria

Para uma dada temperatura, a concentração mínima de surfactante para que se formem as micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC), acima da qual as micelas coexistem com as moléculas isoladas em equilíbrio (Mukerjee, 1967). O miolo micelar se comporta como uma gotícula de hidrocarboneto líquido, e sua parte

externa é envolvida por uma camada de contra-íons no caso de surfactantes iônicos como o CTAB (Pires, 2002). Os contra-íons causam certa blindagem elétrica que confere à micela uma carga líquida menor do que se esperaria na ausência deles. A geometria micelar é geralmente esférica ou elipsoidal para faixas de concentração próximas à CMC, porém pode ser alterada em função de vários fatores como temperatura e adição de eletrólitos (Pires, 2002).

Dentre as principais propriedades das micelas, podem ser citadas:

- Concentração micelar crítica (CMC): concentração do surfactante acima da qual formam-se as micelas;
- Número de agregação (N_{ag}): número médio de monômeros por agregado;
- Raio hidrodinâmico (R_h): raio micelar;
- Grau de dissociação micelar (α): carga líquida da micela normalizada entre os valores de 0 e 1, onde 0 significa nenhuma carga, e 1 significa carga total teórica na ausência de contra-íons. Medida indireta do grau de ligação dos contra-íons com as micelas;
- Distância intermicelar (d): distância média entre as micelas dispersas no meio aquoso.

Para o caso do CTAB, alguns valores típicos: sua CMC é de 0,92 mmol/L a 25°C (Mol Filho, 1980); e para uma concentração de 100 mmol/L a 30°C, condições próximas às utilizadas na síntese de materiais, por exemplo, tem-se $N_{ag} = 175$, $\alpha = 0,22$ e $d = 14,3$ nm, (Goyal et al., 1991).

As propriedades micelares dependem em grande medida de três fatores que emergem da estrutura química dos surfactantes: natureza do grupo hidrofóbico, natureza do grupo hidrofílico e natureza dos contra-íons (Pires, 2002). Para alterar os

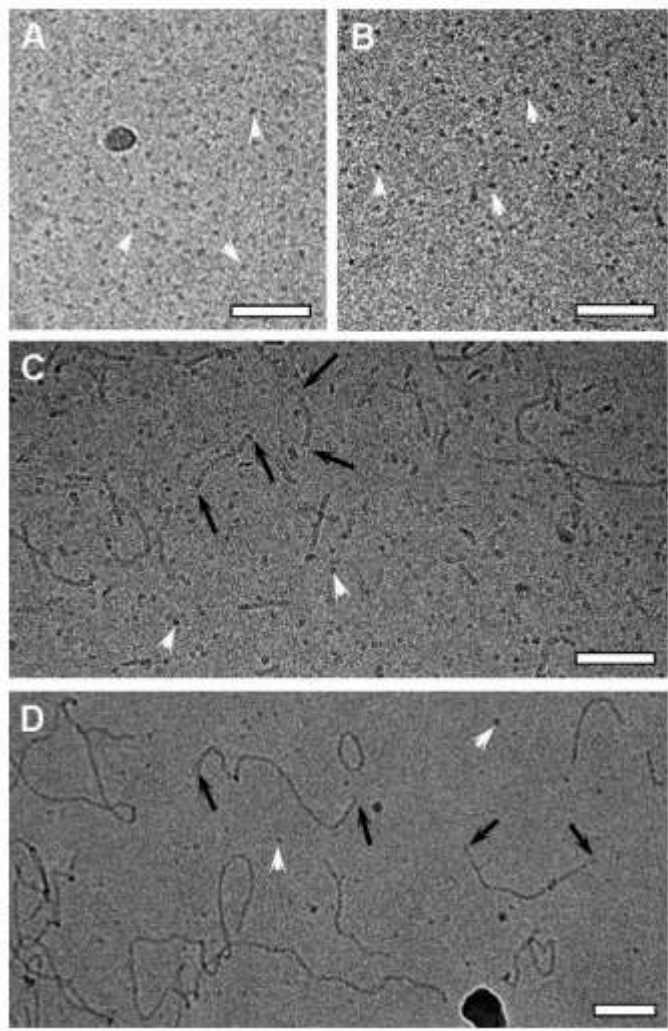
dois primeiros, é necessário mudar o tensoativo, mas para alterar o último, basta mudar os íons adicionados nas misturas micelares, o que faz dos contra-íons um prático parâmetro de controle das propriedades das micelas.

E, de fato, os contra-íons têm importante capacidade de alterar as propriedades micelares. A adição de íons, por exemplo, diminui por si só a concentração micelar crítica (Hooshyar; Sadeghi, 2015; Sugihara; Hisatomi, 1998), aumenta o raio hidrodinâmico e o número de agregação (Varade et al., 2005) e altera a morfologia micelar (Abezgouz et al., 2010) a ponto de ocorrer uma mudança de micelas esféricas para micelas alongadas (Figura 3).

Além disso, trabalhos como o de Wu et al. (2014), sugerem que micelas catiônicas podem ter suas propriedades superficiais alteradas pela interação com compostos orgânicos, facilitando sua ligação a redes cristalinas.

Todas essas propriedades e os fatores que as controlam possibilitam o extenso leque de aplicações, já citado, dos surfactantes e suas micelas em meio aquoso. Para este trabalho, tem particular interesse o seu uso para síntese de materiais com propriedades catalíticas.

Figura 3: Imagens de Microscopia de Transmissão Criogênica de micelas do surfactante cloreto de cetilpiridínio em solução aquosa à concentração de 10 mmol/L. (a) Sem adição de outros sais. (b) Com adição de 300 mmol/L de NaCl (c) Com adição de 50 mmol/L de NaBr e (d) Com adição de 150 mmol/L de NaBr.



Extraído de Abezgauz et al. (2010).

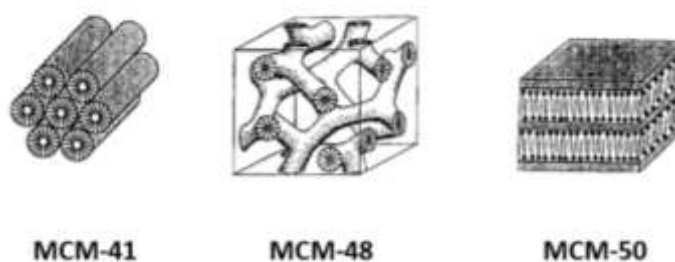
2.2. Hexadeciltrimetilamônio e síntese de materiais

2.2.1. Sílicas da família M41S

Uma importante família de materiais que leva surfactantes de cetrimônio em sua síntese são as sílicas da família M41S. Trata-se de sílicas mesoporosas, isto é, que contém poros cujo diâmetro se encontra na faixa de 2 a 50 nm, sintetizadas por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* e que foram tornadas públicas pela primeira

vez em 1992 (Beck et al., 1992). As principais sílicas desta família são a MCM-41, MCM-48 e MCM-50. A sigla MCM vem de *Mobil Composition of Matter* e, para cada um destes três materiais, há uma organização característica da estrutura mesoporosa: hexagonal, cúbica e lamelar, respectivamente, como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4: Sílicas da família M41S: MCM-41, MCM-48 e MCM-50.



Adaptado de Selvam et al. (2001)

Ao surgirem, estes materiais tornaram-se alternativas às zeólitas para utilização como peneiras moleculares. Como as zeólitas, podem possuir elevada área específica, possuem um sistema de poros ordenado e tamanhos de poro bem definidos. Diferente delas, os diâmetros de poro estão entre 2 e 10 nm e possuem paredes de poro amorfas (Hoffmann et al., 2006).

Um material bastante representativo desta família é a MCM-41, que possui poros ajustáveis na faixa de 2 a 5 nm (Selvam et al., 2001), poros ligeiramente menores do que de outras sílicas mesoporosas, como a SBA-15, que tem poros na faixa de 6 a 10 nm (Gérardin et al., 2013). Além disso, a MCM-41 pode ter até 1500 m²/g de área específica, 1,3 cm³/g de volume específico de poros e alta estabilidade térmica (Grün et al., 1999). Suas aplicações variam desde a produção de medicamentos (Vallet-Regi et al., 2001), purificação de água (Heidari et al., 2009), adsorção de gases (Harlick; Sayari, 2007) e até catálise (Fabiano et al., 2010).

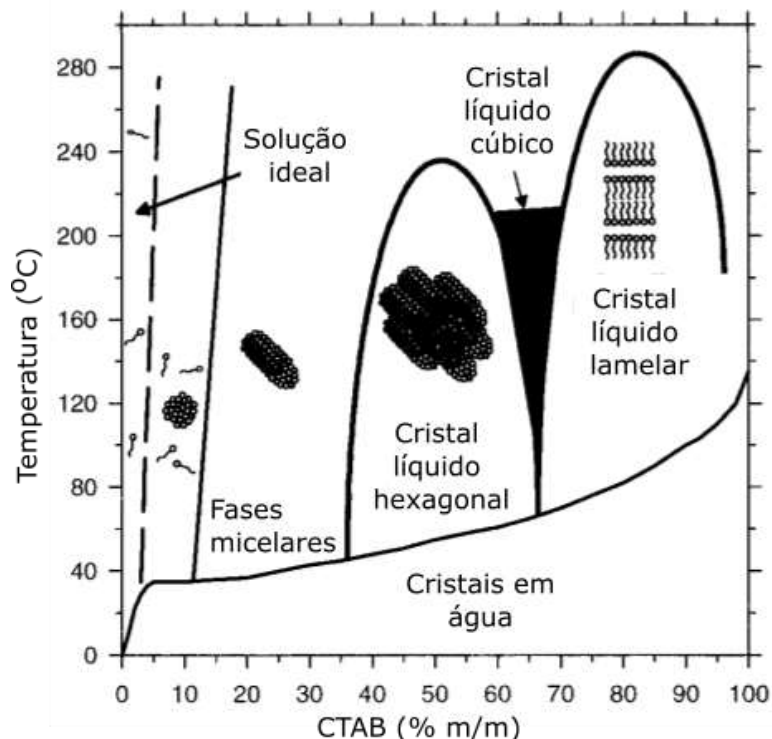
Para sintetizar este material de vasta aplicação, o uso de surfactantes de cetrimônio é fundamental, como se verá a seguir.

2.2.1.1. Síntese da MCM-41 e seu mecanismo

A MCM-41, bem como as outras sílicas da família M41S, é sintetizada em meio aquoso alcalino pela adição de uma fonte de silício polimerizável para a formação da sílica, e na presença de agentes direcionadores de estrutura. Ora, estes são, por exemplo, justamente os já mencionados haletos de cetiltrimetilamônio, surfactantes que formam, em meio aquoso e durante a condensação da sílica, uma estrutura mesoporosa oriunda da organização de suas micelas (Cheng et al.,1995). Posteriormente, a remoção do surfactante por extração ou calcinação permite a obtenção do sólido mesoporoso.

Dois mecanismos diferentes foram propostos neste processo de síntese: o *True Liquid-Crystal Templating* (TLCT), e o *Cooperative Self-Assembly* (CSA) (Hoffmann et al., 2006). No primeiro, tem-se uma alta concentração de surfactante em meio aquoso que, em certas condições de temperatura e pH, permite a organização das micelas de uma maneira tal que a mistura se torne um cristal líquido mesmo na ausência dos precursores de sílica. Depois, com a adição destes precursores, normalmente tetraetilortossilicato (TEOS), a sílica se deposita ao redor dessas micelas já previamente organizadas. Estudos já foram feitos para identificar quais condições levariam à formação de tais cristais líquidos, tanto para a formação das estruturas de MCM-41, como também para outras sílicas da família M41S, condições estas que podem ser vistas no diagrama de fases da Figura 5 para o surfactante CTAB. Os cristais líquidos hexagonal, cúbico e lamelar, dão origem à MCM-41, MCM-48 e MCM-50, respectivamente.

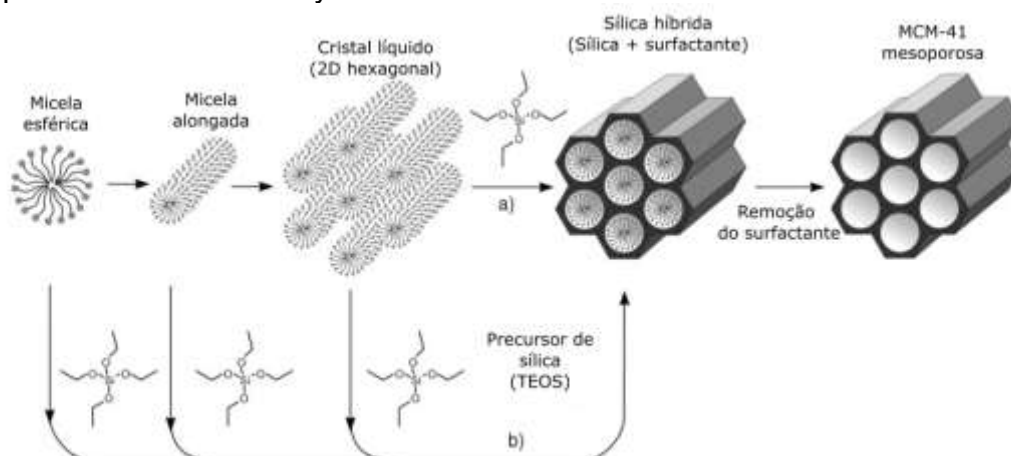
Figura 5: Diagrama de fases do surfactante CTAB em meio aquoso.



Adaptado de Raman et al. (1996)

Já segundo o mecanismo de *Cooperative Self-Assembly* (CSA), seria possível a formação de MCM-41 mesmo em baixas concentrações de surfactante e sem a presença prévia de cristais líquidos. Neste caso, a organização micelar seria formada pela interação das micelas com os silicatos que precipitam no meio após a adição da fonte de sílica. Esse mecanismo é hoje o mais aceito Firouzi et al. (1997). Ambos os mecanismos podem ser visualizados na Figura 6 a seguir.

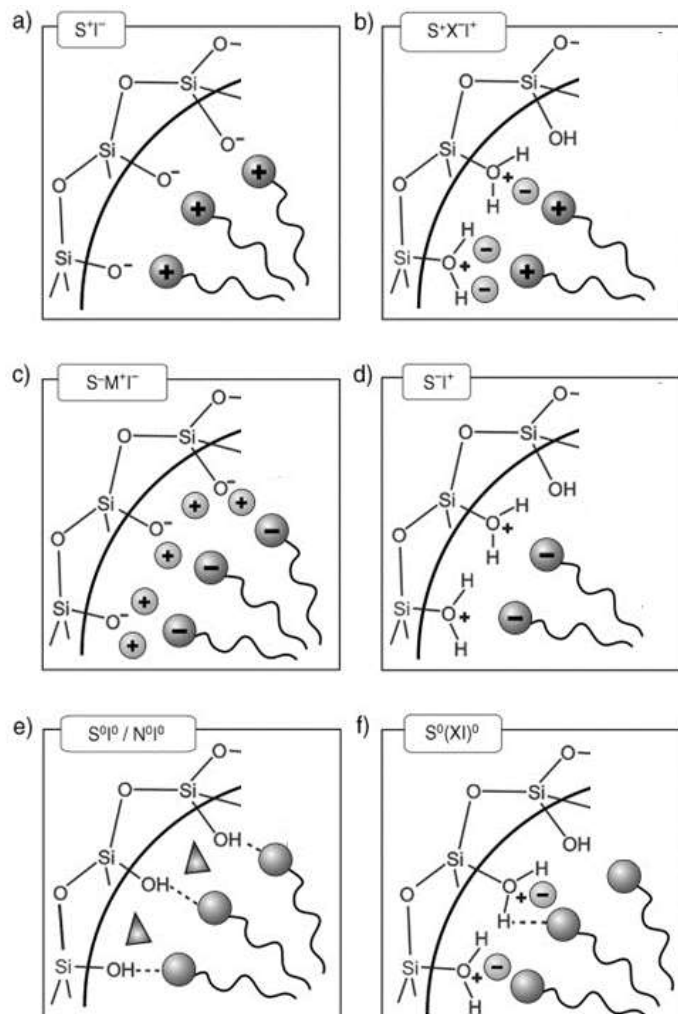
Figura 6: Mecanismos de síntese da MCM-41: a) True Liquid-Crystal Templating e b) Cooperative Self-Assembly.



Adaptado de Hoffmann et al. (2006)

Além disso, diversos tipos de interação entre componentes inorgânicos e os surfactantes podem ocorrer na síntese de sílicas, como mostrado na Figura 7. Segundo Huo et al. (1994): para a síntese comum em meio básico com surfactantes catiônicos, o mecanismo é do tipo S^+I^- (S: surfactante; I: espécies inorgânicas, no caso, silicatos). Também podem ocorrer sínteses com surfactante aniônico em meio básico, nas quais é necessário um cátion mediador M^+ , e o mecanismo é do tipo $S^-M^+I^-$. Ainda, é possível sintetizar em meio ácido, abaixo do ponto isoelétrico da sílica, de forma que as espécies de sílica não são mais negativas, e sim positivas. Neste caso, com surfactante aniônico, não é necessário um íon mediador, e o mecanismo é S^-I^+ . Caso queira-se utilizar um surfactante catiônico em meio ácido, é necessário um ânion mediador X^- , e tem-se uma síntese do tipo $S^+X^-I^+$. Estes são os mecanismos de natureza elétrica. Mas ainda é possível sintetizar sílicas M41S com surfactantes não-iônicos, de modo que estes se ligam à sílica por ligações de hidrogênio: S^0I^0 (S^0 : aminas de cadeia longa) ou N^0I^0 (N^0 : óxido de polietileno), ou ainda a sílica forma pares iônicos com outros íons: $S^0(XI)^0$.

Figura 7: Possíveis interações dos surfactantes com espécies inorgânicas em meio ácido, básico ou neutro na síntese de sílicas.



Adaptado de Hoffmann et al. (2006)

No caso de MCM-41, uma vez que a interação entre surfactante e sílica está bem estabelecida e forma-se sua estrutura típica hexagonal, pode-se remover o surfactante para obtenção da sílica mesoporosa, ou pode-se interromper a síntese antes desta etapa para obter uma sílica híbrida (orgânico-inorgânica) com os poros ocluídos (ver Figura 6). Para maior clareza, chamaremos a primeira de MCM-41, e a segunda de CTA-MCM-41.

2.2.1.2. MCM-41 e CTA-MCM-41

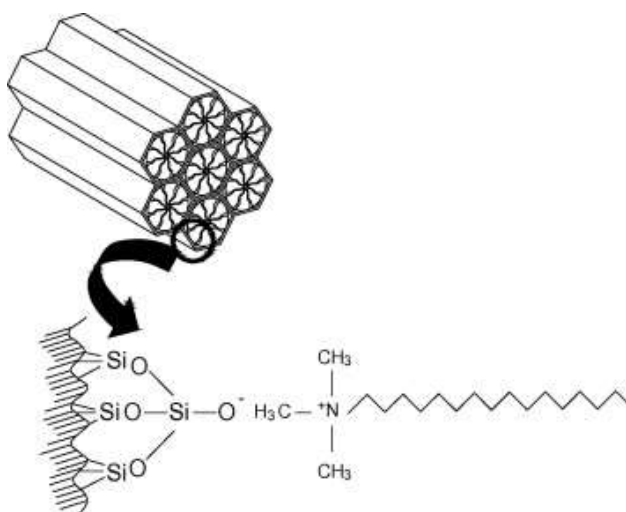
A MCM-41, além de todas as aplicações já citadas (ver Seção 2.2.1), encontra extensa aplicação em catálise. Já foi utilizada como catalisador em reações de acetalização (Iwamoto et al., 2003), condensação aldólica (Climent et al., 1998), esterificação (Sajid et al., 2019), desidrogenação (Solsona et al., 2001), polimerização (Pillinger et al., 2002), condensação de Knoevenagel (Martins et al., 2006), transesterificação (De Paula et al., 2023; Silva et al., 2020; Eid et al., 2022; Zapelini et al., 2018), entre outros. Sua versatilidade se deve ao fato de que este material muitas vezes é utilizado como suporte para outras fases cataliticamente ativas, que podem ser as mais diversas e com diferentes propriedades químicas.

A CTA-MCM-41, isto é, a sílica contendo o surfactante, por sua vez, possui atividade catalítica tal como sintetizada em reações básicas, sem que seja necessário impregná-la ou funcionalizá-la com outros grupos. Um dos pioneiros na observação e explicação desta atividade foram Kubota et al. (2004). Trabalhando com uma peneira molecular sintetizada com TMBP²⁺ (surfactante catiônico), testaram-na tal como sintetizada na reação de condensação de Knoevenagel utilizando 1,25 mmol de benzaldeído, 1,30 mmol de cianoacetato de etila, 100 mg de catalisador, 1 mL de benzeno e mantendo à temperatura ambiente por 6 horas. Assim, obtiveram 49% de conversão de benzaldeído, enquanto um outro catalisador sintetizado com íons fluoreto não obteve atividade. Tal resultado foi atribuído aos sítios silóxi (Si-O⁻, ver Figura 8), presentes no primeiro e ausentes no segundo, como foi demonstrado pela técnica de RMN ²⁹Si. Portanto, mostrou-se que as espécies silóxi são as responsáveis pela atividade catalítica básica nas sílicas.

Os grupos silóxi nada mais são do que espécies químicas presentes na superfície da sílica formadas por um silício ligado a um oxigênio com carga negativa,

como mostrado na Figura 8. A carga negativa é compensada por uma carga positiva adjacente, que no caso dos catalisadores híbridos são os cátions provenientes do surfactante catiônico. Como consequência, somente as sílicas tais como sintetizadas (que não tiveram o surfactante removido) apresentam tais espécies em quantidade considerável. A presença dos sítios silóxi também foi confirmada por Martins *et al.*, 2006, que utilizaram a CTA-MCM-41 na condensação de Knoevenagel entre benzaldeído (10 mmol) e cianoacetato de etila (10 mmol), 17,9 mL de tolueno como solvente a 50°C por 6 horas, obtendo 99% de conversão. Os grupos silóxi foram detectados por RMN ^{29}Si e XPS na banda 1s do oxigênio. O surfactante utilizado neste caso para a síntese foi o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB).

Figura 8: Esquema dos grupos silóxi (Si-O⁻) presentes na superfície da sílica híbrida CTA-MCM-41.



Extraído de Arruda De Araújo (2013)

2.2.1.3. Ânions e síntese de sílicas

Sendo conhecido que a presença de ânions em soluções de micelas catiônicas alteram as propriedades destas micelas (seção 2.1.2), e que as micelas desempenham papel fundamental na síntese da MCM-41 (seção 2.2.1.1), surge a

pergunta: a presença dos ânions na mistura de síntese da MCM-41 terá algum efeito sobre as propriedades estruturais e catalíticas desta sílica?

Pouco se conhece sobre o assunto. Badiei et al. (1998) mostraram que ânions como Cl^- e Br^- podem ser retidos nas sílicas mesoporosas sintetizadas em meio básico, e a adição do sal cloreto de sódio (NaCl) na síntese diminui a quantidade de grupos silóxi, enquanto a quantidade de Cl^- retida aumenta em compensação. Eles também mostraram que a presença de ânions Cl^- , F^- e NO_3^- provocam uma diminuição da organização dos poros.

Pastore et al. (1999) também estudaram a presença dos ânions nas sílicas, porém a partir de uma síntese em meio ácido, adicionando HF , HCl , HNO_3 e ácido acético. Os autores analisaram sílicas sintetizadas com diferentes parâmetros e apresentaram na forma de tabela as estruturas formadas em cada uma das condições de síntese. Quanto aos diferentes ânions provenientes dos ácidos, concluíram que as sílicas sintetizadas com ânions que possuem maior interação com a molécula de surfactante favorecem a formação de estrutura lamelar, enquanto as sintetizadas com ânions de menor interação tendem a formar estrutura cúbica ou hexagonal.

Esta interação dos ânions com as moléculas de surfactante, especialmente com o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), pode ser encontrada na literatura. A Tabela 1, por exemplo, mostra constantes de reação de troca de alguns ânions em relação aos ânions brometo, mais comumente encontrados neste surfactante. Quanto maior o valor da constante, maior a interação do ânion em questão com o cátion CTA^+ (cátion do surfactante). Valores maiores do que 1 indicam ânions que interagem com CTA^+ ainda mais que o brometo, e vice-versa. É possível notar que ânions NO_3^- e I^- são bons candidatos a alterarem as propriedades das sílicas mesoporosas, uma vez que tem elevada interação com as micelas de surfactante.

Tabela 1: Constantes de troca dos ânions X^- com o ânion Br^- em relação ao cátion CTA^+ .

X^-	$K_{ex,Br}$
F^-	0,044
Cl^-	0,098
OAc^-	0,20
NO_3^-	1,10
I^-	5,60

Adaptado de Bartet, Gamboa e Sepúlveda, (1980)

Além disso, outros estudos mostram alterações provocadas pelos ânions na síntese sobre outras propriedades como estabilidade hidrotérmica e tempo de síntese (Leontidis, 2002). Propriedades catalíticas, no entanto, não foram estudadas sobre este ponto de vista em nenhum trabalho encontrado até então.

Aqui surge a motivação da primeira parte do trabalho: Estudar o mecanismo de ação do surfactante hexadeciltrimetilamônio na síntese do catalisador básico CTA-MCM-41, especialmente sobre a ótica das propriedades micelares quando alteradas pela presença de ânions. Os ânions causam modificações nas propriedades estruturais e catalíticas da CTA-MCM-41?

2.2.2. CTAB e zeólitas

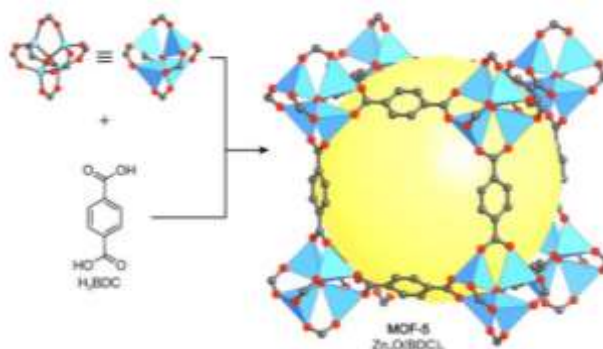
O surfactante CTAB também encontra larga aplicação na síntese de outros tipos de materiais, como as zeólitas e as redes metalorgânicas (MOFs). No caso das zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos microporosos, muitas vezes utilizadas como peneiras moleculares para adsorção e catálise, o CTAB pode ser empregado como direcionador de estrutura (Xu et al., 2014) ou agente criador de mesoporos (poros entre 2 a 50 nm) (Silva et al., 2018). Quanto às MOFs, convém que analisemos

com mais detalhes a seguir, mas antes de apresentar sua relação com o surfactante CTAB, façamos uma breve introdução das MOFs.

2.2.3. CTAB e MOFs

As redes metalorgânicas (*Metalorganic Frameworks* - MOFs) são uma classe de materiais formada por mais de 20000 estruturas conhecidas (Xie *et al.*, 2017), as quais são compostas por cátions metálicos unidos por ligantes orgânicos, formando redes cristalinas porosas. As MOFs, portanto, são atrativas em diversas aplicações porque combinam a capacidade de controle de síntese associada aos compostos orgânicos com a vasta possibilidade de variação de composição química e geometrias associada à química inorgânica (Yaghi *et al.*, 2019). A Figura 9 mostra um esquema representativo da MOF-5, uma das primeiras MOFs a serem sintetizadas com boa estabilidade térmica. Notam-se os nós da estrutura contendo cátions zinco (em azul), os quais são conectados por ligantes orgânicos, no caso, moléculas desprotonadas de ácido tereftálico. Esta MOF apresenta topologia (rede cristalina) do tipo **pcu**. Na figura, H₂BDC = ácido benzenodicarboxílico (ou ácido tereftálico), e todos os átomos de hidrogênio estão omitidos para melhor clareza.

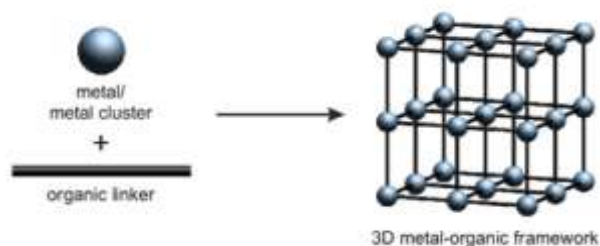
Figura 9: Esquema da MOF-5, uma das primeiras MOFs a serem sintetizadas com boa estabilidade térmica.



Cor das esferas: vermelho: oxigênio; azul: zinco; cinza: carbono; amarela: cavidade. Extraído de Yaghi et al. (2019)

Em resumo, pode-se descrever uma rede metalorgânica como a rede formada pela união de metais ou *clusters* metálicos com ligantes orgânicos, segundo princípio básico mostrado no esquema da Figura 10.

Figura 10: Esquema geral da estrutura de uma rede metalorgânica (MOF): união de metais ou clusters metálicos com ligantes orgânicos.



Extraído de Ren *et al.* (2017)

As MOFs podem ser preparadas utilizando vários métodos de síntese diferentes, como métodos mecanoquímicos (quebra mecânica de ligações químicas seguida de reações químicas, geralmente sem solvente), eletroquímicos (cátions metálicos fornecidos por dissolução anódica), aquecimento assistido por micro-ondas (baseado na interação de ondas eletromagnéticas com compostos polares presentes na mistura reacional) ou mesmo o tradicional método solvotérmico (Stock; Biswas, 2012). Este último pode exigir desde algumas horas até vários dias de reação, e também uma ampla faixa de temperaturas (temperatura ambiente até 250°C), a depender da MOF (Xie *et al.*, 2017).

O surfactante CTAB entra na síntese das MOFs no método solvotérmico e geralmente com o intuito de obtenção de mesoporos através da organização das micelas, como acontece na síntese das sílicas M41S. No entanto, em poucos casos conhecidos foram obtidos mesoporos ordenados como os destas sílicas, e nunca utilizando CTAB. Mesoporos ordenados e hierárquicos em MOFs foram obtidos apenas nos casos do trabalho de Roy *et al.* (2008) utilizando surfactantes de

cetilpiridina em MOFs derivadas do pigmento Azul Prussiano; e no caso de Li et al. (2019), que utilizaram polímeros como direcionadores de mesoporos sobre a MOF Cu-BTC.

Por outro lado, na maioria dos casos em que foram publicados trabalhos com MOFs mesoporosas, trata-se de compósitos com sílicas mesoporosas ou de MOFs puras com mesoporos interparticulares formados pela agregação de partículas pequenas, e não poros hierárquicos e organizados. É o caso de Lee et al. (2017) com a UiO-66, Yan et al. (2014) com o compósito MCM-41/HKUST-1, Wang et al. (2020) com a Cu-BTC e Wu et al. (2014) com a ZIF-8, e em todos estes casos foi utilizado o surfactante CTAB.

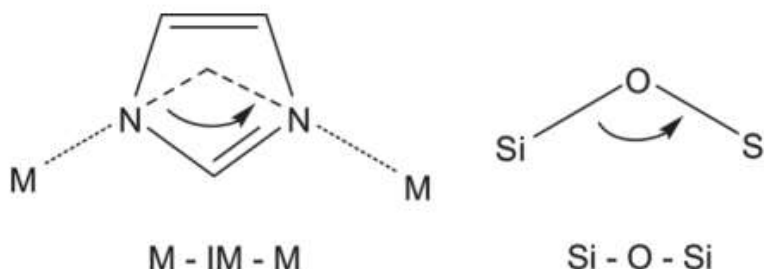
Sobre esta última MOF, a ZIF-8, convém tratar um pouco mais graças a suas importantes aplicações.

2.2.3.1. MOFs zeolíticas

As Redes Zeolíticas de Imidazolato (*Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIFs*) são uma subclasse das redes metalorgânicas e, portanto, também são constituídas de ligantes orgânicos e nós inorgânicos (metais em forma catiônica). Como o nome sugere, as ZIFs possuem duas características que as distinguem de outras MOFs: (1) seus ligantes orgânicos são ânions de compostos derivados do Imidazol; (2) suas estruturas são semelhantes às das zeólitas. Isto se deve ao fato de que os derivados de Imidazol em ligação com específicos metais de transição acomodam-se em arranjo tetraédrico, e não apenas isto, mas também com ângulo de ligação muito semelhante ao encontrado nos tetraedros das estruturas zeolíticas, isto é, cerca de 145°, como mostra a Figura 11. Segundo Yaghi *et al.* (2019, p.463), a forte interação entre os

ligantes carregados imidazolato e os íons metálicos faz com que as ZIFs sejam materiais porosos bastante robustos.

Figura 11: Esquema de comparação das ligações químicas típicas de ZIFs (à esquerda) e zeólitas (à direita), ambas com angulação de 145° .



Adaptado de Park et al. (2006).

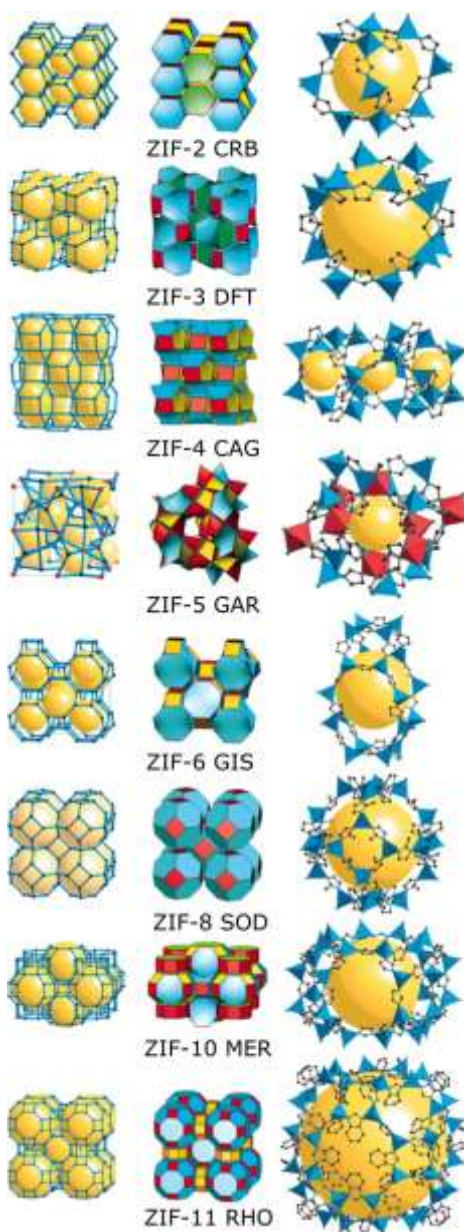
Tratando-se de MOFs com estrutura zeolítica, porém, as ZIFs não são as únicas exemplares. Quando os ligantes orgânicos não são ânions imidazolato, mas carboxilatos funcionalizados a partir de Imidazol, as estruturas recebem o nome de Z-MOFs (*Zeolite-Like Metal-Organic Frameworks*). Além disso, suas topologias são comumente escritas com letra minúscula e em negrito (por exemplo, **rho**), como pede o código da base de dados internacional *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR), e como também é feito para as MOFs em geral. Para as zeólitas e ZIFs, por sua vez, usa-se normalmente a letra maiúscula sem negrito (por exemplo, SOD), como implementada pela *International Zeolite Association (IZA)* (Yaghi et al., 2019, p.465). Não existe, no entanto, uma norma que defina qual das duas formas deve-se utilizar. Neste trabalho, será utilizada a nomenclatura proposta pela IZA.

As ZIFs começaram a ser extensamente estudadas e caracterizadas na década de 2000. Park et al. (2006) reportaram a síntese e caracterização das ZIFs de número 1 a 12, bem como suas estruturas, como mostra a Figura 12. Nesta figura, as esferas amarelas representam o maior volume de cavidade que não penetra no raio de van

der Waals dos átomos vizinhos. Os tetraedros azuis e octaedros vermelhos na terceira coluna representam os respectivos arranjos dos centros metálicos.

A Tabela 2, por sua vez, mostra alguns dados típicos de cada uma das estruturas, como composição, estrutura, densidade atômica, diâmetro, e número de vértices da maior gaiola.

Figura 12: Estrutura de algumas ZIFs (de ZIF-2 a ZIF-11).



Adaptado de Park et al. (2006).

Tabela 2: Primeiras ZIFs a serem estudadas com suas respectivas características. As abreviações dos derivados de Imidazol são: IM = Imidazolato; PhIM = benzilimidazolato; MeIM = 2-metilimidazolato.

ZIF-n	Composição	Rede*	Zeólita	Densidade catiônica (nm ⁻³)**	d (nm)***	N****
ZIF-1	Zn(IM) ₂	crb	BCT	3,64	0,694	12
ZIF-2	Zn(IM) ₂	crb	BCT	2,8	0,600	12
ZIF-3	Zn(IM) ₂	dft	DFT	2,66	0,802	16
ZIF-4	Zn(IM) ₂	cag	-	3,68	0,204	20
ZIF-5	In ₂ Zn ₃ (IM) _{1.2}	gar	-	3,80	0,303	20
ZIF-6	Zn(IM) ₂	gls	GIS	2,31	0,88	20
ZIF-7	Zn(PhIM) ₂	sod	SOD	2,5	0,431	24
ZIF-8	Zn(MeIM) ₂	sod	SOD	2,47	1,16	24
ZIF-9	Co(PhIM) ₂	sod	SOD	2,51	0,431	24
ZIF-10	Zn(IM) ₂	mer	MER	2,25	1,212	24
ZIF-11	Zn(PhIM) ₂	rho	RHO	2,01	1,464	48
ZIF-12	Co(PhIM) ₂	rho	RHO	2,01	1,464	48

* *Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) - O'Keeffe et al. (2008)*

** Quantidade de cátions metálicos por unidade de volume

*** Diâmetro da maior esfera que cabe dentro da estrutura.

**** Número de vértices da maior cavidade

Adaptado de Park et al. (2006).

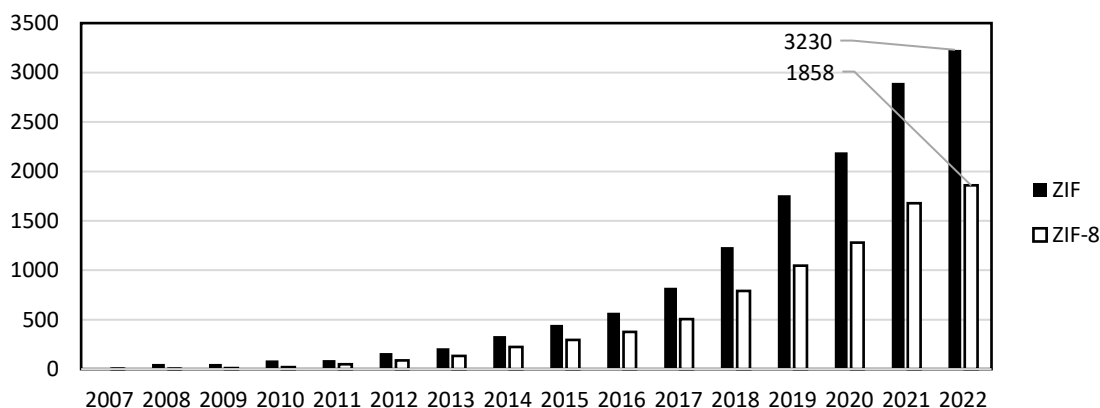
Uma lista mais completa de estruturas ZIF e suas características pode ser encontrada em Banerjee *et al.* (2008), ou em Yaghi *et al.* (2019, p.470).

2.2.3.2. A ZIF-8

Dentre o vasto grupo das redes zeolíticas de imidazolato, uma muito conhecida e utilizada é a chamada ZIF-8. De fato, ela se destaca em número de pesquisas na literatura. A Figura 13 mostra, de acordo com dados estatísticos levantados na plataforma *Web of Science*®, o número de publicações ano a ano relacionadas com as palavras-chave “ZIF” e “ZIF-8”. É possível, observar, em primeiro lugar, o crescente interesse da comunidade científica por materiais do tipo ZIF ao longo dos anos. Além disso, nota-se que a ZIF-8 possui particular interesse entre os pesquisadores,

representando durante os anos levantados mais da metade do número de trabalhos publicados sobre ZIFs.

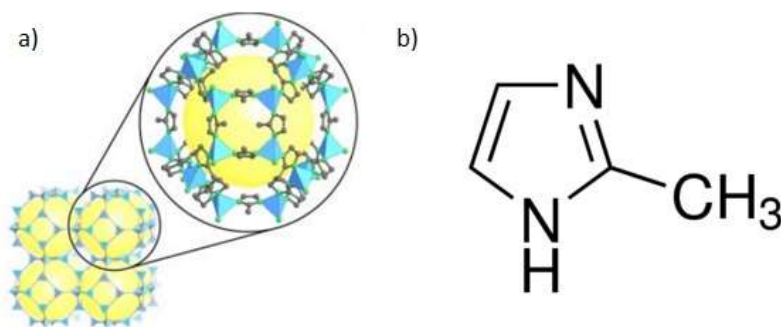
Figura 13: Número de publicações levantadas pela plataforma *Web of Science*® segundo os termos de busca "ZIF" e "ZIF-8".



Autoria própria

A ZIF-8 é uma rede composta por cátions metálicos zinco (Zn^{2+}) ligados a ânions provenientes da desprotonação do composto 2-metilimidazol (MeIMH) na proporção molar 1:2, isto é, trata-se de uma rede de composição $Zn(MeIM)_2$. Sua topologia é do tipo sodalita, ou simplesmente SOD (ver estrutura na Figura 14). Sua maior abertura de poro (anel de seis membros) é de 0,34 nm, e o diâmetro do poro (cavidade sodalita) é de 1,16 nm (Banerjee *et al.*, 2008).

Figura 14: (a) Estrutura da ZIF-8 com a cavidade sodalita em evidência. (b) Composto 2-metilimidazol.



Adaptado de Yaghi *et al.* (2019).

Diversos são os métodos de síntese da ZIF-8, entre eles: método solvotérmico (Park *et al.*, 2006), solvotérmico a temperatura ambiente (Gross *et al.*, 2012), síntese assistida por micro-ondas (Bao *et al.*, 2013), síntese sonoquímica (Cho *et al.*, 2013), síntese eletroquímica (Martinez Joaristi *et al.*, 2012), síntese mecanoquímica (Liu *et al.*, 2021), e método da microemulsão reversa (Sun *et al.*, 2016).

Apesar disso, o método ainda mais utilizado é a síntese solvotérmica à temperatura ambiente, em virtude de sua facilidade, rapidez e baixo consumo de energia (Zhang *et al.*, 2018). No entanto, este tipo de síntese não foi dominado até os primeiros anos da década de 2010, quando passou a ser largamente utilizada, como mostra levantamento do anexo 1. Até então, a síntese da ZIF-8 demandava temperaturas elevadas e longos tempos de reação. O levantamento do anexo apresenta uma coletânea de trabalhos com esse tipo de síntese, na qual pode-se observar e comparar suas principais características.

De maneira geral, a síntese consiste na mistura de duas soluções, uma contendo uma fonte de íons Zn^{2+} , e outra contendo o composto 2-metilimidazol. A mistura é mantida em agitação por determinado tempo, no qual ocorre a formação das partículas que depois são separadas do meio reacional, lavadas, secas, e por vezes passam por uma etapa de tratamento (principalmente tratamento térmico sob vácuo), para remoção de moléculas adsorvidas nos poros.

Considera-se a ZIF-8 uma das Redes Zeolíticas de Imidazolato de maior interesse graças a sua alta estabilidade química, térmica e mecânica.

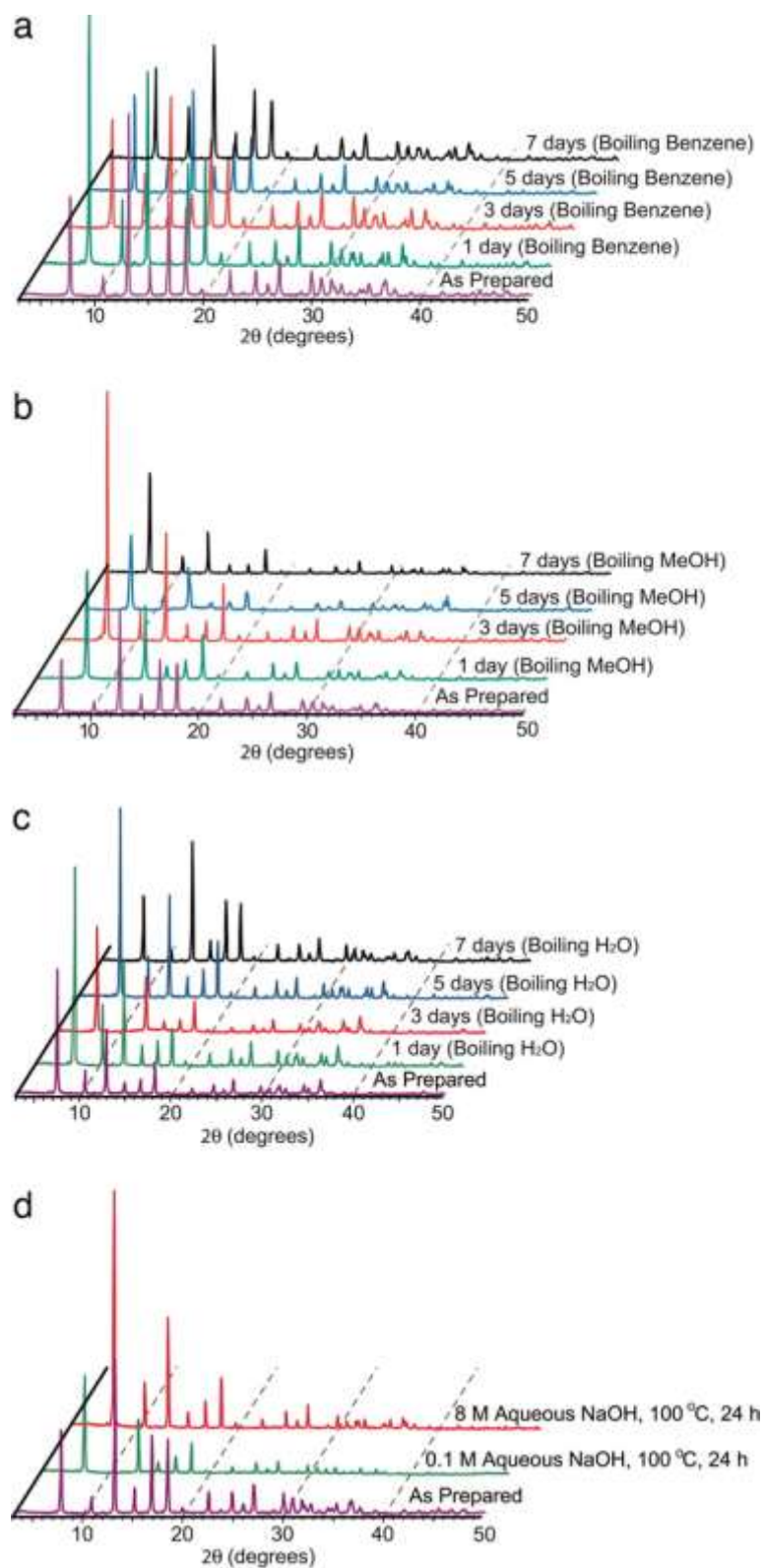
Park *et al.* (2006) testaram a estabilidade química da ZIF através de diferentes experimentos, submetendo-a a refluxo de cinco diferentes meios líquidos, todos em ebulição: benzeno durante 7 dias, metanol durante 7 dias, água durante 7 dias, e soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e 8 mol/L, ambas durante 1 dia. Os autores

observaram que a estrutura da ZIF-8 se manteve mesmo após estes intensos tratamentos termoquímicos, como mostra a Figura 15, e concluíram que este material possui estabilidade a solventes polares, apolares e meios alcalinos.

Tran *et al.* (2011), Butova *et al.* (2017), e Wu *et al.* (2019), além disso, reportaram para a ZIF-8 alta estabilidade térmica, mostrando por Termogravimetria em atmosfera oxidante que a estrutura é estável até cerca de 400°C, como mostra a Figura 16. Nesta figura, as duas quedas acentuadas de massa em torno de 400°C e 550°C correspondem à decomposição da estrutura da ZIF-8, enquanto a atenuada perda de massa antes disso refere-se à dessorção de água presente sobre superfície das partículas. A estabilidade térmica da ZIF-8 é maior do que de outras ZIFs, como a ZIF-67, que possui mesma estrutura SOD, mas se decompõe em torno de 300°C (Wu *et al.*, 2019), e também maior que de algumas MOFs importantes como a MOF-5, que se decompõe em torno de 200°C (Panella; Hirscher, 2005).

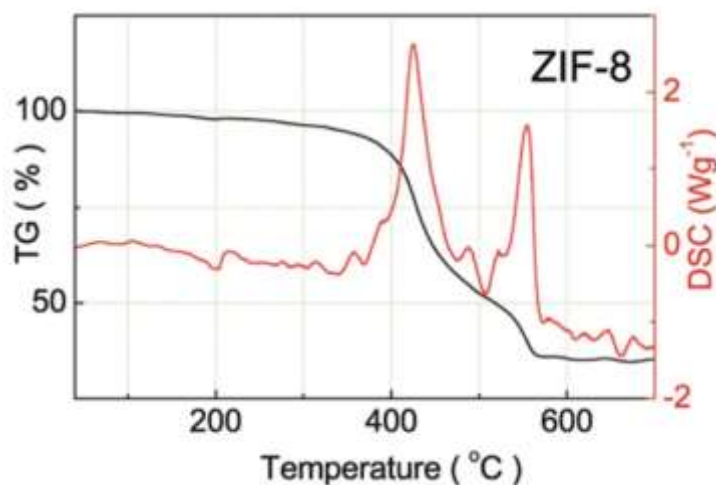
Quanto à estabilidade mecânica, Tan *et al.* (2010) mostram que a ZIF-8 possui módulo elástico em torno de 3 GPa, a depender se encontra-se tal como sintetizada ou submetida a vácuo para extração de moléculas de solvente em etapa de tratamento pós-síntese; bem como dureza em torno de 0,5 GPa. O módulo elástico provém da relação entre tensão e deformação às quais o material é submetido, enquanto a dureza está relacionada com a capacidade de penetração de um sólido em outro. Segundo os autores, a resistência mecânica da ZIF-8 é semelhante à de outras ZIFs, mas superior à de outras MOFs, como a MOF-5.

Figura 15: Teste de estabilidade química da ZIF-8. Difratogramas de raios-x obtidos para os materiais após tratamentos em diferentes líquidos: (a) benzeno, (b) metanol, (c) água e (d) soluções aquosas de NaOH a 0,1 mol/L e 8 mol/L, todas em ebulição.



Fonte: Park et al. (2006)

Figura 16: Curva típica de Termogravimetria em atmosfera oxidante da ZIF-8.



Fonte: Wu *et al.* (2019)

Todas estas propriedades provocam interesse no uso da ZIF-8 em diversas aplicações. De fato, este material já foi estudado para aplicações como adsorção e purificação de gases (Danaci *et al.*, 2015), produção de sensores (Zheng *et al.*, 2017), purificação de água (Duan *et al.*, 2015), catálise.

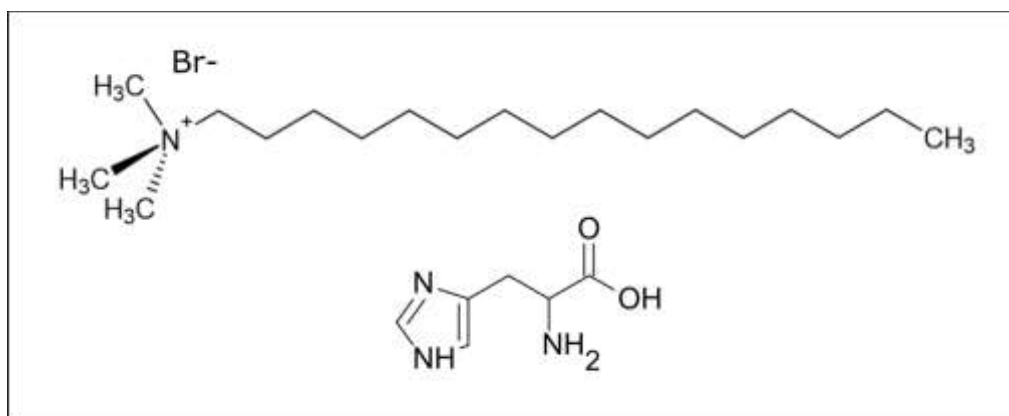
2.2.4. ZIF-8 e CTAB: material hierárquico?

Como já citado, o CTAB vem sendo utilizado em MOFs na tentativa da obtenção de mesoporos, o que não é diferente para o caso das ZIFs. Alguns métodos para alcançar este objetivo já são bastante estudados em zeólitas, e recentemente alguns pesquisadores tentaram transpô-los para as ZIFs, inspirados na semelhança estrutural entre estes dois grupos de material. Estes métodos podem estar na própria síntese, ou serem pós-síntese.

Entre os métodos de síntese, pode-se citar o utilizado por Wu *et al.* (2014). Os autores sintetizaram a ZIF-8 na presença do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) juntamente com um estabilizante: o aminoácido L-Histidina, cujas estruturas químicas podem ser vistas na Figura 17. Utilizando apenas

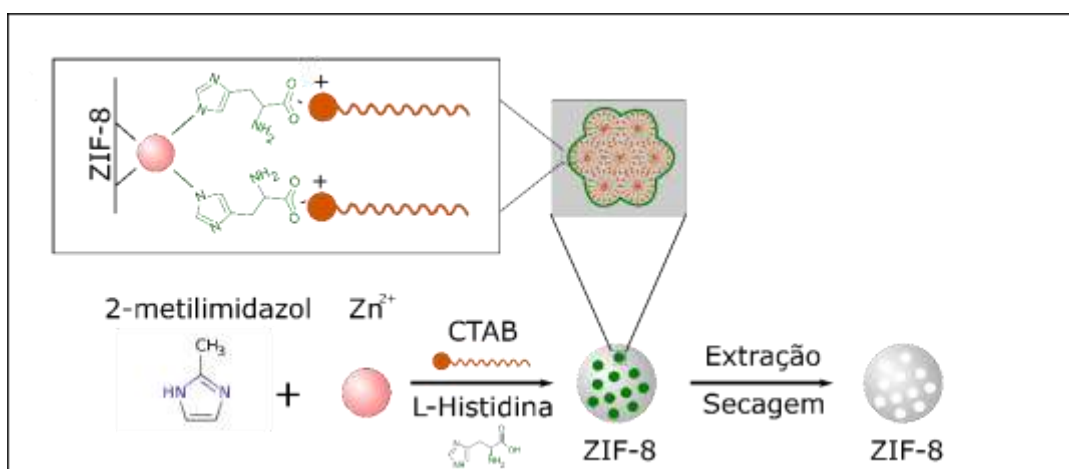
o surfactante ou apenas o aminoácido separadamente, forma-se ZIF-8 sem mesoporos, mas combinando ambos, os mesoporos supostamente são formados. Segundo os autores, o surfactante formaria micelas em solução aquosa, que seriam estabilizadas pelo aminoácido uma vez que estes se ligariam tanto às micelas quanto à estrutura da ZIF simultaneamente (Figura 18). Os grupos amina ligariam-se aos cátions Zn^{2+} , e os grupos ácido desprotonados ligariam-se aos cátions micelares. Estes grupos orgânicos seriam posteriormente removidos por extração com solvente.

Figura 17: Fórmula do Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) acima, e da L-Histidina abaixo.



Autoria própria

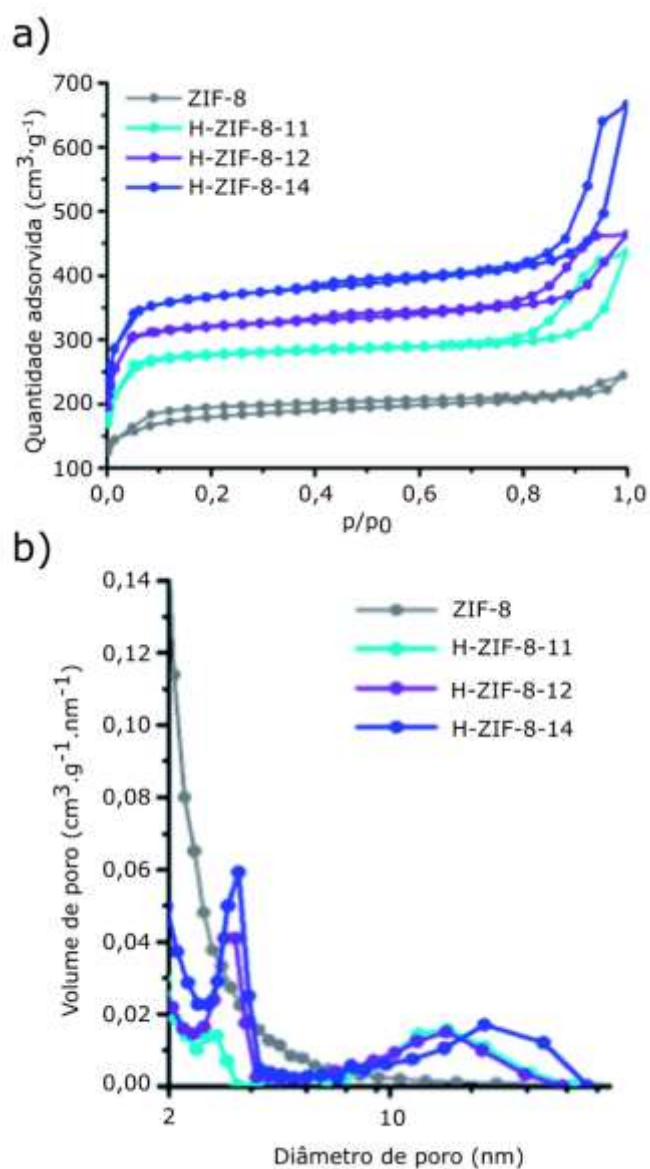
Figura 18: Modelo proposto para a formação dos mesoporos na ZIF-8.



Adaptado de Wu *et al.* (2014)

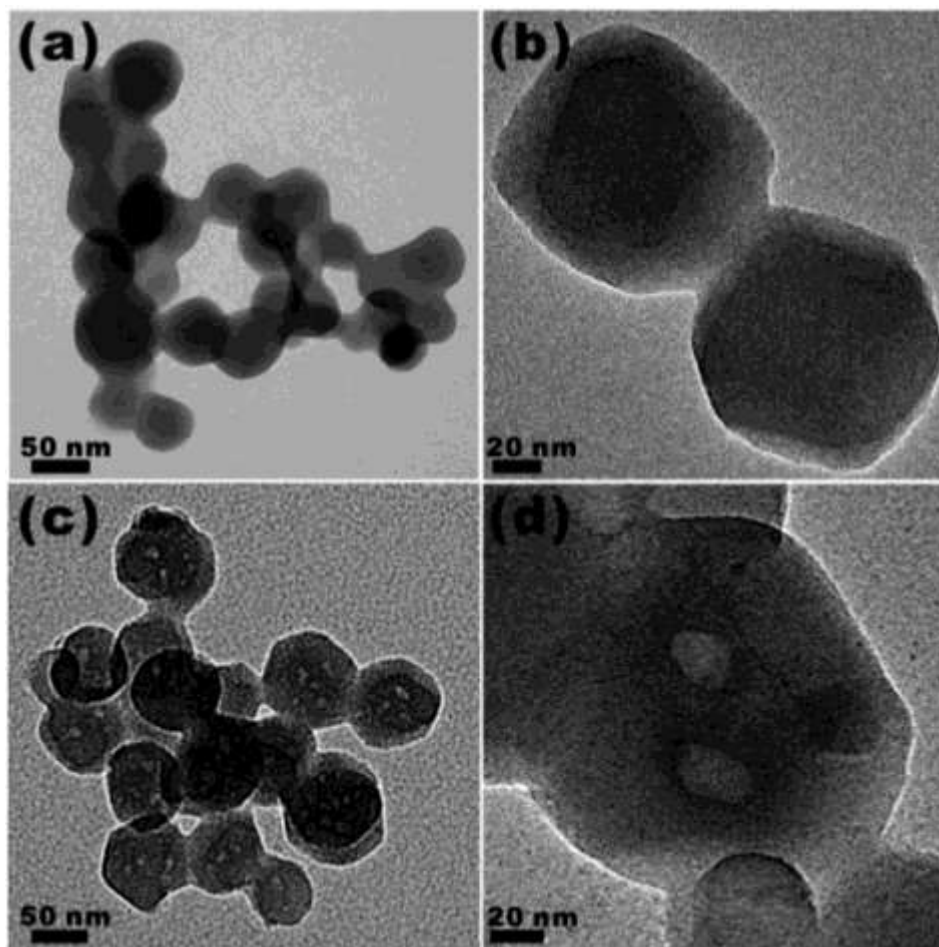
Foi relatada a obtenção de mesoporos com um volume de $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro médio de cerca de 20 nm , que foram visualizados em Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), como mostram a Figura 19 e a Figura 20. Nessas figuras, a amostra “ZIF-8” é um material convencional, enquanto as amostras “H-ZIF-8-xy” são as sintetizadas com a intenção de obter mesoporos, em que xy representa a proporção molar CTAB-histidina empregada na síntese.

Figura 19: (a) Isotermas obtidas por Wu et al. (2014); (b) respectivas distribuições de tamanho de poro estimadas pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



Reproduzido de Wu et al. (2014) com a permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Figura 20: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. (a) e (b) ZIF-8 convencional; (c) e (d) ZIF-8 sintetizada com razão molar CTAB-Histidina de 1:4.



Reproduzido de Wu *et al.* (2014) com a permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Esses resultados, embora animadores, são questionáveis. Observando as isotermas de fisissorção, nota-se adsorção de um volume considerável de nitrogênio a pressões relativas próximas de 1, o que é típico de condensação de nitrogênio nos espaços entre as partículas (mesoporos interparticulares), que ocorre frequentemente quando se tem partículas nanométricas. Ou seja, pode ser que não haja de fato mesoporos intraparticulares, o que caracterizaria um material hierárquico. Embora os autores tenham mostrado imagens de microscopia com supostos mesoporos, não há garantia de que de fato o sejam, pois as diferenças de contraste em MET não necessariamente indicam poros, e podem ser regiões com fases cristalinas diferentes,

o que é possível, já que o material sintetizado por eles contém também uma fase de óxido de zinco (ZnO). Além disso, ainda que os poros estejam realmente presentes nas partículas mostradas na micrografia, uma única imagem de MET não é representativa, e ainda há que se questionar o tamanho dos poros, que não são típicos de poros formados por CTAB (na MCM-41, por exemplo, formam poros na faixa de 2 a 5 nm, enquanto nestas ZIFs eles são de cerca de 20 nm). Até onde se sabe, este método de síntese de ZIF-8 com mesoporos já foi reproduzido por outros autores como Adnan *et al.* (2018), Duan *et al.* (2017), Guo *et al.* (2021) e Hu *et al.* (2019), todos com resultados muito semelhantes. Curiosamente, Hu *et al.* (2019) mostram uma série de micrografias com os supostos mesoporos hierárquicos, mas novamente, com tamanhos muito distantes do que se esperaria do CTAB, e muito semelhantes aos bolsões de líquido intraparticulares que aparecem frequentemente na síntese de materiais zeolíticos (Valtchev; Bozhilov, 2004), os mesmos que podem ser vistos na Figura 20. Portanto, embora todos estes autores afirmem que sintetizaram ZIF-8 com mesoporos hierárquicos, isto permanece duvidoso, e é mais provável que sejam simplesmente partículas pequenas agregadas entre si, e com espaços entre elas, o que se manifesta na isoterma de N₂ como adsorção pronunciada a altas pressões relativas.

Ainda assim, a síntese de ZIF-8 com CTAB pode ser interessante para catálise, pois se realmente formam-se partículas pequenas, isto é benéfico do ponto de vista da acessibilidade aos sítios catalíticos. Uma vez que a abertura de poro da ZIF-8 é tida como apenas 0,34 nm, isto pode criar dificuldades de difusão e acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos, ao passo que partículas pequenas facilitam esta difusão, e não apenas isto, tendem a apresentar área externa específica mais elevada.

Ora, dois materiais de interesse, ambos provenientes de síntese com surfactante CTAB, foram apresentados: CTA-MCM-41 e ZIF-8. Ambos possuem também propriedades básicas importantes, como se verá a seguir.

2.3. CTA-MCM-41 e ZIF-8 na catálise básica

2.3.1. CTA-MCM-41: sítios, atividade e estabilidade

A basicidade da CTA-MCM-41 é proveniente dos seus sítios silóxi (Figura 8), como já explicado na seção 2.2.1.2. Desde que este catalisador começou a ser utilizado, muito se avançou em seu estudo. Para exemplificar, Fabiano et al. (2010) testaram a força dos sítios silóxi por calorimetria da adsorção de CO₂ e observaram que estes sítios têm uma energia de adsorção intermediária entre a fisissorção e a quimissorção, o que lhes garante boa atividade catalítica, já que são sítios moderadamente fortes, mas não tão fortes que fiquem envenenados pela quimissorção de CO₂ atmosférico. De fato, a CTA-MCM-41 apresentou boa atividade básica: 65% de conversão na transesterificação de óleo de colza com etanol a 79°C, 2,5% m/m de catalisador, razão molar álcool/óleo de 18, após 5h de reação.

Uma limitação da CTA-MCM-41 é sua baixa estabilidade para reuso. Após 5 usos do catalisador na transesterificação de acetato de etila com metanol a 50°C e 4% m/m cat., a conversão cai mais de 60% em relação ao primeiro uso, segundo Araújo et al. (2013), o que se deve à lixiviação dos cátions CTA⁺ e envenenamento dos sítios silóxi em meio aquoso. Para diminuir este problema, esses mesmos autores testaram uma intervenção na síntese por meio do encapsulamento de polímeros nas micelas, o que reduziu a perda de atividade após 5 usos em 60%. Silva et al. (2017) e Eid et al. (2022) tentaram soluções semelhantes para o problema, mas no lugar de

encapsular polímeros nas micelas, fizeram as próprias micelas com surfactante polimerizável: o brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr), polimerizável na cabeça; e o brometo de 1-cetil-3-vinilimidazol (CVImBr), polimerizável na cauda. Em ambos os casos, houve sucesso em manter a estabilidade para reuso na reação de transesterificação, porém às custas de uma perda de atividade em relação ao surfactante convencional CTAB.

A maneira como os sítios silóxi agem no mecanismo de reações como condensação de Knoevenagel e transesterificação já é bem estabelecido na literatura e não será abordado aqui, mas pode ser consultado, por exemplo, em Martins et al. (2006) e De Araújo; Cardoso (2016). Resta agora explicar melhor a atividade da ZIF-8, cujo conhecimento é mais recente, o que será feito a seguir.

2.3.2. ZIF-8: sítios, atividade e estabilidade

Na catálise, a ZIF-8 já foi empregada em algumas reações químicas como a cicloadição de CO₂ em epóxidos, acilação de Friedel-Crafts, transesterificação de óleo vegetal, esterificação de glicerol e ácido oleico, hidrogenação, redução, oxidação, aminocarbonilação, entre outras (Bhattacharjee *et al.*, 2014). Em muitos destes casos, trata-se da ZIF-8 funcionalizada, mas este material possui por si só sítios básicos, podendo catalisar reações como transesterificação e condensação de Knoevenagel sem necessidade de funcionalização, a não ser para eventual melhoria da atividade. É o que mostra trabalhos como o de Lee *et al.* (2021), que conseguiram para a ZIF-8 sem qualquer tratamento quantidades de sítios ácidos e básicos iguais a 0,10 mmol/g e 0,13 mmol/g, respectivamente.

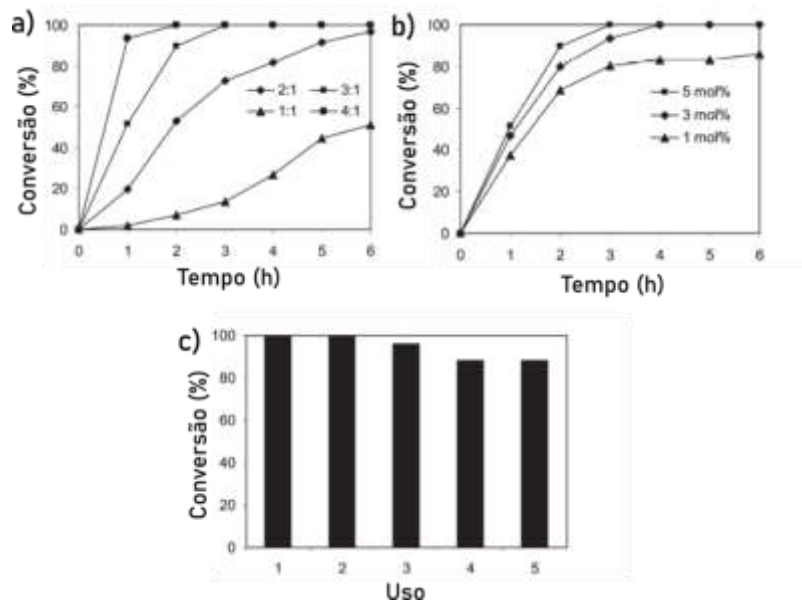
Chizallet *et al.* (2010) aplicaram a ZIF-8 na reação de transesterificação de óleo de colza, sob as seguintes condições: temperatura de 200°C, 1% m/m de catalisador,

com razão álcool-óleo igual a 27,5. Diversos álcoois foram testados como reagentes. Para a melhor condição, que foi utilizando metanol, os autores obtiveram conversão de 90% já em 2h de reação. Também obtiveram conversões semelhantes para etanol com 6h, mostrando que a ZIF-8 possui boa atividade para esta reação.

Tran *et al.* (2011), por sua vez, testaram a ZIF-8 na condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrila, à temperatura ambiente e utilizando tolueno como solvente. Os autores variaram a razão de reagentes malononitrila-benzaldeído entre 2:1 a 4:1, e o teor de catalisador de 1 a 5% m/m em relação ao benzaldeído. As melhores condições foram razão 4:1 e 5% de catalisador, chegando à conversão de praticamente 100% em apenas 1h. Mas mesmo em condições mais brandas, é possível obter também conversão total dentro de 6h de reação (Figura 21), mostrando que a ZIF-8 tem boa atividade para a condensação de Knoevenagel. Não apenas boa atividade, mas possui também estabilidade. Testes de reuso feitos a temperatura ambiente e 3% de catalisador revelaram, para um período de 6h de reação, que a conversão sofre uma queda de apenas 20% após 5 usos (Figura 21).

Amarante *et al.* (2017) avaliaram a condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoacetato de etila a 40°C, 3% m/m de catalisador ZIF-8 (em relação a massa de benzaldeído), utilizando etanol como solvente, e obtiveram uma conversão de 40% em 1h. Nas mesmas condições, Franke *et al.* (2021) chegaram a relatar uma conversão de 75% em 1h para a ZIF-8, com a diferença de que a quantidade de catalisador era ligeiramente maior: 3% m/m em relação à mistura benzaldeído-cianoacetato. Relataram, ainda, uma boa estabilidade catalítica: a conversão se manteve em 75% mesmo após 5 usos do catalisador. Isso não acontece, por exemplo, com a CTA-MCM-41, como já demonstrado.

Figura 21: Desempenho da ZIF-8 na catálise da condensação de Knoevenagel com benzaldeído e malononitrila. Conversão de benzaldeído com (a) diferentes razões molares malononitrila-benzaldeído; (b) diferentes teores de catalisador; (c) 5 usos em teste de estabilidade.



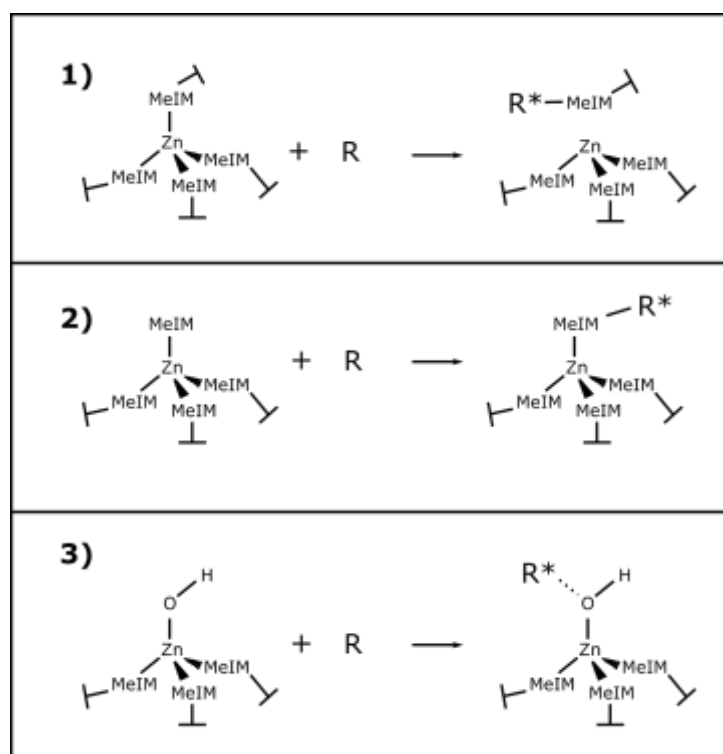
Adaptado de Tran et al. (2011)

Sobre os sítios catalíticos básicos da ZIF-8, segundo os resultados de Chizallet *et al.* (2010), podem-se resumir 3 opções:

- 1) Uma das ligações metal-MeIM se desfaz temporariamente, permitindo a formação de MeIM insaturado, que pode agir como uma base de Lewis.
- 2) Na superfície externa da ZIF-8 ou nos defeitos estruturais estão localizados os sítios básicos, devido aos já esperados MeIM insaturados, isto é, MeIM não ligados a dois cátions Zn^{2+} .
- 3) Grupos OH na superfície externa da ZIF-8 ou nos defeitos estruturais.

Um esquema destes possíveis sítios pode ser visto na Figura 22, na qual MeIM é o grupo 2-metilimidazol presente na estrutura da ZIF-8, R é um reagente de caráter ácido qualquer e R^* é o reagente adsorvido sobre o sítio básico.

Figura 22: Esquema dos possíveis sítios básicos da ZIF-8.

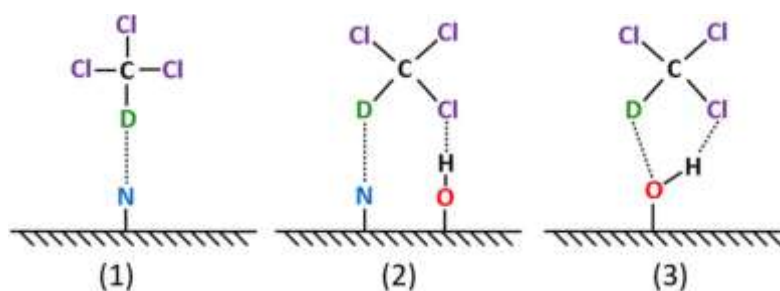


Autoria própria

Buscando entender a atividade catalítica básica da ZIF-8 na reação de transesterificação, os autores estudaram a adsorção de monóxido de carbono (CO) sobre este catalisador através de espectroscopia no infravermelho juntamente com cálculos baseados na Teoria Funcional da Densidade (DFT), assumindo que o CO e os reagentes em questão, por ambos possuírem caráter ácido, adsorvem em sítios similares. Eles concluíram que os sítios que têm um impacto significativo na adsorção de CO são aqueles que estão na superfície externa da ZIF-8, e não os que estão no interior das partículas, o que fortalece as opções 2 e 3 em detrimento da 1. Apesar desses resultados, os autores não excluem a possibilidade de sítios no interior dos poros da ZIF-8 que confirmam atividade básica, especialmente para reagentes pequenos que consigam difundir-se em seu interior.

Franke *et al.* (2021), estudando os sítios básicos da ZIF-8 através de adsorção de clorofórmio deuterado (CDCl_3) em análises de infravermelho, observaram três picos em 2230, 2244 e 2257 cm^{-1} referentes à interação desta molécula sonda com a ZIF-8. Baseando-se em resultados de adsorção de CDCl_3 em materiais similares, os autores propuseram a atribuição destes picos às ligações químicas mostradas na Figura 23, que corroboram a presença de sítios básicos de átomos de nitrogênio insaturados e grupos OH, como proposto por Chizallet *et al.* (2010)

Figura 23: Formas de interação da molécula de clorofórmio deuterado (CDCl_3) com a superfície da ZIF-8.



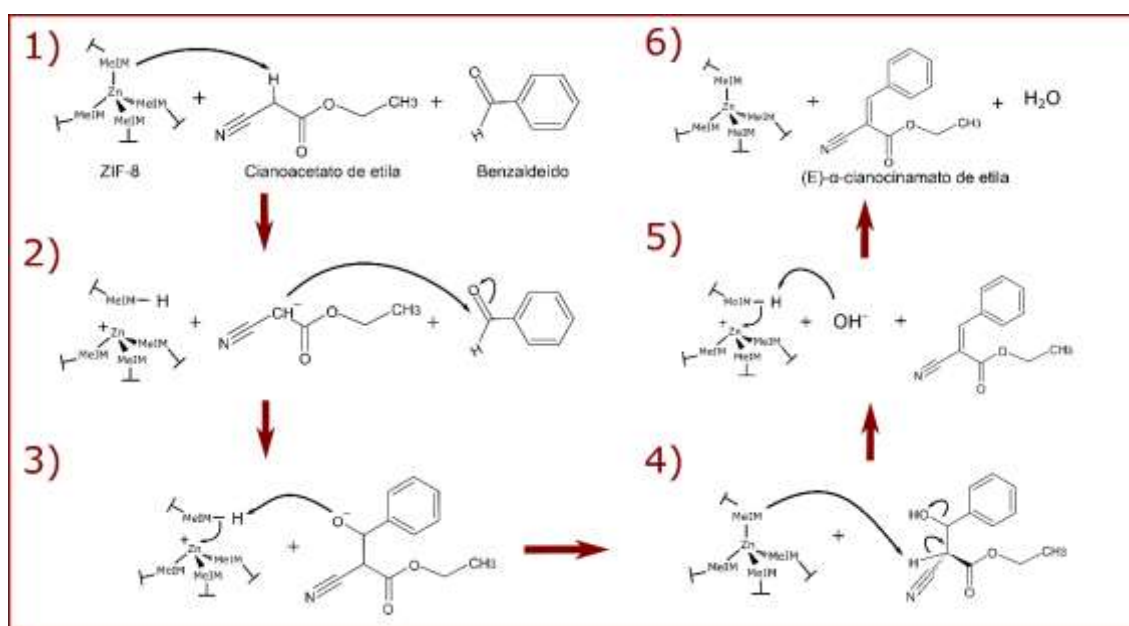
Fonte: Franke *et al.* (2021)

A maneira como estes possíveis sítios da ZIF-8 agem na condensação de Knoevenagel ainda é pouco conhecida. O próprio mecanismo reacional envolvendo a ZIF-8 foi pouco estudado, e poucos autores se aventuraram na proposição de tais mecanismos. Entre eles, tem-se os trabalhos de Anh Tran *et al.* (2022) e Lee *et al.* (2021). Outras propostas de mecanismo podem ser encontradas para outros catalisadores, como acontece com as sílicas no trabalho de Hruby; Shanks (2009). A Figura 24 apresenta o que há de comum nos mecanismos propostos e traz uma tentativa de aplicação a um dos possíveis sítios básicos da ZIF-8, o sítio de tipo 1 da Figura 22. Para os outros tipos, todos de caráter básico, o mecanismo seria similar. Algumas diferenças que podem ser encontradas na literatura:

- Na etapa 4, o oxigênio carregado, em vez de interagir com o hidrogênio adsorvido no catalisador e previamente retirado do cianoacetato de etila, poderia interagir com um hidrogênio das hidroxilas do próprio catalisador, ou com o hidrogênio de um solvente prótico, quando for o caso; ou seja, haveria uma interação de sítios ácidos e básicos (Hruby; Shanks, 2009).
- O sítio básico no início da reação poderia primeiramente interagir com o benzaldeído, formando um grupo imina, que posteriormente interagiria com o hidrogênio do cianoacetato de etila, como mostrado na etapa 1. Este mecanismo não é o mais comum em catálise heterogênea, mas já foi proposto para um caso particular de aminas primárias ancoradas em sílicas (Laspéras et al., 1997).

É importante destacar que o produto principal desta reação possui isomeria geométrica, mas somente o composto de isomeria “E”, ou seja, o (E)- α -cianocinamato de etila, é obtido (Yue et al., 2008).

Figura 24: Possível mecanismo da condensação de Knoevenagel entre cianoacetato de etila e benzaldeído na presença de ZIF-8.

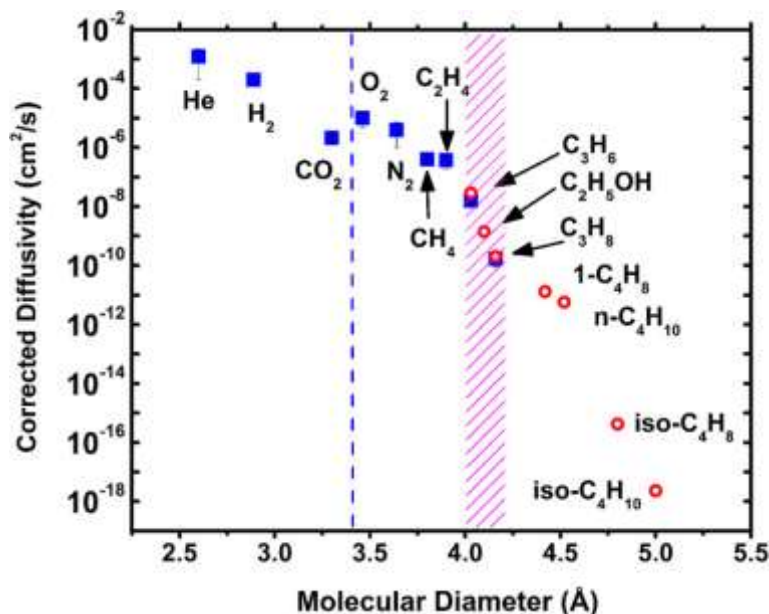


Autoria própria

Os reagentes da condensação de Knoevenagel conseguem se difundir nos poros da ZIF-8? Não foram encontrados estudos experimentais a este respeito. No entanto, sabe-se que a ZIF-8, assim como outras MOFs, possuem propriedades de peneiramento molecular pouco usuais. Conforme pode-se verificar na Figura 25 de Zhang *et al.* (2012), apesar da abertura de poro determinada por medidas de cristalografia ser de 0,34 nm (linha tracejada azul), moléculas de diâmetro cinético ainda maior conseguem difundir-se em seu interior, como O₂, N₂, metano e eteno, com difusividades semelhantes às das moléculas menores. Somente para moléculas maiores do que 0,40 nm (área hachurada em vermelho), observa-se uma perda significativa na capacidade de difusão. Assim, os autores propõem que a abertura de poro efetiva seja de 0,40 nm. Isso se deve à capacidade de rotação das moléculas de metilimidazol, que permitem uma abertura de poro maior do que aquela observada na conformação mais estável (Hobday *et al.*, 2018). Ainda assim, o reagente benzaldeído da condensação de Knoevenagel, que deve ter um diâmetro cinético maior ou igual a 0,58 nm, que é o diâmetro da molécula de benzeno (Li *et al.*, 2009), teoricamente não conseguiria adentrar nos poros da ZIF-8.

Isso significa que, ainda que haja sítios básicos no interior das partículas, provavelmente a reação de condensação de Knoevenagel acontece em sua superfície externa, embora não haja resultados experimentais que o comprovem.

Figura 25: Difusividade de moléculas na ZIF-8 em função de seu diâmetro molecular.



Fonte: Zhang *et al.* (2012)

2.4. A atuação do surfactante CTAB

Uma vez conhecidos estes dois materiais (CTA-MCM-41 e ZIF-8) em que o surfactante CTAB pode desempenhar um importante papel na síntese, ambos possuindo também propriedades básicas importantes, surgem então algumas questões: como atua as micelas de CTAB na síntese de ambos? Como as interações de suas micelas com fatores externos – ânions e compostos orgânicos – afetam suas propriedades estruturais e catalíticas?

No caso da CTA-MCM-41, o mecanismo de atuação das micelas de CTAB na síntese já é razoavelmente conhecido. No entanto, pouco se sabe sobre as alterações estruturais que os ânions podem causar quando em contato com as micelas catiônicas

¹ Na figura: quadrados azuis: difusividade estimada a partir do método *mixed matrix membrane permeation*; círculos vermelhos: difusividade estimada a partir do método *kinetic uptake rate*; linha azul: tamanho de poro estimado por medidas de difração de raios x; região magenta: faixa de diâmetro de poro efetivo da ZIF-8.

do surfactante. Por sua vez, no caso da ZIF-8, há mecanismos propostos para a atuação do CTAB como formador de mesoporos, principalmente quando suas micelas interagem com o aminoácido L-Histidina. Mas como já foi apresentado anteriormente, tal proposição permanece questionável.

Por fim, os ânions são capazes de aumentar a quantidade de sítios catalíticos no caso da CTA-MCM-41? O composto orgânico histidina, em interação com o CTAB, é capaz de formar mesoporos na ZIF-8, como sugere a literatura? E ainda, qual dos dois catalisadores apresenta melhor atividade e estabilidade em catálise básica?

A síntese de catalisadores básicos na presença de CTAB permanece aberta para muitas questões, e algumas delas serão tratadas neste trabalho.

3. OBJETIVOS

3.1 Gerais

Estudar o efeito da presença do surfactante hexadeciltrimetilamônio na síntese dos catalisadores básicos CTA-MCM-41 e ZIF-8.

3.2 Específicos

- Verificar como as alterações nas micelas de CTA⁺ interferem nas propriedades estruturais e catalíticas da CTA-MCM-41, por meio da adição de ânions na síntese.
- Sintetizar ZIF-8 com diferentes teores de CTAB e aminoácido L-histidina, verificar a formação de mesoporos e/ou alterações no tamanho de partícula, e entender a ação do surfactante e do aminoácido neste processo.
- Comparar atividade e estabilidade catalítica das amostras de CTA-MCM-41 e ZIF-8 em uma reação modelo básica (alcalina).

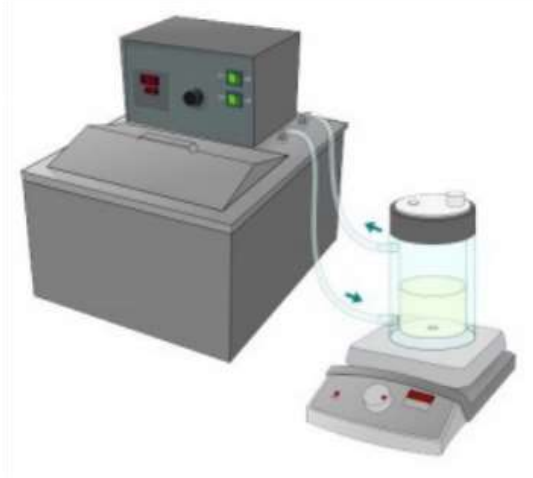
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos catalisadores

4.1.1. CTA-MCM-41

A síntese da CTA-MCM-41 foi realizada segundo o método de Arruda De Araújo (2013), com pequenas modificações. Primeiramente, foi preparado um sistema contendo um reator de vidro encamisado de 300 mL acoplado a um equipamento de banho termostático para controle da temperatura, a qual foi mantida em 40°C. Este sistema pode ser visto na Figura 26. No reator, foram adicionados água deionizada, cloreto ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB ou CTAC) e amônia, e a mistura foi mantida em agitação até que se tornasse límpida. Depois, foram adicionados em cada síntese separadamente um sal que contém um ânion de interesse para o estudo, a saber: cloreto de sódio (NaCl), iodeto de sódio (NaI) e nitrato de sódio (NaNO₃), a fim de verificar a influência destes ânions nas propriedades estruturais e catalíticas dos sólidos formados.

Figura 26: Esquema do sistema utilizado para a síntese do catalisador.



Extraído de Barbosa (2014)

Após isso, foi gotejada a fonte de sílica Ortossilicato de Tetraetila (TEOS), e o sistema foi mantido sob agitação à temperatura de 40 °C durante a precipitação do sólido branco durante 2h. Depois, o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada até pH 8, e seco em estufa a 60°C. Após seco, o sólido foi moído em almofariz e pistilo. A mistura reacional de síntese foi preparada de tal forma que sua massa total fosse de 100 g ou 200 g, as massas utilizadas podem ser verificadas no Anexo 1, e as proporções molares de cada reagente foram como segue:



CTAX = CTAB ou CTAC, isto é, cloreto ou brometo de cetiltrimetilamônio

Y: proporção de sal adicionado = 0; 0,4; 0,8; 1,2 ou 1,6

W: ânion do sal adicionado = Cl, Br, I ou NO₃.

Os catalisadores foram utilizados tais como sintetizados, isto é, não houve nenhuma etapa posterior de remoção das espécies orgânicas por calcinação ou extração com solvente. A nomenclatura adotada para as sílicas sintetizadas segue o seguinte padrão:

$$S - X - \frac{Y}{0,4} W$$

Onde S significa “sílica”, e X, Y e W possuem os significados já citados. Por exemplo: S-Br-2NO₃ representa uma sílica sintetizada com brometo de cetiltrimetilamônio, e com uma razão molar NaNO₃-CTAB igual a 2 (Y=0,8).

4.1.2. ZIF-8

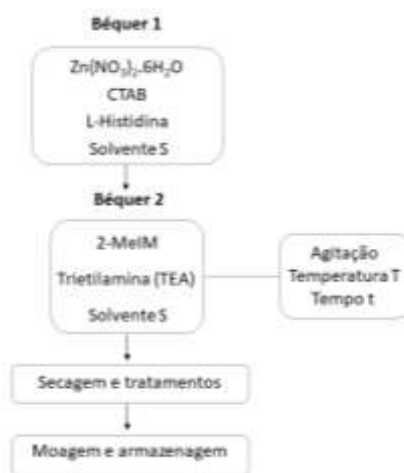
As sínteses foram realizadas por dois métodos diferentes: o proposto por Wu *et al.* (2014), cuja síntese leva CTAB; e o utilizado por Cho *et al.* (2018) para ser um material de referência para comparação. Este método foi escolhido para obtenção de um material de referência porque, em testes preliminares, gerou ZIF-8 com alta

crystalinidade e apresentou o mesmo perfil de Termogravimetria já conhecido na literatura. No entanto, também foi produzida ZIF-8 sem CTAB pelo método de Wu *et al.* (2014) para comparação.

Os dois métodos seguiram uma sequência em comum, como mostra a Figura 27, com algumas particularidades que estão destacadas na Tabela 3, que também indica quais reagentes estão presentes em cada um. As sínteses foram planejadas para consumir 2,000 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, e as massas utilizadas podem ser verificadas no Anexo 2: Tabelas e planilhas de síntese.

Misturou-se em um béquer (Béquer 1) nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), L-Histidina (L-His) e um solvente S. Em um segundo béquer (Béquer 2), adicionou-se 2-metilimidazol (2-MeIM), trietilamina (TEA) e o mesmo solvente S. Vale ressaltar que CTAB, L-His e TEA não estão presentes no método de Cho *et al.* (2018), como mostra a Tabela 3. Os béqueres foram, então, misturados em um reator encamisado que manteve a temperatura controlada em 30°C (Figura 26, o mesmo sistema utilizado na síntese da CTA-MCM-41). Manteve-se a mistura em agitação magnética vigorosa por um tempo t determinado em cada método (Tabela 3).

Figura 27: Esquema geral das sínteses de ZIF-8 utilizadas neste trabalho.



Autoria própria

Tabela 3: Métodos de síntese utilizados neste trabalho:

Método	Proporções molares						
	Béquer 1				Béquer 2		
	Zn(NO ₃) ₂	CTAB	L-His	Solvente S	MeIMH	TEA	Solvente S
Wu	1	0 – 2,24	0 - 2,24	1118	8	8	1118
Cho	1	0	0	250	8	0	250

Autoria própria

Continuação da Tabela 3.

Método	Solvente S	Temperatura T (°C)	Tempo t (h)	Secagem e tratamento
Wu	Água	30	12	- Lavagem com água até pH 8. - Extração com metanol. - Secagem a 100°C e 160 mmHg por 12h.
Cho	Metanol	30	2	- Lavagem com metanol 3x. - Secagem a 70°C por 12h. - Secagem a 100°C e 160 mmHg por 12h.

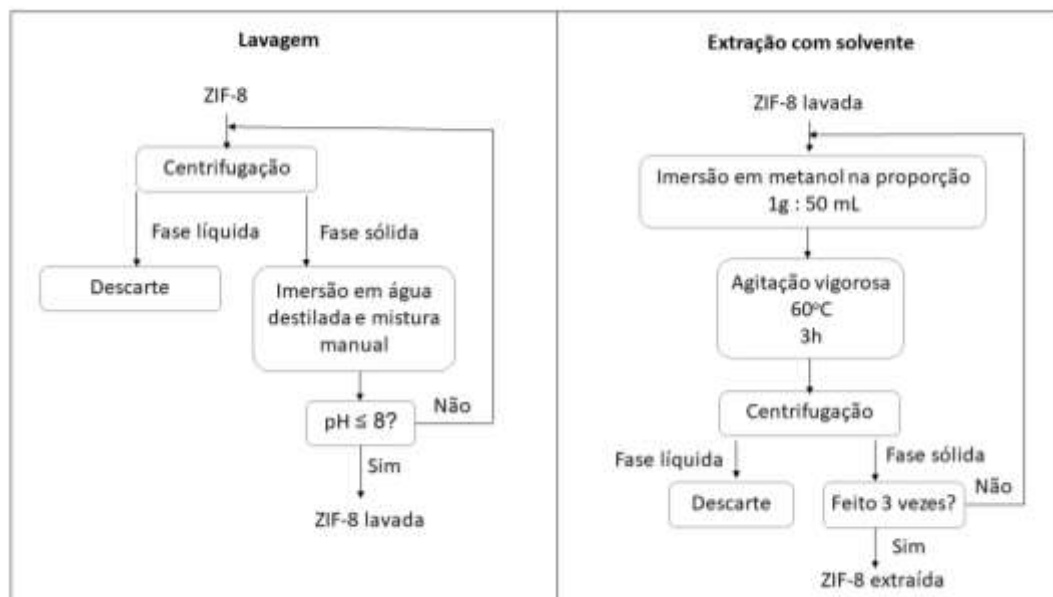
Autoria própria

Seguiu-se para uma etapa de tratamento pós-síntese para obtenção de um material adequado para catálise heterogênea. Primeiramente é necessário remover os reagentes em excesso que se aderiram às partículas de ZIF-8 recém-formadas, especialmente aqueles que têm caráter básico, para que não se tornem sítios catalíticos indesejáveis. Isto se dá através da lavagem do material.

Para o método de Wu *et al.* (2014), a lavagem foi feita da seguinte forma (Figura 28): a mistura reacional foi separada por centrifugação, sendo que a fase líquida foi descartada, e a fase sólida foi imersa em água destilada, agitada manualmente e novamente levada para centrifugação. Repetiu-se este procedimento até que a mistura apresentasse pH 8. Depois, o sólido foi levado para secagem a 160 mmHg e 100°C durante 12 h. Ainda, foi feita uma nova etapa de tratamento que é a extração com solvente, com a intenção de remover eventuais moléculas orgânicas que tenham ficado aderidas ao sólido. Assim, submergiram-se as partículas lavadas e secas em metanol, e manteve-se a mistura sob agitação vigorosa a 60°C por 3 h no mesmo

sistema mostrado na Figura 26. A quantidade de solvente foi tal que, para cada grama de sólido, utilizou-se 50 mL de solvente.

Figura 28: Esquemas das etapas de lavagem e extração com solvente pelo método de Wu *et al.* (2014).



Autoria própria

Ao fim de cada etapa de extração, a mistura foi separada por centrifugação, a fase líquida foi descartada e a fase sólida levada para secagem nas condições já descritas. As extrações foram repetidas três vezes.

Para o método de Cho *et al.* (2018), a lavagem foi feita da mesma forma, mas não há posterior extração com solvente. Ao fim dos dois métodos, a amostra seca foi moída em almofariz e pistilo e armazenada em recipientes de plástico.

Os materiais sintetizados pelo método de Wu tiveram dois parâmetros de síntese variáveis: o teor de CTAB (0, 0,25, 1, 2 e 4) e o teor de L-Histidina (0, e 4). As amostras receberam a seguinte nomenclatura:

W-xC-yH

Em que:

W refere-se a Wu et al., autores do método;

C refere-se ao CTAB e x é o seu teor;

H refere-se à L-Histidina e y é o seu teor.

O teor igual a 1 indica que foi utilizado 0,56 mol da substância para cada mol de Zn^{2+} na síntese, que foi o teor utilizado por Wu *et al.* (2014). O teor 4 indica que foram utilizados $0,56 \times 4 = 2,24$ mol para cada mol de Zn^{2+} . Como exemplo, W-1C-4H significa uma amostra de ZIF-8 que foi sintetizada pelo método de Wu, com teor de CTAB igual a 1 e teor de L-Histidina igual a 4.

A amostra sintetizada pelo método de Cho *et al.* (2018), por sua vez, foi chamada de “Convencional”.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Difratomia de raios-x (DRX)

Os catalisadores sintetizados foram analisados por difratometria de raios-X para verificação da estrutura formada. O equipamento utilizado foi Rigaku Miniflex 600, com radiação proveniente de Cobre à transição $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \times 10^{-10}m$), operando a 40 kV e 15 mA, varrendo ângulos de 5° a 50° (2θ), com escaneamento no modo contínuo, passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $10^\circ/min$, para o caso da ZIF-8. Para a CTA-MCM-41, operou-se a 30 kV e 10 mA, varrendo os ângulos de 1° a 10° , para verificação de organização de mesoporos.

Alguns dos difratogramas foram analisados por refinamento de Rietveld utilizando o Software PDXL2 ®. O sinal da linha de base foi ajustado por uma função do tipo B-Spline, e o formato dos picos por uma função do tipo Split Pseudo-Voigt.

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo dado pela equação 1 segundo o software PDXL 2 da empresa Rigaku ®:

$$y_i^{cal} = A(2\theta_i) \sum_n S_n \sum_h P_{n,h} I_{n,h} \Phi_n(2\theta_i - 2\theta_h - T(2\theta_i)) + y_b(2\theta_i) \quad (1)$$

Em que S_n é o fator de escala, $2\theta_h$ é o ângulo de Bragg, $A(2\theta_i)$ é a correção da absorção e da área irradiada, $P_{n,h}$ é a correção das orientações preferenciais, $I_{n,h}$ é a intensidade dos picos, Φ_n é a função de perfil dos picos (Split Pseudo-Voigt), $T(2\theta_i)$ é a correção angular e $y_b(2\theta_i)$ é a função da linha de base. O índice “i” diz respeito aos pontos de medida, “n” diz respeito à cada fase cristalina presente, e o índice h é um índice espelhar. Para conhecer as definições dadas pelo software para cada um destes parâmetros, ver Anexo 2.

O ajuste foi feito pelo método dos Mínimos Quadrados, que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos R, conforme a equação 2:

$$R = \sum_i \frac{(y_i - y_i^{cal})^2}{y_i} \quad (2)$$

Em que y_i é o valor experimental e y_i^{cal} é o valor estimado pelo modelo.

Para avaliar o ajuste, os parâmetros S e R_{wp} foram utilizados. Estes são definidos conforme as equações abaixo:

$$S = \sqrt{\frac{R}{(N - M)}} \quad (3)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} 100\% \quad (4)$$

Em que N é o número de pontos experimentais, M é o número de parâmetros estimados, e w_i é um fator de ponderação para facilitar que o cálculo iterativo convirja. O ajuste é considerado tanto mais satisfatório quanto mais o valor de S aproxima-se de 1, e quanto menor o valor de R_{wp} .

Para os difratogramas em que foram estimados o tamanho médio de cristalito, assumiu-se o modelo de cristalito elipsoidal e uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal.

4.2.2 Fisissorção de nitrogênio

As medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas apenas para a ZIF-8 e em equipamento ASAP 2020 na temperatura de -196°C com o objetivo de estimar as propriedades texturais. A dosagem foi de 15,0 cm³/g CNTP, e o tempo de equilíbrio foi de 15s. Ademais, para o pré-tratamento das amostras foram utilizadas as seguintes condições: 100°C, 10 mmHg por um tempo de 24h.

O volume de microporos, mesoporos e sua distribuição de diâmetros foram estimados pelo método *Non-Linear Density Functional Theory* (NLDFT), e a área externa das partículas foi estimada pelo método de t-plot. Neste caso, a correlação entre espessura da multicamada e a pressão foi a dada pela Equação 5 :

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

t = espessura da multicamada

P = pressão do sistema em equilíbrio

P₀ = pressão de saturação do N₂ a -196°C

Ambos os métodos foram aplicados utilizando o software Microactive ®.

Essa análise não foi feita para as amostras de CTA-MCM-41 por dificuldades técnicas. Como este catalisador possui material orgânico nos poros, cuja remoção ou decomposição não é desejada, não foi feito tratamento de calcinação ou extração com solvente, utilizando-se o material tal como sintetizado. Porém, o alto vácuo do equipamento força a remoção do material orgânico, descaracterizando a amostra e causando riscos para o próprio equipamento.

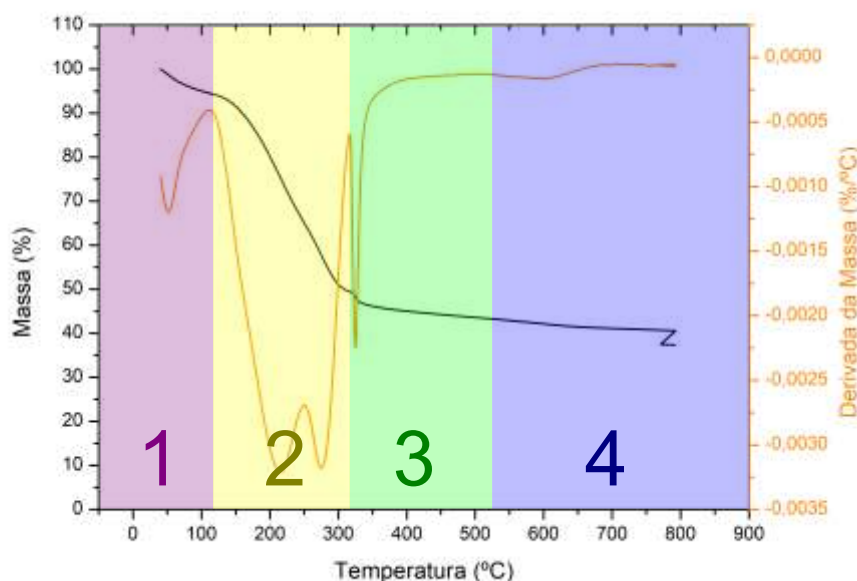
4.2.3 Termogravimetria (TG)

As amostras foram submetidas a Termogravimetria, na qual o material estudado é aquecido enquanto sua massa é aferida. As análises foram feitas em termobalança SDT Q600 V20.9, com aquecimento a 10°C/min até 850°C em atmosfera oxidante, utilizando cerca de 5 a 10 mg de material de partida, e vazão de 50 mL/min de ar sintético. Juntamente com a curva de massa em função da temperatura, foram analisadas as curvas de derivada da massa e de diferença de temperatura em relação ao porta-amostra de referência.

Três foram os principais intuitos da análise: (1) verificar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, e para isso foi utilizado como guia a interpretação do termograma segundo o trabalho de Wu et al. (2019) para a ZIF-8 e de Kleitz et al. (2001) para a CTA-MCM-41; (2) verificar a presença de moléculas ocluídas nos poros através da comparação dos termogramas das amostras em questão com o termograma da amostra convencional, no caso da ZIF-8; (3) Quantificar o teor de cátions CTA⁺ na CTA-MCM-41 seguindo as determinações de Kleitz et al. (2001), que é também uma medida indireta do número de sítios catalíticos.

Sobre o método de Kleitz et al. (2001), convém explicitá-lo para melhor compreensão. A Figura 29 mostra um exemplo de termograma da amostra S-Br-0, do tipo CTA-MCM-41, que está dividido em 4 regiões com suas respectivas faixas de temperatura. Os picos ou vales da curva de derivada, onde o valor da derivada mais se aproxima de zero, determinam as divisões das quatro regiões. As regiões 2 e 3 são referentes à degradação do cátion CTA⁺, e considera-se que, ao fim da curva, resta apenas SiO₂ na amostra. Dessa forma, a razão molar CTA⁺/SiO₂ é calculada conforme a Equação 6.

Figura 29: Exemplo de termograma em que se aplica a quantificação de cátions CTA⁺.



$$[CTA^+]/[SiO_2] = \frac{\frac{m_{2-3}}{M_{CTA^+}}}{\frac{m_{silica}}{M_{SiO_2}}} \quad (6)$$

Onde m_{2-3} é a perda de massa (em percentual) nas regiões 2 e 3 do termograma; M_{CTA^+} e M_{SiO_2} são as massas molares do cátion cetiltrimetilamônio e da sílica, respectivamente; e m_{silica} é a massa de sílica remanescente ao fim da análise.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para verificação dos tipos de ligação química existentes na estrutura do catalisador, bem como a possível presença de moléculas ocluídas nos poros após a síntese, foi realizada a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier. Foi utilizado um equipamento Bruker modelo Vertex 70, com auxílio de acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS e janela de KBr. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e na região do infravermelho médio ($400 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$).

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura para verificar o hábito das partículas, a eventual presença de mesoporos, e a distribuição dos tamanhos de partícula. Utilizou-se o equipamento modelo FEI Magellan 400L, modo de operação com detecção de elétrons secundários, à tensão de 2,0 kV e corrente de 25pA. As amostras foram previamente dispersadas e tratadas com recobrimento de ouro. Os materiais foram dispersos em isopentanol (cerca de 5 mg de amostra em 2 mL do álcool) e levados para banho ultrassônico por 10 min para desaglomeração de partículas. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, as amostras foram depositadas em porta-amostras adequados, depois secas e recobertas com ouro. As magnitudes de amplificação variaram entre 30000 e 100000x.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com o intuito de verificar a presença de poros nas partículas sintetizadas, bem como a organização de aglomerados, foram feitas micrografias no equipamento MET TECNAI G2F20 do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos. O microscópio foi operado a 200 keV, corrente do feixe de 1 nA e ampliações de 30000 a 260000x. Os materiais foram dispersos em isopentanol (cerca de 5 mg de amostra em 2 mL do álcool) e levados para banho ultrassônico por 30 min para desaglomeração de partículas. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, as amostras foram depositadas em porta-amostras adequados.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão com Criogenia (Cryo-EM)

As imagens foram adquiridas nas instalações do Laboratório de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em

Campinas – SP. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo Talos F200C (Thermo, EUA), operando a 200kV; o microscópio é equipado com uma câmera Ceta 16M 4k x 4k (Thermo, EUA) para aquisição digital de imagens. Preparação das grades de microscopia: Para aquisição das imagens e análise da amostra foram utilizadas grades de cobre para microscopia eletrônica, com filme de carbono tipo Lacey, 300 mesh (#01895-F, Ted Pella, EUA). As grades foram tratadas com uma carga de 25 mA por 50 segundos, em equipamento EasiGlow (I) (Ted Pella, EUA). Em seguida, essas grades foram conduzidas ao robô de vitrificação por congelamento das amostras, modelo Vitrobot Mark IV (Thermo, EUA). A amostra foi aplicada em cada grade, realizando o passo de drenagem do excesso e congelando as grades imediatamente em etano líquido. Após esse passo, as grades foram mantidas em nitrogênio líquido até o momento da inserção no microscópio.

4.2.8. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos com um analisador esférico VSW HÁ-100 e radiação Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com energias constantes de 44eV, que produzem para a linha do Au (4f_{7/2}) uma largura à meia altura de 1,6 eV. A pressão durante as medições foi mantida sempre menor que 8×10^{-8} mbar. As amostras em pó foram transformadas em pastilhas e posicionadas sobre um porta-amostra de aço inoxidável com fita dupla-face condutora. O pico referente a oxigênio ligado a silício foi deconvoluído para mostrar as contribuições das espécies silóxi (Si-O⁻), silanol (Si-OH) e das ligações típicas da sílica (Si-O-Si), conforme descrito em Silva et al. (2020).

4.2.9. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de carbono-13

(¹³C RMN)

As análises de ¹³C RMN foram realizadas num equipamento Bruker Avance III-400, operando em um campo magnético de 9,4 T. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia com diâmetro externo de 4 mm, e utilizou-se rotação no ângulo mágico a 5kHz. Tempo de aquisição: 34 ms;

4.2.10. Espalhamento de luz difuso (Dynamic Light Scattering – DLS)

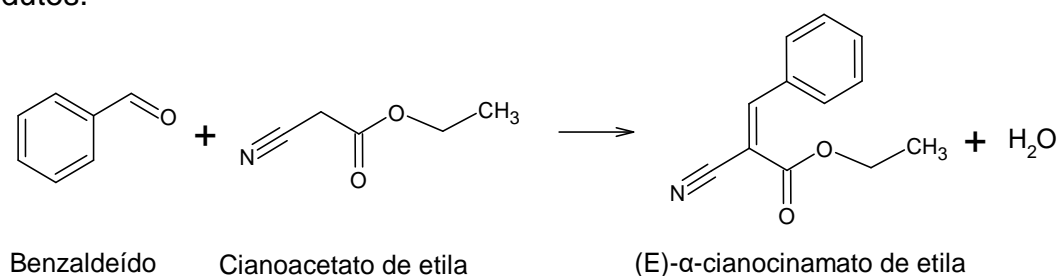
As análises de Espalhamento de Luz Difuso foram realizadas em equipamento nano-ZS Zetasizer (Malvern) pela *Embrapa Instrumentações* de São Carlos – SP.

4.3 Avaliação Catalítica

Os catalisadores foram avaliados em duas reações alcalinas modelo: condensação de Knoevenagel e transesterificação. Estas reações foram escolhidas porque ocorrem em fase líquida e não formam subprodutos. Aquela necessita de sítios básicos fracos, e é adequada para a ZIF-8; e esta necessita de sítios básicos forte, e é adequada para a CTA-MCM-41.

Um esquema da reação de condensação de Knoevenagel pode ser visto na Figura 30. Trata-se da reação de benzaldeído com cianoacetato de etila, formando (E)-α-cianocinamato de etila e água. Essa reação é irreversível.

Figura 30: Reação de condensação de Knoevenagel com seus respectivos reagentes e produtos.

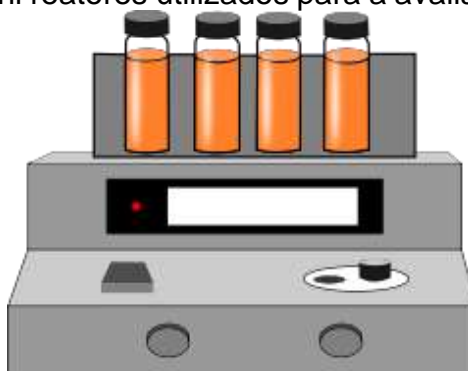


Autoria própria

A mistura reacional foi preparada de forma a conter benzaldeído e cianoacetato de etila na proporção molar de 1:1 e de forma que estes reagentes correspondessem à 15% da massa da mistura. Os outros 85% foram de solvente etanol. A massa de catalisador foi tal que correspondesse a 3% da massa dos reagentes.

Dois aparelhagens diferentes foram utilizadas, a depender do objetivo do experimento. Quando se pretendeu realizar testes mais simples, com amostragens em tempos fixos e únicos, foram utilizados frascos de capacidade de 5 mL, alocados em uma chapa metálica de alumínio sobre um agitador magnético com aquecimento (Figura 31). Um frasco foi preenchido com óleo e deixado em aquecimento com um termômetro até que a temperatura se estabilizasse em 40°C. Depois, três outros frascos foram preenchidos com a mistura reacional utilizando uma micropipeta ajustada para 3 mL e deixados durante 10 minutos para que a temperatura se estabilizasse novamente, e então foi adicionado em cada reator o catalisador, de forma que este momento foi considerado como o tempo zero. As misturas foram agitadas magneticamente. Após 10 minutos, alíquotas foram retiradas e analisadas em cromatografia a gás, em equipamento Shimadzu CG 2010. Aproveitou-se a utilização de reatores simultâneos para aferições em triplicata. A conversão de benzaldeído foi calculada conforme a Equação 7.

Figura 31: Sistema de mini reatores utilizados para a avaliação catalítica em paralelo.



Autoria própria

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (7)$$

x_A = Conversão de reagente;
 N_{A0} = Número de mol inicial de reagente;
 N_A = Número de mol de reagente no tempo de interesse;
 N_B = Número de mol de produto no tempo de interesse.

Em contrapartida, quando se desejou acompanhar a evolução da reação com o tempo, foi utilizado em sistema reacional semelhante àquele da síntese (Figura 26): um reator de vidro encamisado acoplado a um banho termostático, com uma capacidade maior: 30 mL. As condições reacionais – proporções mássicas, molares e temperatura – foram as mesmas, mas a mistura reacional foi pesada e transferida para o reator, utilizando-se 15g de mistura (1,0848g de benzaldeído; 1,156g de cianoacetato de etila; 12,7500g de etanol) e 0,0675g de catalisador. A reação procedeu-se por 1h com a retirada de alíquotas em tempos determinados: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. As curvas foram ajustadas a partir da Equação 8.

$$x_A = \frac{at}{b + t} \quad (8)$$

x_A = Conversão de reagente;
 a = parâmetro de ajuste;
 b = parâmetro de ajuste;
 t = tempo

Calculou-se também a frequência de reação (\overline{TOF}_0 , Equação 9) para as amostras de CTA-MCM-41, para as quais pode-se estimar o número de sítios catalíticos por Termogravimetria (seção 4.2.3). O subíndice “0” indica que o valor é calculado para o tempo inicial da reação, e a barra acima da sigla indica que o valor é estimado, pois não se conhece exatamente o número de sítios catalíticos disponíveis

para a reação. A unidade de \overline{TOF}_0 é $mol_{reeagente} \cdot mol_{sítio}^{-1} \cdot min^{-1}$. Por conveniência, também utiliza-se apenas min^{-1} , e neste texto será utilizada essa última forma.

$$\overline{TOF}_0 = \frac{N_{A0} \left. \frac{dX}{dt} \right|_{0min}}{m_{cat} m_{sílica} \frac{m_{CTA}}{m_{SiO_2}} \frac{1}{MM_{CTA^+}}} \quad (9)$$

\overline{TOF}_0 = frequência de reação;

$\left. \frac{dX}{dt} \right|_{0min}$ = Derivada da conversão de reagente no instante inicial;

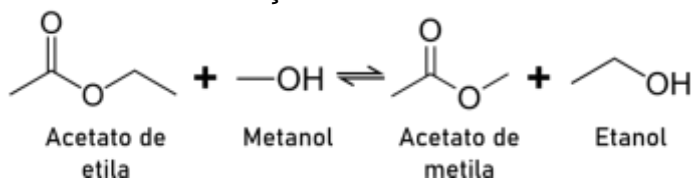
m_{cat} = massa de catalisador;

$\frac{m_{CTA}}{m_{SiO_2}}$ = razão mássica CTA⁺-sílica medida por TG;

MM_{CTA^+} = massa molar do cátion CTA⁺.

Para a transesterificação, a equação química pode ser vista na Figura 32 abaixo.

Figura 32: Reação de transesterificação de monoéster.



Para essa reação, foram usados os mesmos sistemas anteriores, mas condições reacionais distintas: proporção molar metanol-acetato de 6:1, sem solvente, temperatura de 30°C e 4% m/m de catalisador. Porém neste caso, o tempo foi de 30 min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CTA⁺ e a CTA-MCM-41

5.1.1. Propriedades estruturais

As sílicas foram sintetizadas com surfactantes contendo diferentes ânions e também na presença de outros ânions adicionados. A Tabela 4 mostra um resumo dos experimentos e seus resultados em termos da estrutura dos materiais. “Não-sintetizável” significa que a solubilização do surfactante no meio não foi possível, levando à precipitação do surfactante após a adição dos ânions, antes mesmo que a fonte de sílica fosse adicionada. Esses resultados mostram que há uma tendência para a não-solubilização do surfactante conforme aumenta-se a concentração de ânions, o que vale para todos os ânions testados. O tipo de ânion, no entanto, tem um importante papel: é conhecido que há uma tendência para a maior interação ânion-surfactante na ordem $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$ (Bartet et al., 1980). Essa interação é a chave para compreender por que pequenas quantidades de I^- torna impossível a síntese de CTA-MCM-41, enquanto ânions Cl^- parecem ter pouco efeito sobre a síntese, o que será discutido adiante. Curiosamente, nota-se também que maiores teores de ânions na síntese levam à desorganização dos poros, isto é, perda da estrutura típica de MCM-41.

Tabela 4: Sílicas sintetizadas com diferentes surfactantes (cloreto ou brometo de CTA⁺) e com diferentes ânions adicionados (cloreto, iodeto e nitrato).

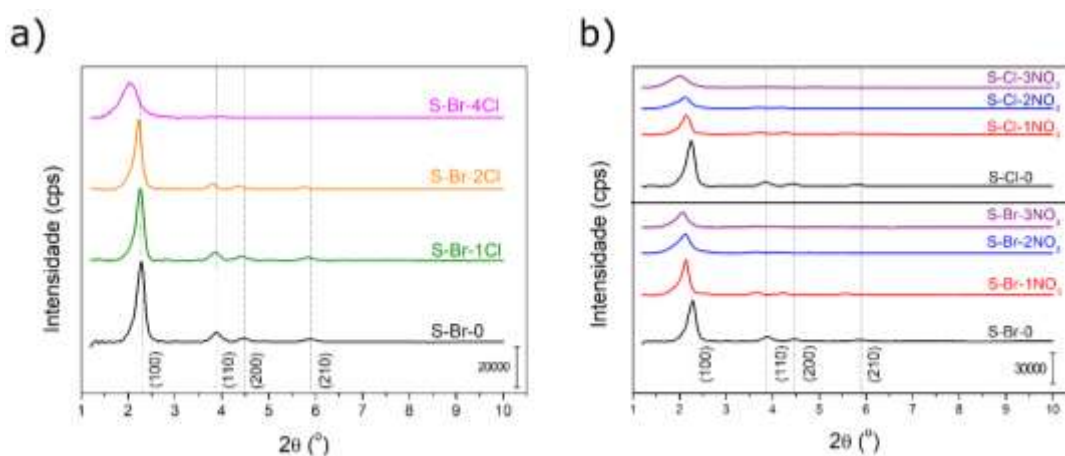
Ânions adicionados	Brometo de CTA ⁺ (CTAB)		Cloreto de CTA ⁺ (CTAC)	
	Sílica	Característica	Sílica	Característica
Nenhum	S-Br-0	MCM-41	S-Cl-0	MCM-41
Cloreto (Cl ⁻)	S-Br-1Cl	MCM-41		
	S-Br-2Cl	MCM-41		
	S-Br-4Cl	Sem poros organizados		
	S-Br-8Cl	Não-sintetizável*		
	S-Br-1NO ₃	MCM-41	S-Cl-1NO ₃	MCM-41

Nitrato (NO_3^-)	S-Br-2 NO_3	MCM-41	S-Cl-2 NO_3	MCM-41
	S-Br-3 NO_3	Sem poros organizados	S-Cl-3 NO_3	Sem poros organizados
	S-Br-4 NO_3	Não-sintetizável*	S-Cl-4 NO_3	Não-sintetizável*
Iodeto (I^-)	S-Br-I	Não-sintetizável*	S-Cl-I	Não-sintetizável*

*Não foi possível solubilizar o composto CTAB ou CTAC.

A tendência de desorganização dos poros pode ser melhor visualizada na Figura 33. Nota-se que, para ambas as sílicas sintetizadas com CTAB e com CTAC, um aumento no teor de cloreto e nitrato na síntese causa perda da intensidade, alargamento dos picos e deslocamento para ângulos menores, isto é, perda de organização dos poros e aumento da distância entre eles, em concordância com os resultados de Badiei et al. (1998).

Figura 33: Difratogramas das sílicas sintetizadas (a) com ânions cloreto e (b) ânions nitrato.



Autoria própria

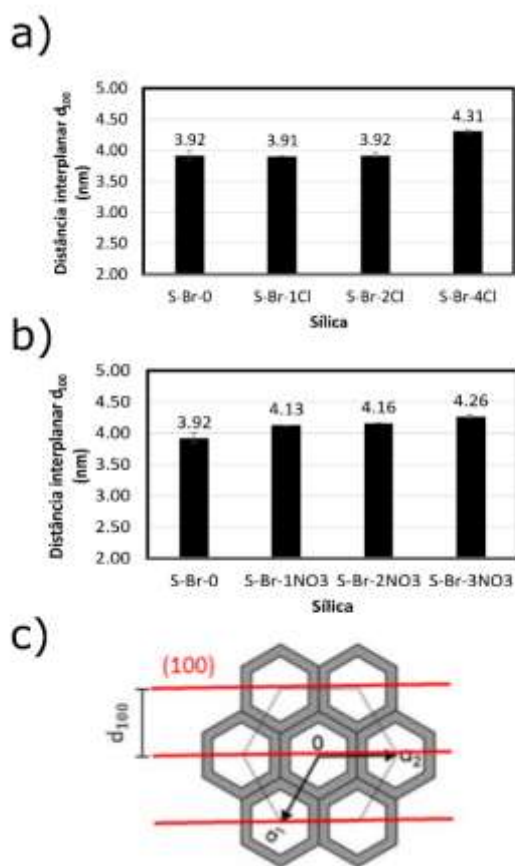
As figuras Figura 34 (a) e (b) mostram as distâncias interplanares calculadas para os planos (100), as quais são uma medida indireta da distância entre o centro dos poros da sílica híbrida, como mostrado na Figura 34 (c). Nota-se que as distâncias interplanares variam mais pronunciadamente para os ânions NO_3^- que Cl^- . Apenas para teores elevados, ânions Cl^- começam a aumentar as distâncias interplanares.

Nota-se que este aumento é de aproximadamente 0,4 nm. Atkin et al. (2003) também demonstraram que ânions Cl^- possuem pouca afinidade pelos cátions CTA^+ .

Os dados da Tabela 4 e Figura 33 fornecem evidência de que as sínteses de CTA-MCM-41 a partir de CTAB ou CTAC formam sílicas com as mesmas propriedades estruturais e podem ser utilizadas de maneira intercambiável nesse sentido. A presença de determinados teores de ânions, especialmente nitrato, ao contrário, tende a desorganizar os poros.

Neste ponto, está claro que a adição de ânions prejudica a formação de poros organizados na sílica, e esse efeito é mais pronunciável para certos ânions, mais especificamente na ordem $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Mas como a interação ânions-surfactante acontece e como ela afeta o mecanismo de síntese? Propõe-se que a principal interferência se dá na questão morfológica: os ânions causam diminuição da repulsão das micelas catiônicas e sua consequente agregação, aumentando o seu tamanho e alterando a sua forma.

Figura 34: Distâncias interplanares dos planos (100) nas sílicas (a) S-Br-Cl e (b) S-Br-NO₃. (c) Representação dos planos (100) na sílica.

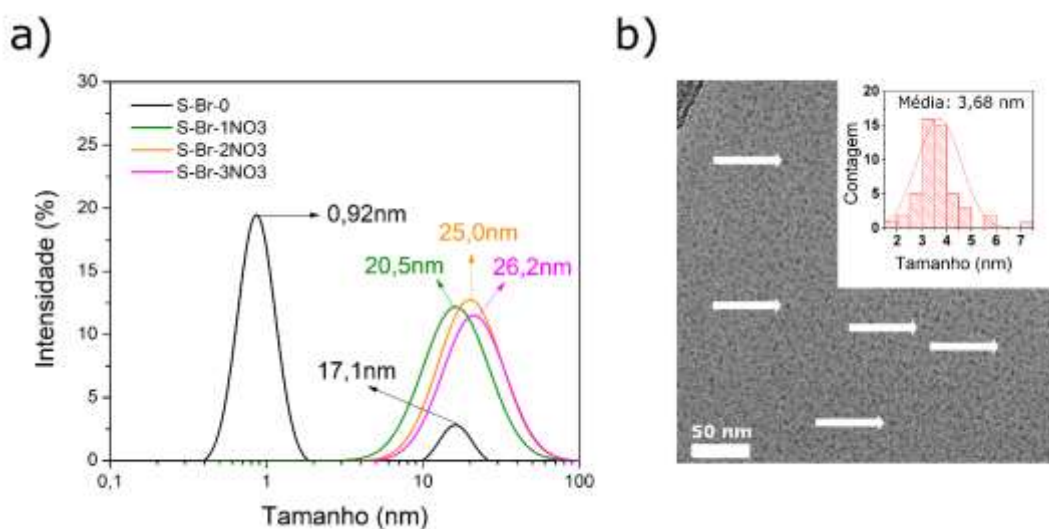


Autoria própria

A hipótese acima mencionada de agregação micelar foi mais estudada e apoiada por dois resultados diferentes. Primeiramente, o tamanho das micelas presentes no meio de síntese foi medido por Microscopia Eletrônica de Transmissão com Criogenia (Cryo-EM) na amostra S-Br-0, antes da adição da sílica. Na Figura 35 (b) nota-se a formação das micelas esféricas e sua distribuição de tamanhos, que está na faixa de 1 a 10 nm com tamanho médio de 3,68 nm, em concordância com o tamanho médio esperado para as micelas de CTAB (Aswal; Goyal, 2002). O tamanho das micelas também foi medido por Espalhamento Dinâmico de Luz nas amostras sintetizadas na presença de teores crescentes de nitrato, como mostrado na Figura 35 (a). Nota-se que o tamanho micelar médio aumenta de 0,92 para 26,2 nm conforme

o teor de nitrato aumenta, encontrando-se resultados similares na literatura Aswal et al. (1995) e Vasilieva et al. (2015) . Formam-se, nesse caso, o que alguns autores chamam de *worm-like micelles* (Abezgouz et al., 2010; Imae e Ikeda, 1986), isto é, micelas alongadas e dispersas. Tal fenômeno ocorre devido à capacidade dos ânions de parcialmente ou totalmente blindar a carga elétrica das micelas (Atkin et al., 2003; Echchahed et al., 2001), facilitando sua agregação. Para a amostra S-Br-0, a técnica de microscopia fornece como tamanho micelar médio o valor de 3,68 nm, enquanto a técnica de DLS fornece o valor de 0,92 nm. Esta última fornece um valor mais representativo, já que incide sobre a dispersão como um todo.

Figura 35: Micelas de CTAB nas misturas de síntese: (a) Distribuições de tamanho medidas por DLS e (b) imagem de microscopia de transmissão com criogenia da mistura de síntese da sílica S-Br-0 com sua respectiva distribuição de tamanhos micelares.



Autoria própria

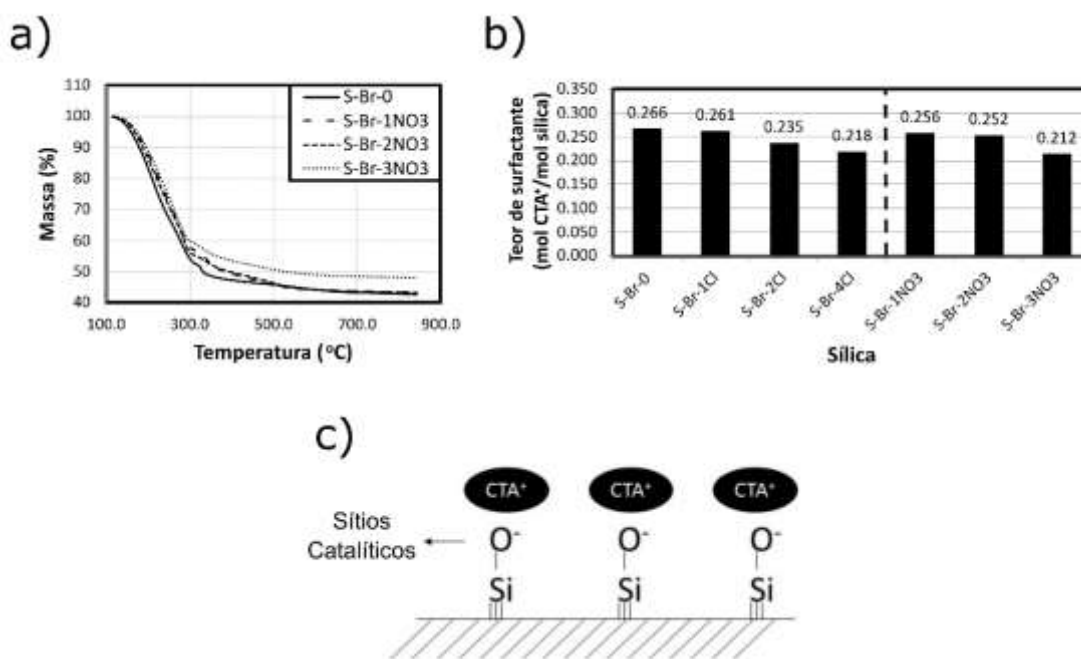
Ademais, se os ânions podem realmente facilitar a agregação das micelas, seria esperado que, a uma dada concentração, pudesse ser notada precipitação de surfactante (efeito *salting out*). A Tabela 4 mostra que isso realmente ocorre já que as sílicas S-Br-8Cl, S-X-4NO₃ e S-X-I não puderam ser sintetizadas justamente por

dificuldades de solubilização do surfactante, que é maior de acordo com a ordem: $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$, como já demonstrado anteriormente.

A Figura 36 (a) contém os resultados de teor de CTA^+ nas sílicas híbridas da série S-Br- NO_3 , determinados por Termogravimetria em atmosfera oxidante. A perda de massa relativa à degradação de CTA^+ ocorre até $300^\circ C$ e diminui conforme aumenta-se o teor de NO_3^- , o que significa que a sílica possui menos cátions CTA^+ retidos em si. O mesmo ocorre com os ânions Cl^- , como fica evidente na Figura 36 (b), que mostra uma diminuição no teor de surfactante (CTA^+) nas sílicas sintetizadas com ambos os ânions. Badiei et al. (1998) trabalharam com sílicas sintetizadas com Cl^- e obtiveram um resultado semelhante. Essa diminuição de cátions retidos também está relacionada à presença das *worm-like micelles*. A faixa de diâmetro de poro conhecida para materiais com estrutura de MCM-41 é de 1,8 a 8,0 nm (Raman et al., 1996), de modo que deve haver um limite de tamanho das micelas para que elas possam ser incorporadas a esse material. Além disso, nos mecanismos de formação consideram-se micelas esféricas e de tamanho bem definido (Beck et al., 1994; Hoffmann et al., 2006) . Assim, a presença de *worm-like micelles*, cuja faixa de tamanhos se estende de 3 a 100 nm (Figura 35), prejudica a retenção de cátions nessa sílica e a formação de CTA-MCM-41.

Uma vez que os cátions do surfactante estão ligados aos grupos silóxi ($\equiv Si-O^-$) da sílica, como mostrado na Figura 36 (c), pode-se concluir que a presença dos ânions cosmotrópicos adicionados causa também uma diminuição no teor de ânions silóxi, que é o sítio catalítico, portanto deve haver também uma alteração nas propriedades catalíticas.

Figura 36: O teor de cátions CTA⁺ nas sílicas. (a) Termogramas das sílicas sintetizadas com CTAB e nitrato; (b) teor de surfactante determinado a partir dos termogramas. (c) Representação dos sítios catalíticos.



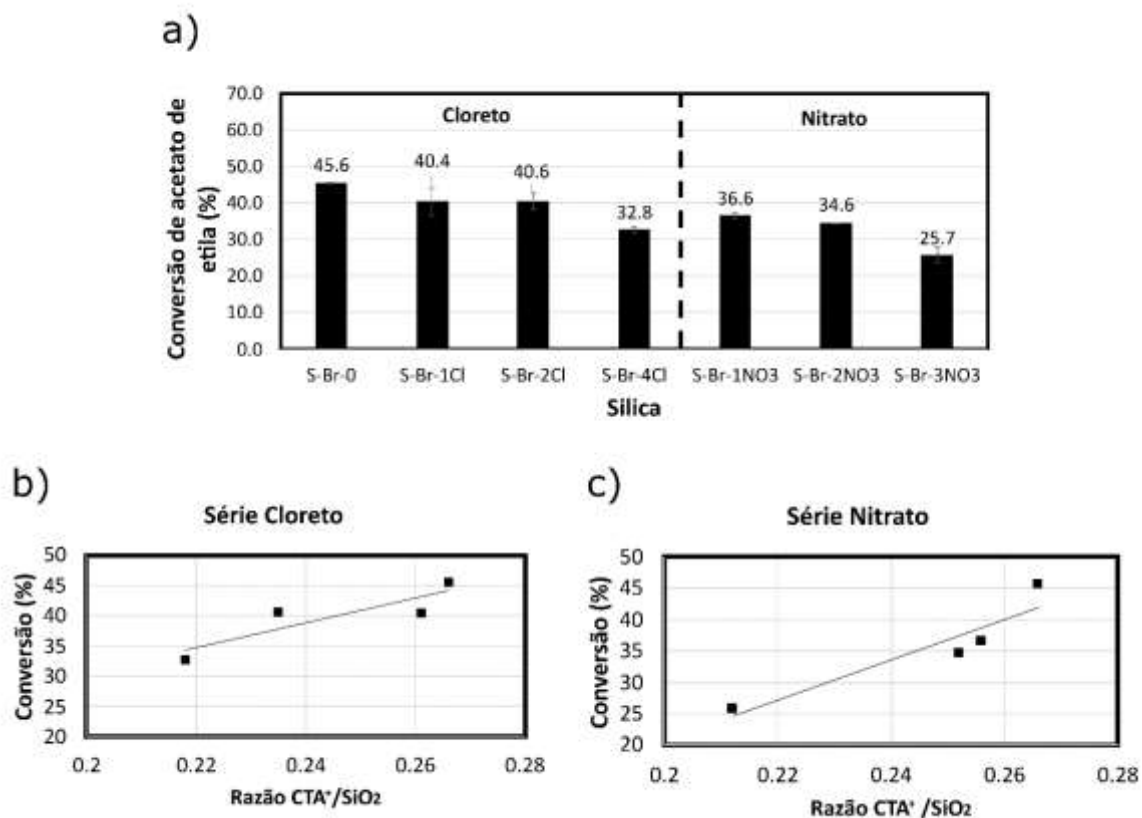
Autoria própria

5.1.2. Propriedades Catalíticas

A Figura 37 (a) traz alguns dados referentes aos testes catalíticos das sílicas na transesterificação de monoésteres entre metanol e acetato de etila formando etanol e acetato de metila. A atividade catalítica diminui com o aumento do teor de ânions, tanto para Cl⁻ como para NO₃⁻. Enquanto a sílica S-Br-0 converte 45,6% de acetato de etila em 30 minutos, as sílicas S-Br-4Cl e S-Br-3NO₃ (sílicas com os maiores teores aniônicos adicionados na síntese), convertem apenas 32,8 e 25,7%, respectivamente. Esse resultado era esperado, uma vez que já foi demonstrado que o número de sítios catalíticos diminui com a adição de ânions. Nas Figura 37 (b) e (c) estão plotadas conversões em função do número de sítios, de forma que fica mais evidente essa relação.

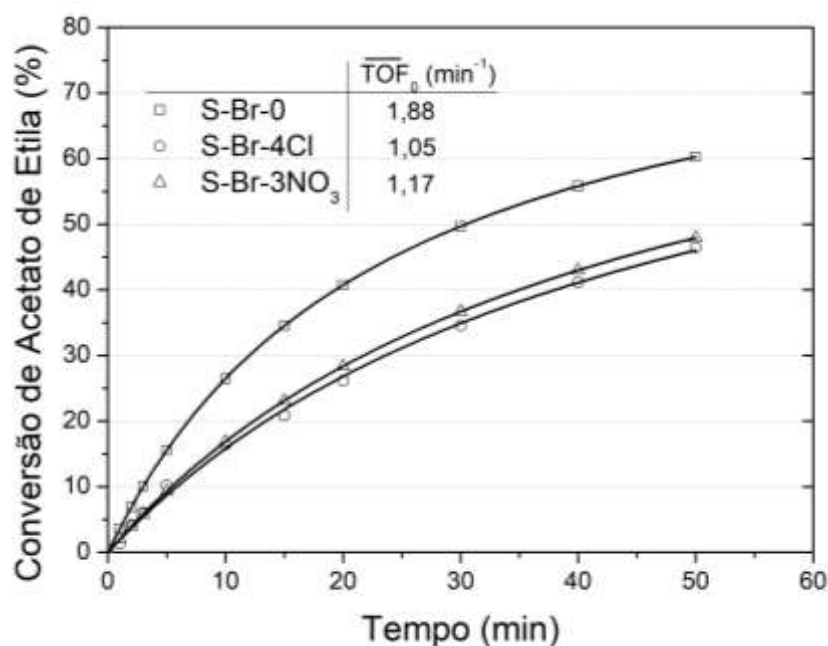
Também foram construídas curvas cinéticas, isto é, de conversão em função do tempo, para as amostras mais significativas: S-Br-0, S-Br-4Cl e S-Br-3NO₃. Valores de Frequência de Reação (\overline{TOF}_0) foram determinados no início da reação e revelam que as sílicas com o maior teor de cloreto, S-Br-4Cl, e maior teor de nitrato, S-Br-3NO₃, possuem atividades catalíticas semelhantes (Figura 38): 1,05 e 1,17 min⁻¹, respectivamente.

Figura 37: Atividade catalítica. (a) Conversão de Acetato de etila obtida para cada sílica; (b) e (c) Conversão em função do teor de cátions CTA⁺ das sílicas sintetizadas com cloreto e nitrato, respectivamente.



Condições reacionais: 40°C, razão molar álcool-acetato de 6:1, 3% m/m catalisador, sem solvente, 30 min.

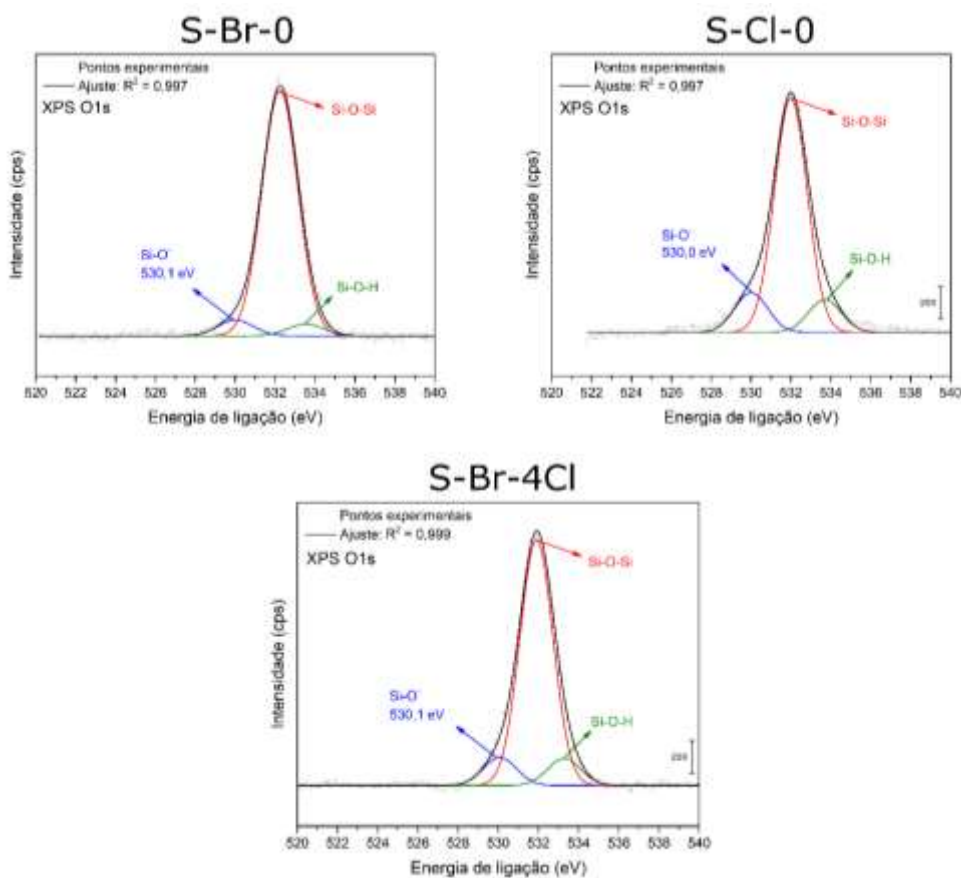
Figura 38: Conversão de Acetato de etila ao longo do tempo e os valores de TOF estimados para as sílicas S-Br-0, S-Br-4Cl e S-Br-3NO₃.



Autoria própria

As Figura 37 (a) e (b) mostram que a atividade catalítica das sílicas híbridas realmente aumenta com o teor de CTA⁺, e conseqüentemente com o aumento do número de sítios silóxi. No entanto, pode-se questionar também se a basicidade dos sítios é diferente dependendo do ânion cosmotrópico ou de sua quantidade. Assim, Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foi realizada para verificar a energia de ligação dos orbitais 1s dos átomos de oxigênio presentes nos sítios silóxi pois quanto maior a energia de ligação, menor a basicidade do oxigênio (Silva et al., 2020). Exemplos de espectros medidos são mostrados na Figura 39. Assim, como mostrado na Tabela 5, nenhuma diferença significativa foi encontrada considerando a basicidade das amostras, então a diferença na atividade pode ser atribuída somente ao número de sítios.

Figura 39: Espectros de XPS de algumas amostras significativas: S-Br-0, S-Cl-0 e S-Br-4Cl.



Autoria própria

Tabela 5: Valores de energia de ligação correspondentes à contribuição dos grupos silóxi.

Sílica	Energia de ligação O1s - contribuição do grupo silóxi ($\pm 0,1$ eV)
S-Br-0	530,1
S-Br-4Cl	530,1
S-Cl-0	530,0
S-Cl-1NO ₃	529,9
S-Cl-2NO ₃	530,0
S-Cl-3NO ₃	529,9

Autoria própria

Considerando as propriedades catalíticas básicas, pode-se concluir que a presença de ânions, especialmente os mais cosmotrópicos², que interagem mais com as moléculas de surfactante, causa perda de atividade catalítica.

5.1.3. Razões para a ordem $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$

Muitos resultados experimentais já descritos aqui revelam que a interação entre micelas do surfactante e os ânions segue a ordem $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$. Em outras palavras, quanto mais cosmotrópico² é o ânion de acordo com a série de Hoffmeister, maior é a influência sobre as micelas catiônicas e sobre as sílicas híbridas obtidas.

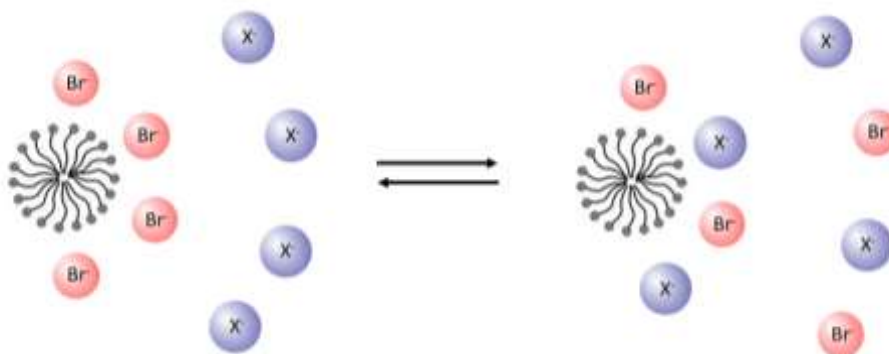
A série de Hoffmeister ordena os íons quanto a sua capacidade de interação com a água, e sua origem está no estudo da adição de íons em suspensões proteicas. Quanto maior a interação do íon com a água, mais *caotrópico* é o íon, e quanto menor a interação, mais *cosmotrópico*. Esta interação com a água influencia a organização de compostos orgânicos carregados que estejam na solução (Machado, 2010).

Nos trabalhos de Bartet et al. (1980) e Morgan et al. (1994), essa ordem de interação entre íons e micelas é expressa em termos de constantes de troca iônica (K_{ex}) de cada ânion (X^-) com os ânions Br^- ligados aos cátions CTA^+ , de acordo com a reação $CTABr + X^- \rightleftharpoons CTAX + Br^-$. Valores para I^- , NO_3^- , Br^- e Cl^- são, respectivamente, 5,60, 1,10, 1, e 0,098, como mostrado na Tabela 1. A Figura 40 ilustra os ânions ao redor das micelas de CTA^+ . Originalmente, se o CTAB é usado na síntese, ânions brometo são os contra-íons mais comuns, mas à medida que um outro

² “Cosmotrópico” é definido como o oposto de “caotrópico”. Um agente caotrópico é uma espécie química que, em solução aquosa, rompe a trama de ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Os solutos caotrópicos aumentam a entropia do sistema interferindo em interações intermoleculares. Os agentes cosmotrópicos, ao contrário, são aqueles com baixa capacidade de interação com a água.

ânion X^- é adicionado na dispersão aquosa, a razão molar $[CTAX][Br^-]/[CTABr][X^-]$ varia até o valor de equilíbrio determinado. Se K_{ex} é maior que 1, haverá mais espécies X^- do que Br^- ao redor da micela catiônica.

Figura 40: Esquema da troca iônica entre a camada de contra-íons micelares (originalmente composta de Br^-) e os ânions adicionados ao meio (X^-).



Autoria própria

Mas por que alguns ânions possuem valores de K_{ex} mais elevados que outros? Os ânions que, em meio aquoso, possuem a menor quantidade de moléculas de água ligadas a eles, isto é, o menor número de hidratação, são os cosmotrópicos, aqueles com maior interação com as micelas catiônicas. Nihonyanagi et al. (2014) investigaram a causa desse fenômeno através da técnica de Espectroscopia Vibracional de Soma de Frequências e mostraram que a quantidade de moléculas de água no espaço entre as micelas de CTA^+ e os ânions de sua camada de contra-íons depende do ânion. Os resultados mostram que os halogenetos seguem a ordem $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, a ordem contrária quando comparada a interação micela-ânion. Portanto, as moléculas de água ligadas aos ânions dificultam a interação ânion-micela catiônica. Os ânions com maior densidade eletrônica, como o fluoreto, podem atrair mais moléculas de água e essa é a razão por que os ânions estudados seguem a ordem proposta de interação com as micelas. Subramanian and Ducker

(2000) também observaram a mesma tendência de interação ânion-CTA⁺ encontrada no presente trabalho e relacionaram-na ao número de hidratação do ânion.

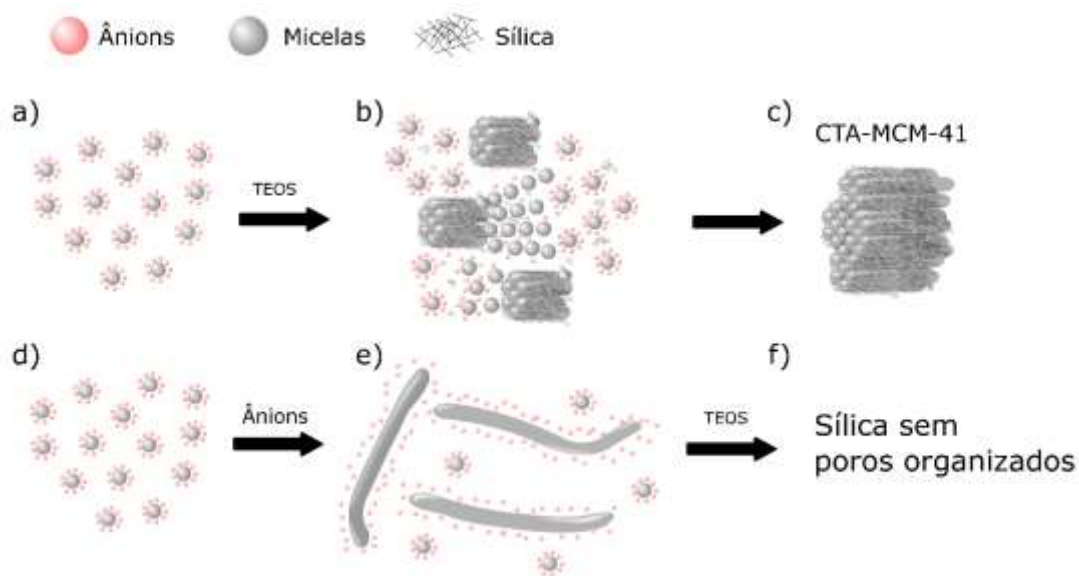
5.1.4. O mecanismo de síntese da sílica híbrida

À essa altura, os dados podem lançar novas luzes sobre o mecanismo de síntese da CTA-MCM-41. É conhecido que a formação da MCM-41 se dá por um mecanismo segundo o qual a formação dos poros é direcionada pelas micelas de CTA⁺ Beck et al. (1994 e Hoffmann et al. (2006). No entanto, a formação de um cristal líquido micelar com organização hexagonal não acontece de maneira independente à precipitação da sílica nas condições de síntese, mas concomitantemente a ela, e isso se dá pela interação eletrostática sílica-surfactante Firouzi et al. (1995). Os resultados do presente trabalho trazem novos dados: existe um efeito de blindagem elétrica sobre as micelas causada pelos ânions, então as micelas agregam-se mais facilmente como *worm-like micelles*, comprometendo a organização hexagonal e a retenção de CTA⁺ no sólido. Isso sugere que, em vez de afirmar um mecanismo de síntese do tipo {S⁺, I⁻} (S: surfactante; I: sílica), seria melhor descrevê-lo como {S⁺, X⁻, I⁻} (S: surfactante; X: ânion; I: sílica), conforme proposto por Badiei et al. (1998) Badiei et al. (1998).

A Figura 41 retrata esquematicamente essa ideia, incluindo os resultados aqui obtidos. A Figura 41a mostra as micelas durante a síntese após a completa solubilização do surfactante CTAX em meio aquoso, com os ânions X⁻ ao seu redor. Após a adição da fonte de sílica (TEOS), os ânions siloxi interagem com as micelas para formar uma organização hexagonal (Figura 41b), como demonstrado por Firouzi et al. (1995), levando à formação de CTA-MCM-41 (Figura 41c). Por outro lado, se ânions cosmotrópicos são adicionados à síntese em quantidade suficiente, as micelas agregam-se em formatos alongados (Figura 41d), como demonstrado por Abezgauz

et al. (2010) e confirmado no presente trabalho (Figura 35) Quanto maior esse efeito, mais desorganizados são os poros obtidos na sílica (Figura 41e), o que também foi confirmado neste trabalho (Figura 33).

Figura 41: Mecanismo de formação das sílicas.



Autoria própria

5.1.5. Conclusões – Parte 1

A presença de ânions na síntese da CTA-MCM-41 causa mudanças significativas em suas propriedades químicas e físicas. Maiores teores aniônicos causam desorganização dos poros, perda da estrutura típica de MCM-41, bem como um aumento nas distâncias entre os poros que permanecem. Também foi observado que, independentemente da natureza dos ânions, maiores teores causam uma diminuição na quantidade de CTA⁺ retida na sílica e, conseqüentemente, uma diminuição na quantidade de sítios catalíticos. Portanto, a isso segue-se uma queda na atividade catalítica para todas as sílicas. Porém, não foi observada uma mudança significativa na basicidade dos sítios.

As causas dessas mudanças estruturais e catalíticas remetem a fenômenos que se dão na mistura de síntese: o equilíbrio entre os ânions livres em solução e aqueles presentes na camada de contra-íons das micelas pode ser deslocado pela adição de ânions que interagem mais ou menos com as micelas. Assim, o tamanho e a morfologia das micelas podem ser alterados como consequência. Os efeitos são mais pronunciados quanto maior é a afinidade ânion-CTA⁺, seguindo a ordem I⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ > Cl⁻, que corrobora a conhecida série de Hoffmeister dos íons. Para teores aniônicos elevados e/ou para ânions mais cosmotrópicos, a interação ânion-micela é tão pronunciada que pode ocorrer precipitação de surfactante antes mesmo que a sílica se forme.

As investigações conduzidas aqui revelam que a presença de ânions na síntese tem um efeito negativo na obtenção de CTA-MCM-41 com boa atividade catalítica básica, especialmente quando se trata de ânions mais cosmotrópicos, de forma que sua presença na síntese deve ser evitada. Além disso, a CTA-MCM-41 pode ser sintetizada com CTAB ou CTAC, sem perdas ou ganhos em termos de estrutura ou catálise.

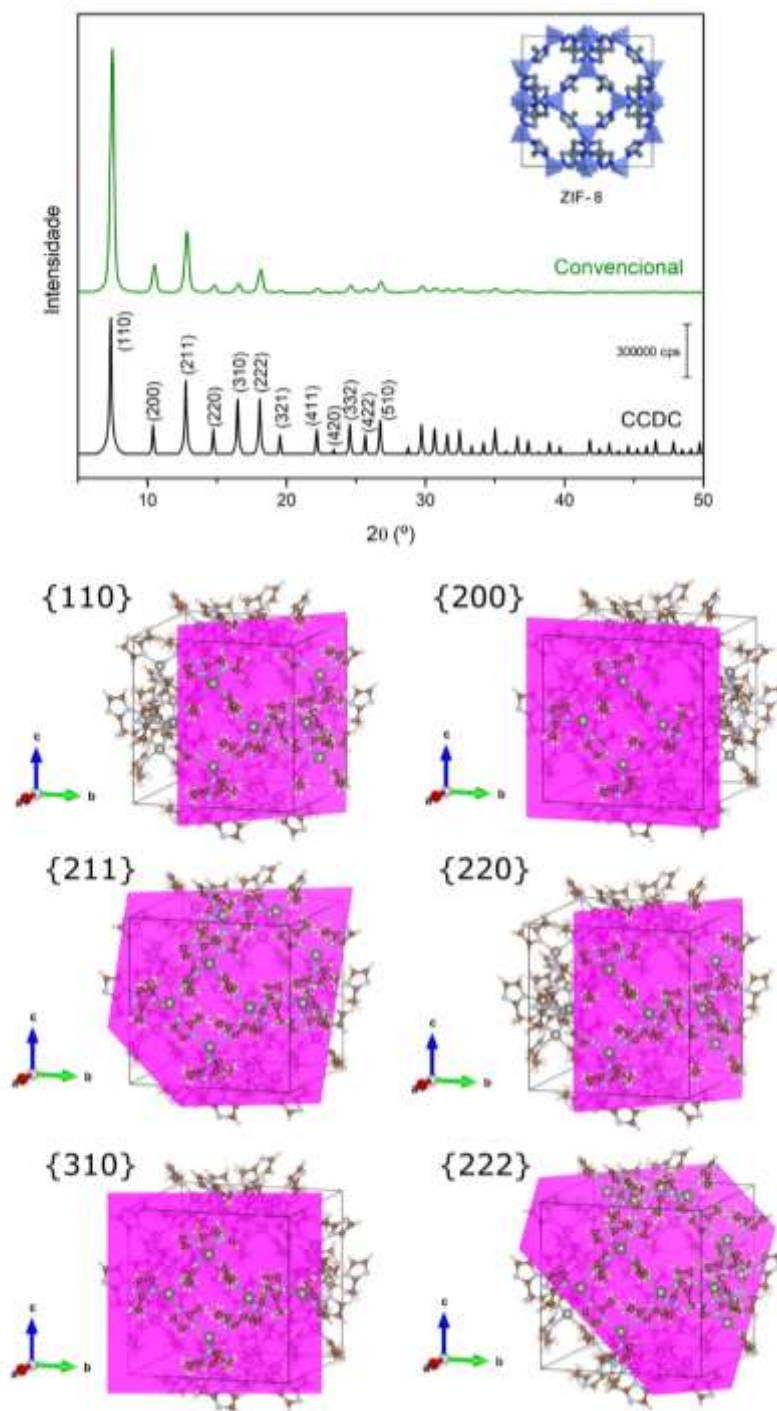
Por fim, a atuação do surfactante na formação da CTA-MCM-41, bem como os meios pelos quais as propriedades dessa sílica podem ser alteradas pela interação ânion-surfactante, tornaram-se mais claros. Os resultados corroboram o mecanismo de síntese do tipo {S+, X-, I-} (S: surfactante; X: ânion; I: sílica) e abrem novas possibilidades para o estudo de mecanismos de formação de sílicas.

5.2. CTA⁺ e ZIF-8

5.2.1. Compreendendo a estrutura da ZIF-8

A Figura 42 mostra o difratograma da amostra Convencional com os principais picos identificados com suas respectivas famílias de planos cristalográficos, e comparados com os dados da *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC, nº 602542). Também é possível visualizar, para as seis primeiras famílias de planos, a representação de um dos planos dentro da célula unitária, bem como suas informações na Tabela 6. O difratograma apresenta o mesmo padrão daquele apresentado por Cho et al. (2018). Análises de Refinamento pelo método de Rietveld revelam que a célula unitária possui como parâmetros $a=b=c=0,169$ nm, em que a, b e c correspondem à metade da aresta da célula. Sendo assim, a gaiola sodalita, representada no canto superior direito da Figura 42, possui 0,338 nm ($0,169$ nm x2) de comprimento, sendo este o tamanho dos microporos, como também foi determinado por Banerjee *et al.* (2008). A distribuição de tamanhos de cristalito determinado por Rietveld pode ser verificado na Figura 43, e o tamanho médio é de 35,4 nm. Este valor está na faixa de tamanhos de cristalito geralmente encontrados na literatura, isto é, de 20 a 90 nm. (Zhang et al., 2019).

Figura 42: Difratoograma da ZIF-8 proveniente da amostra Convencional e comparado com os dados da CCDC. Abaixo, a representação dos seis planos cristalográficos mais importantes.



Autoria própria

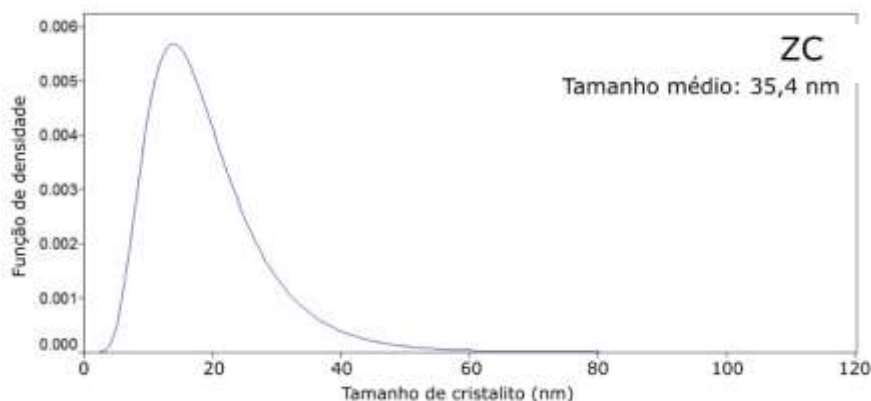
Tabela 6: Informações dos 23 primeiros picos de difração e seus respectivos planos cristalográficos.

Número do pico	2θ (°)	Planos cristalográficos (hkl)	Distância interplanar d_{hkl} (nm)	Intensidade relativa (%)*
1	7,33	(110)	1,205	100,0
2	10,38	(200)	0,852	12,3
3	12,72	(211)	0,695	27,2
4	14,70	(220)	0,602	3,7
5	16,44	(310)	0,539	4,6
6	18,02	(222)	0,492	11,5
7	19,48	(321)	0,455	1,1
8	20,84	(400)	0,426	0,0
9	22,12	(411)	0,402	1,9
10	22,12	(330)	0,402	0,3
11	23,33	(420)	0,381	0,3
12	24,49	(332)	0,363	3,7
13	25,60	(422)	0,348	1,9
14	26,66	(510)	0,334	0,2
15	26,66	(431)	0,334	5,7
16	28,68	(521)	0,311	0,6
17	29,64	(440)	0,301	3,3
18	30,57	(530)	0,292	0,1
19	30,57	(433)	0,292	2,3
20	31,48	(600)	0,284	0,1
21	31,48	(442)	0,284	1,7
22	32,37	(611)	0,276	0,2
23	32,37	(532)	0,276	2,0

Autoria própria

*Em relação à intensidade do primeiro pico

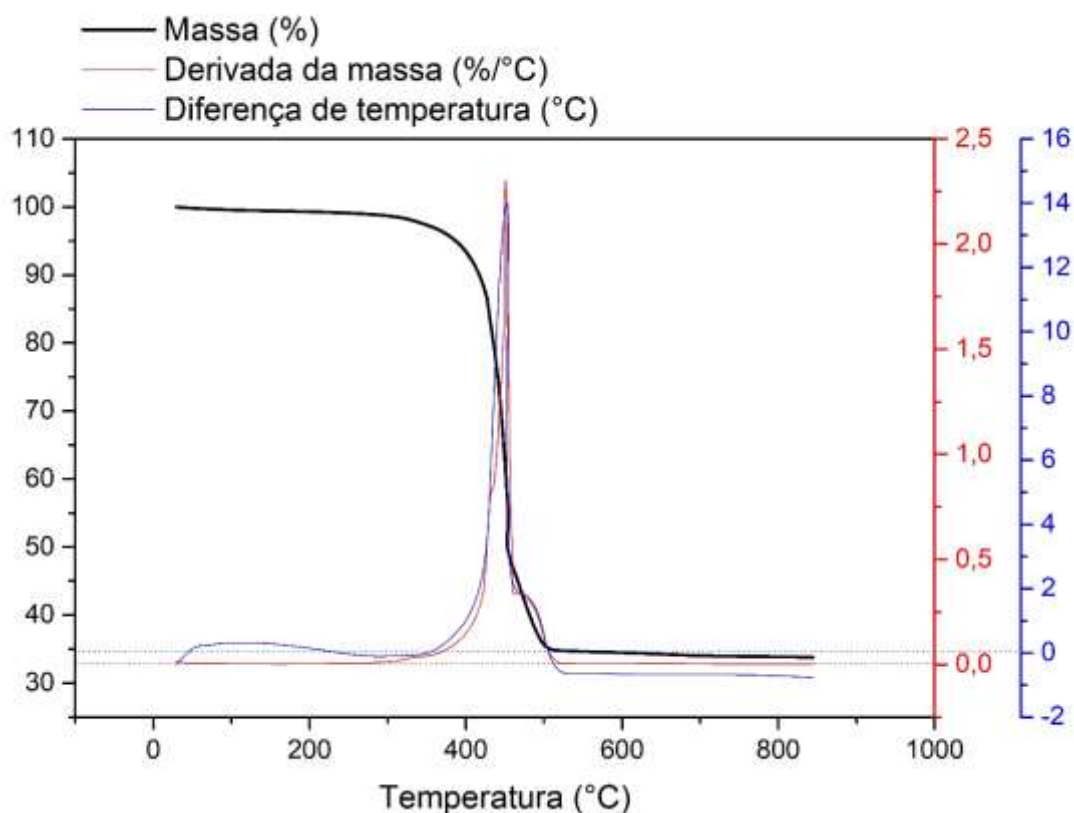
Figura 43: Distribuição dos tamanhos de cristalito para a amostra Convencional obtida por Refinamento de Rietveld.



Autoria própria

E como pode-se descrever a estabilidade térmica de uma amostra de ZIF-8 típica? A Figura 44 mostra a Termogravimetria (TG) em atmosfera oxidante para a amostra Convencional. Pode-se notar uma queda de massa que se inicia, durante o aquecimento, em uma temperatura próxima a 300°C e se estende até 500°C. A derivada da massa mostra um pico acentuado em 451°C, e outro pico em 476°C, indicando que nestas temperaturas o processo de perda de massa é acentuado. Diversos autores relataram esta queda de massa em duas etapas atribuindo-a à termólise da ZIF-8, isto é, à decomposição térmica da estrutura. Assim o fizeram, por exemplo, Cravillon *et al.* (2009) e Wu *et al.* (2019). Ademais, ambos os processos são exotérmicos, como pode-se observar pelas diferenças de temperatura (curva azul) com valores positivos. Wu *et al.* (2019) mostram ainda que, ao fim deste processo de decomposição exotérmica exposta à atmosfera oxidante, resta na amostra apenas óxido de zinco (ZnO). Ora, para a completa transformação de determinada massa de ZIF-8 em ZnO, restariam ao fim do processo apenas 35% da massa original, e de fato é o que se observa na Figura 44. Por fim, pode-se dizer que a estrutura da ZIF-8 é termicamente estável até a temperatura de 300°C aproximadamente, acima da qual, em atmosfera oxidante, começa a se transformar em ZnO.

Figura 44: Termogravimetria da amostra Convencional em atmosfera oxidante.



Autoria própria

Com o objetivo de compreender de que forma o surfactante CTAB pode atuar na síntese da ZIF-8, e se essa ação poderia se dar em conjunto com o aminoácido L-Histidina, como sugere a literatura, foi sintetizado um primeiro conjunto de amostras da seguinte forma: uma amostra em que nenhum dos dois compostos foi adicionado na síntese, uma em que somente o CTAB está presente, uma em que há apenas L-Histidina, e uma onde os dois compostos estão presentes. Estas amostras são chamadas, respectivamente, de W-0C-0H, W-4C-0H, W-0C-4H, W-4C-4H. Para melhor compreensão de cada termo na nomenclatura, remeter à seção 4.1.2.

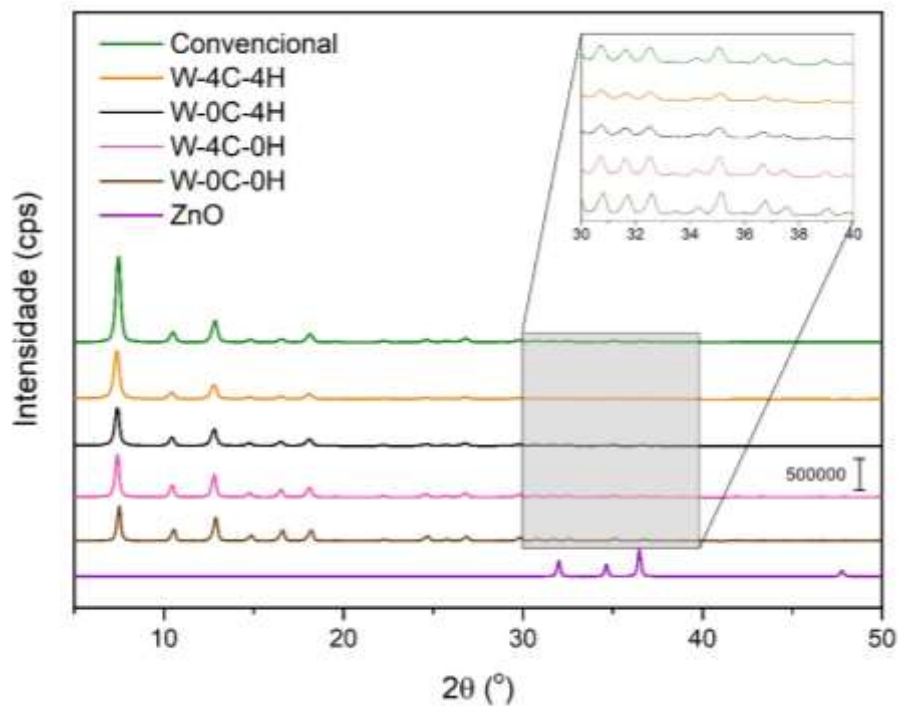
Depois, para aprofundar no entendimento do papel do surfactante, foi sintetizado um novo conjunto onde o teor de L-Histidina é fixo, e o teor de CTAB varia: W-0C-4H, W-0,25C-4H, W-1C-4H, W-2C-4H e W-4C-4H.

Os resultados serão expostos separadamente para cada grupo.

5.2.2. CTAB e L-Histidina na síntese da ZIF-8

Primeiramente, para o primeiro grupo de amostras, verificou-se se a síntese com CTAB e L-Histidina é de fato capaz de formar ZIF-8. A Figura 45 mostra os difratogramas referentes a elas, e é possível notar o perfil típico da estrutura sodalita, confirmando a formação da ZIF. Além disso, é possível verificar na Tabela 7 os resultados provenientes do refinamento de Rietveld, incluindo os valores da célula unitária e o tamanho médio de cristalito.

Figura 45: Difratogramas do primeiro conjunto de amostras de ZIF-8.



Autoria própria

Tabela 7: Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito para o primeiro grupo de amostras de ZIF-8.

Amostra	Parâmetros de rede			Tamanho de cristalito (nm)	R _{wp} (%)	S
	a (nm)	b (nm)	c (nm)			
W-0C-0H	0,34	0,34	0,34	29,47±0,17	12,6	6,7
W-0C-4H	0,34	0,34	0,34	29,38±0,14	12,5	6,8
W-4C-0H	0,34	0,34	0,34	25,00±0,06	7,0	3,9
W-4C-4H	0,34	0,34	0,34	19,77±0,07	4,3	2,4

Autoria própria

Nota-se que a adição de L-Histidina unicamente não altera os parâmetros de rede nem os tamanhos de cristalito³. O CTAB, por sua vez, quando adicionado à síntese, diminui o tamanho de cristalito em 4,47 nm⁴. De fato, a cristalização da ZIF-8 envolve espécies iônicas — cátions zinco e ânions 2-metilimidazolato —, então é razoável que os cátions CTA⁺ possam perturbar em maior ou menor grau a cristalização, enquanto a L-Histidina, um composto neutro, não o faz. Quando ambos os compostos estão presentes⁵, há uma diminuição no tamanho dos cristalitos de 29,47±0,17 para 19,77±0,07 nm.

A Figura 45 ainda mostra uma ampliação na faixa de ângulos entre 30 e 40, onde pode-se verificar a ausência de picos de difração em 31,8°, 34,6° e 36,3°, que correspondem aos planos cristalográficos (100), (002) e (101) da fase de ZnO cuja estrutura é do tipo Wurtzita. Essa fase pode aparecer como um contaminante da ZIF-8, como pode ser em visto no trabalho de Wu et al. (2014), por exemplo, mas não foi o caso aqui.

Uma vez confirmada a estrutura de ZIF-8 e suas nuances, cabe agora observar macroscopicamente e microscopicamente o material formado. A Figura 46 mostra

³ Comparar as amostras W-0C-0H e W-0C-4H.

⁴ Comparar as amostras W-0C-0H e W-4C-0H.

⁵ Amostra W-4C-4H.

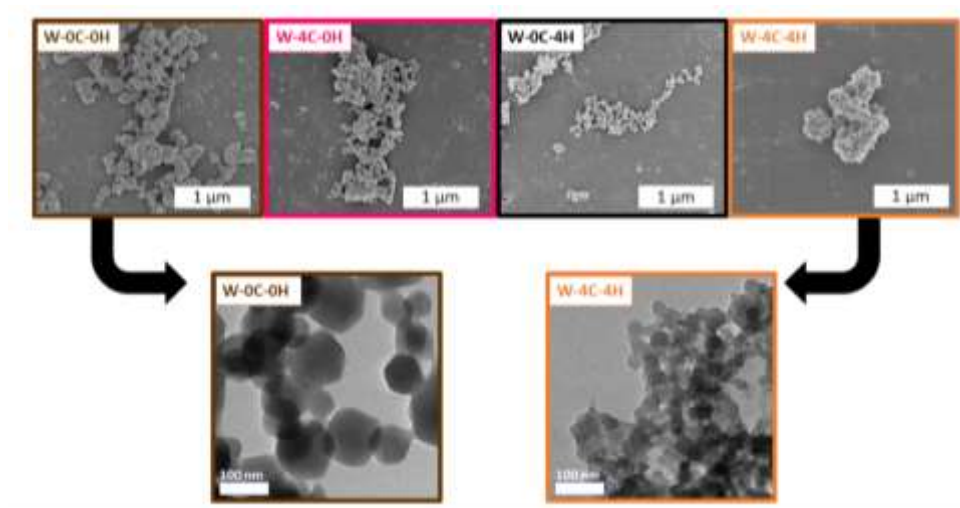
imagens do pó resultante da síntese das quatro amostras. É notável a diferença de coloração da amostra W-4C-4H, na qual foram adicionados ambos o CTAB e a L-Histidina na síntese: ela é consideravelmente mais amarelada que as demais. Uma ampliação de 100000x feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode ser vista na Figura 47, juntamente com imagens de Microscopia de Transmissão (MET) para as amostras W-0C-0H e W-4C-4H. Abaixo, na Figura 48, a distribuição de tamanho de partículas para todas elas. Os hábitos cristalinos comuns para a ZIF-8 são dodecaédrico rômbo e cúbico (Malekmohammadi et al., 2019; Troyano et al., 2019), e a amostra W-0C-0H apresenta hábito de dodecaedro rômbo, com tamanho mediano de 129 nm, ligeiramente maior que a convencional, de 107 nm.

Figura 46: Imagens dos pós resultantes das sínteses.



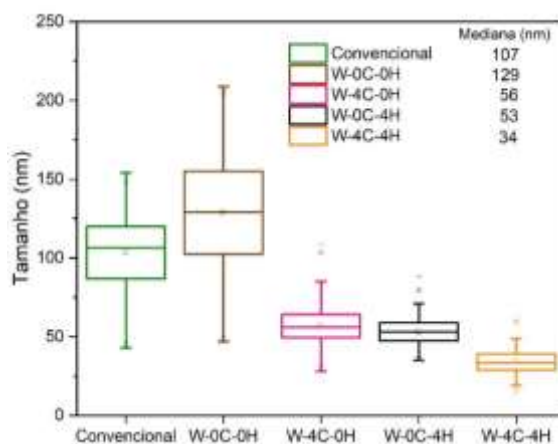
Autoria própria

Figura 47: MEV do primeiro conjunto de amostras de ZIF-8 (acima) e MET das amostras W-0C-0H e W-4C-4H (abaixo).



Autoria própria

Figura 48: Distribuição de tamanhos de partícula do primeiro conjunto de amostras de ZIF-8.



Autoria própria

Adicionando-se CTAB ou L-Histidina, por sua vez, as partículas ficam menores, com 56 e 53 nm, respectivamente, cerca de 50 nm menor que a convencional, e o hábito já não é bem definido. como esperado para partículas nanométricas. De fato, quando no processo de cristalização a nucleação é favorecida em detrimento do crescimento dos cristais, há uma tendência para formação de partículas de tamanho reduzido e hábito indefinido, como observado.

É importante ressaltar que a amostra W-4C-4H não só se apresenta macroscopicamente com uma coloração diferenciada, mas também microscopicamente com uma organização peculiar. A Figura 47 mostra que essa amostra é composta por aglomerados de partículas. Na ampliação em MET isso se torna evidente: embora aglomerada, ela é composta por nanopartículas como as demais. As nanopartículas possuem em média 34 nm, mas os aglomerados podem chegar a até 10 μm .

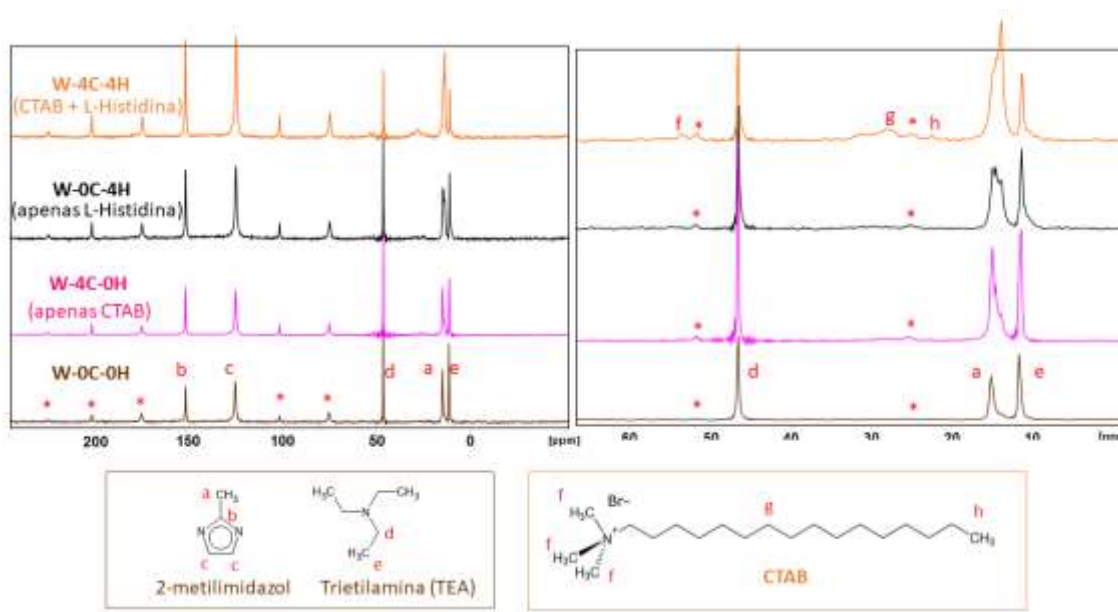
E quanto à diferença de coloração: qual é sua causa? Trata-se de defeitos cristalinos na estrutura. Existem alguns defeitos cristalinos pontuais chamados defeitos de Schottky que acontecem em cristais iônicos e podem se manifestar como

excesso de cátions ou excesso de ânions (Kelly; Knowles, 2012). Como o próprio nome sugere, o excesso de cátions se dá quando há mais cátions que ânions na estrutura, e as vacâncias dos ânions são ocupadas por elétrons. Estes, por sua vez, tornam-se capazes de absorver radiação eletromagnética e emití-la na região do visível, e por isso tais elétrons são chamados de centros de cor, ou centros-F⁶. Alguns exemplos de cristais que, quando apresentam excesso de cátions, trazem coloração são o cloreto de potássio (violeta), cloreto de sódio (amarelo), fluoreto de lítio (LiF) e óxido de zinco (ZnO). Ou seja, os cristais que contém cátions zinco em excesso podem apresentar coloração amarela. Ora, a ZIF-8 é uma rede iônica que contém cátions zinco, portanto muito provavelmente a amostra ZW-4C-4H apresenta cátions zinco em excesso.

Para estudar melhor os defeitos cristalinos e o papel do CTAB e L-Histidina na síntese, foram feitas análises de ¹³C RMN por meio de experimentos de HPDEC, como mostra a Figura 49. Foram identificados principalmente os sinais referentes aos carbonos típicos dos compostos 2-metilimidazolato (2-MeIM) e Trietilamina (TEA). É interessante notar que pico referente ao carbono da metila do 2-MeIM apresenta desdobramentos. Isso se deve às diferentes conformações que o ânion pode apresentar em meio à estrutura, graças à sua capacidade de rotação (Hobday et al., 2018). No experimento de HPDEC, no entanto, torna-se mais evidente a presença de outros sinais na amostra W-4C-4H: os carbonos referentes ao CTAB. Portanto, o surfactante provavelmente provoca defeitos pontuais na estrutura cristalina, que por sua vez podem estar causando a coloração amarelada da amostra W-4C-4H.

⁶ Do alemão *Farbe*, que significa “cor”.

Figura 49: Medidas de ^{13}C RMN feitas para o primeiro conjunto de amostras de ZIF-8.



Os picos identificados com * são bandas laterais de rotação.

A L-Histidina também é responsável pelos defeitos cristalinos? Não foram identificados nos espectros sinais referentes aos carbonos deste aminoácido. Alguns autores como Wu et al. (2014) e Chan et al. (2018) sugerem que a L-Histidina teria a capacidade de ser incorporada à estrutura da ZIF-8 como substituinte do 2-metilimidazol, porque o aminoácido também possui um grupo imidazol. Isso, no entanto, não parece ser possível. Os resultados de ^{13}C RMN são contrários a essa hipótese. Além disso, se a L-Histidina substituísse o 2-metilimidazol, seria esperado que uma síntese realizada apenas com aquela e sem este formaria igualmente ZIF-8, mas o teste foi feito e isso não acontece. Além disso, as evidências propostas pelos autores para defender que a L-histidina possa ser incorporada à ZIF-8 são bastante questionáveis. Wu et al (2014) não trazem nenhuma evidência experimental da incorporação de L-Histidina na rede, apenas propõem como hipótese para explicar o surgimento de mesoporos na ZIF-8, cuja existência também é questionável, como já discutido na seção de Revisão Bibliográfica. Quanto a Chan et al (2018), trazem como

principal evidência espectros de FTIR para uma ZIF-8 sintetizada com L-Histidina e uma convencional, sendo que aquela apresenta um pico em 1627 cm^{-1} que esta não possui, ao que os autores atribuem arbitrariamente à carboxila da L-Histidina.

No entanto, é importante destacar que este aminoácido tem um papel importante na síntese: embora ele não fique retido no sólido final, já foi demonstrado que sua adição na síntese reduz significativamente o tamanho das partículas. Além disso, parece haver alguma ação conjunta entre L-Histidina e CTAB quanto à criação de defeitos, mudança de cor e aglomeração, já que somente a amostra W-4C-4H apresenta essas peculiaridades (única amostra sintetizada com ambos os compostos).

Conclui-se, assim, que CTAB e L-Histidina isoladamente não provocam mudanças estruturais na ZIF-8, mas causam diminuição de tamanho de partícula. Esta diminuição é considerável e pode chegar a até 50 nm sem aglomerações, sendo que tamanhos típicos para sínteses em métodos solvotérmico estão na faixa de 100 nm (Franke et al. 2021). O CTAB pode ficar adsorvido na ZIF-8, e quando isso acontece, ele parece favorecer a formação de defeitos cristalinos e a aglutinação das partículas, o que se reflete macroscopicamente como um pó de coloração amarelada, enquanto os convencionais são brancos. Porém, não há evidências suficientes para explicar o papel da L-Histidina na síntese, embora haja evidências de uma sinergia com os cátions CTA^+ na criação dessas perturbações.

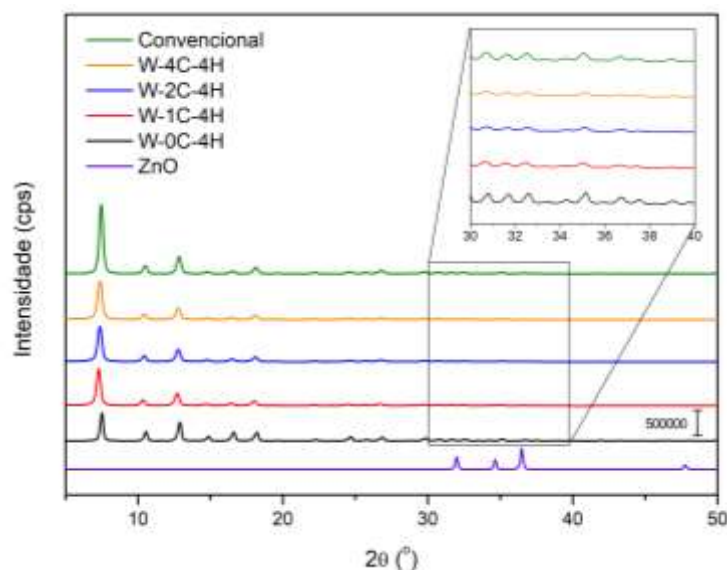
Sabendo disso, foram sintetizadas, como já mencionado, amostras com teor fixo de L-Histidina e teor variável de CTAB, para melhor compreender o papel do CTAB na síntese. Suas caracterizações estão a seguir, e a avaliação catalítica de todas essas amostras virá adiante.

5.2.3. O Teor de CTAB

Foram sintetizadas as amostras W-0C-4H, W-0,25C-4H, W-1C-4H, W-2C-4H e W-4C-4H, ou seja, com diferentes teores de CTAB. Os difratogramas referentes a elas podem ser vistos na Figura 50. Nota-se que todas as amostras apresentam estrutura de ZIF-8, estrutura do tipo SOD, e não houve formação de fases contaminantes, como a de ZnO. Entretanto, como pode ser visto na Tabela 8, as amostras sintetizadas pelo método de Wu et al. (2014) apresentam menor intensidade relativa dos picos quando comparadas à amostra convencional: em torno de 70% desta. Isso não se deve necessariamente a uma diminuição de cristalinidade, mas pode ocorrer também devido a uma diminuição dos tamanhos de cristalito.

Além disso, estão apresentados Tabela 9 os resultados de refinamento de Rietveld. É possível perceber que, conforme aumenta-se o teor de CTAB na síntese, os parâmetros de rede cristalina permanecem inalterados, mas os tamanhos de cristalito tendem a diminuir: comparando as amostras W-0C-4H e W-4C-4H há uma diferença de cerca de 10 nm entre os tamanhos médios de cristalito.

Figura 50: Difratogramas das amostras de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB.



Autoria própria

Tabela 8: Valores de intensidade relativa⁷ determinados a partir dos difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes teores de CTAB.

Amostra	Intensidade relativa (%)
Convencional	100
W-0C-4H	61,9
W-1C-4H	71,2
W-2C-4H	73,0
W-4C-4H	76,6

Autoria própria

Tabela 9: Medidas determinadas por refinamento Rietveld a partir dos difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes teores de CTAB.

Amostra	Parâmetros de rede			Tamanho de cristalito (nm)	R_{wp}[*] (%)	S[*]
	a (nm)	b (nm)	c (nm)			
W-0C-4H	0,34	0,34	0,34	29,38±0,14	12,5	6,8
W-0,25C-4H	0,34	0,34	0,34	18,94±0,10	3,8	2,2
W-1C-4H	0,34	0,34	0,34	20,6±0,2	4,2	2,3
W-2C-4H	0,34	0,34	0,34	20,45±0,18	4,5	1,8
W-4C-4H	0,34	0,34	0,34	19,77±0,07	4,3	2,4

*R_{wp} e S são parâmetros de ajuste. Quanto menor o valor daquele e quanto mais próximo de 1 é este, melhor considera-se o ajuste.

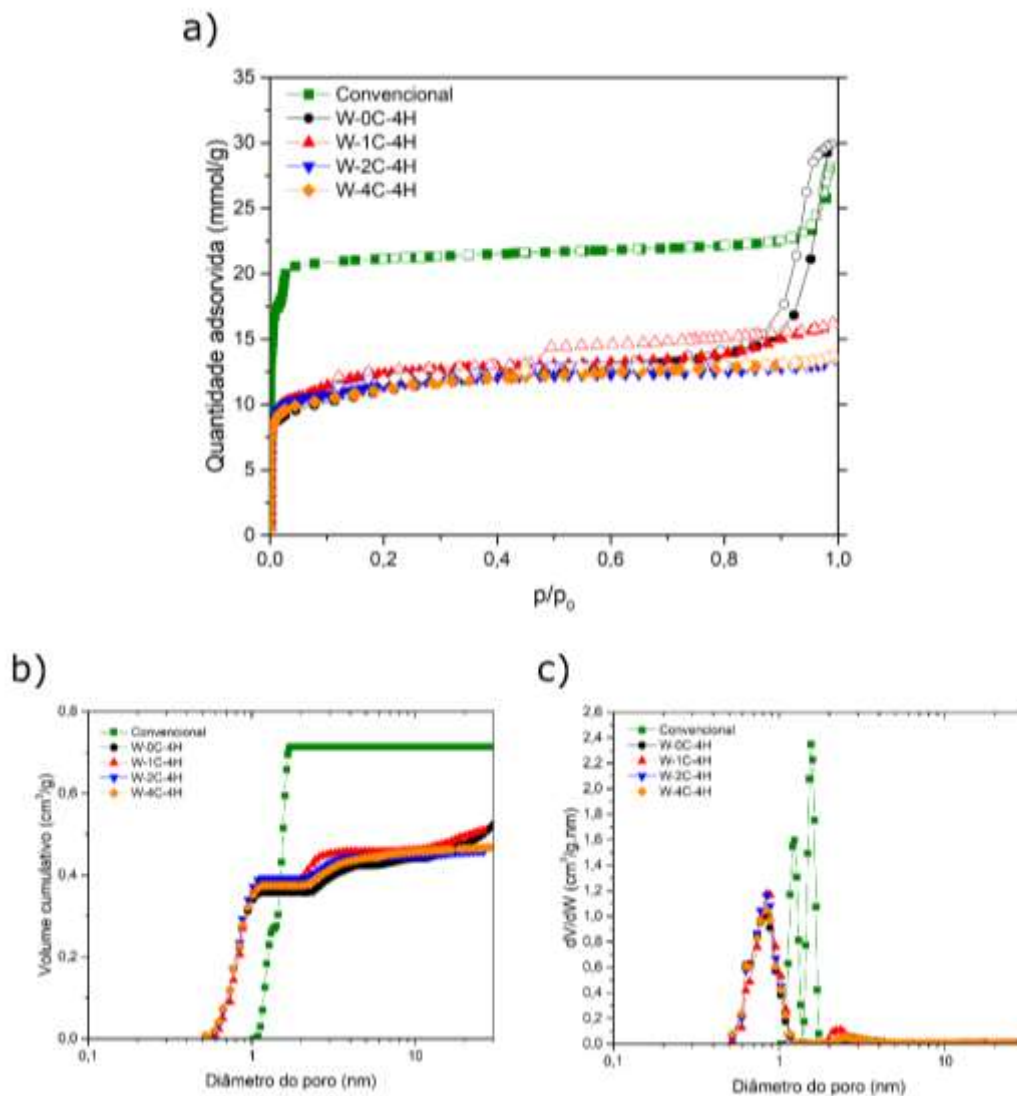
Quanto às propriedades texturais, essas amostras apresentam algumas peculiaridades. A Figura 51 mostra as isotermas de fisissorção de N₂ a 77K, bem como os tratamentos feitos pelo método NLDFT, que estimam volume e diâmetro dos poros. A Tabela 10 traz os valores estimados. Nota-se que as isotermas são todas de tipo 1 segundo a classificação da IUPAC, ou seja, são típicas de materiais microporosos.

⁷ O valor de intensidade considerado foi a soma das áreas dos seis primeiros picos, e admitiu-se como 100% o valor determinado para a amostra Convencional. A intensidade para as demais amostras é sempre relativa a esta.

Enquanto a amostra convencional apresenta 0,71 cm³/g de microporos, as amostras sintetizadas pelo método de Wu et al. (2014) possuem em média 0,38 cm³/g. Embora a síntese com CTAB e L-Histidina leve à formação de um volume menor de microporos quando comparada à Convencional, entre elas o volume é equivalente, independentemente da quantidade de CTAB utilizada. Como não é esperado que haja formação de material amorfo na síntese de ZIF-8, e não foi identificada a formação de nenhuma outra fase cristalina (Figura 50), a explicação mais provável para a diferença de volume de microporos é que, nas amostras ZW, os poros não sejam totalmente acessíveis pela técnica de adsorção de N₂ por estarem parcialmente ocluídos com trietilamina, como já demonstrado por RMN para amostras semelhantes (Figura 49).

Não apenas o volume dos microporos muda entre as sínteses, mas também o seu diâmetro. Curiosamente, a amostra Convencional possui dois típicos diâmetros na faixa de microporos: 1,22 e 1,57 nm. Algumas hipóteses diferentes são encontradas na literatura para esse fenômeno. Hobday et al. (2018) sugerem que os ânions imidazolato apresentam ao menos duas conformações típicas dentro da estrutura da ZIF-8, o que confere dois diâmetros para a abertura dos poros. Já Park et al. (2006), nas informações suplementares de seu trabalho, atribuem essa adsorção em duas etapas não a poros de diâmetros diferentes, mas a uma reorganização das moléculas adsorvidas a partir de uma determinada pressão. Os autores observaram que esse fenômeno também ocorre para a adsorção de Argônio sobre ZIF-8. Neste trabalho, os resultados de RMN parecem concordar com a primeira hipótese, já que realmente foi observada uma multiplicidade para os picos do carbono referente à carbonila do imidazolato (Figura 49), indicando que deve haver realmente diferentes conformações/organizações da própria rede.

Figura 51: Medidas de propriedades texturais de ZIF-8 sintetizada com diferentes teores de CTAB: (a) isotermas de fisissorção de N₂ a 77K; (b) Volume adsorvido e (c) derivada do volume em função do diâmetro de poro⁸.



Autoria própria

⁸ Os diâmetros de poro foram determinados pelo método *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) utilizando o software Micromeritics ©.

Tabela 10: Propriedades texturais de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB.

Amostra	V. Microporos (cm ³ /g)	D. Microporos (nm)	V. Mesoporos (cm ³ /g)	D. Mesoporos (nm)	Área externa ⁹ (m ² /g)
Convencional	0,71	1,22 / 1,57	0,00	-	100,1
W-0C-4H	0,36	0,83	0,07	2,53	120,6
W-1C-4H	0,38	0,86	0,08	2,38	65,6
W-2C-4H	0,39	0,84	0,05	2,50	34,0
W-4C-4H	0,37	0,83	0,08	2,51	33,1

Autoria própria

Nota-se, também, que os microporos para as amostras com CTAB são menores que os obtidos na amostra Convencional: possuem em média 0,84 nm de diâmetro. Isso provavelmente se deve a presença de trietilamina adsorvida nos poros, causando oclusão parcial. Apesar disso, para todas as amostras, o diâmetro medido é maior do que o diâmetro convencionalmente apresentado para a ZIF-8 por medidas cristalográficas: 0,34 nm. De fato, é conhecido que a ZIF-8 possui propriedades texturais pouco usuais. Sua estrutura não é rígida, e ela pode moldar-se para adsorver moléculas cujo tamanho é maior que sua própria abertura de poro (Zhang et al., 2012), de forma que isotermas de adsorção acusam diâmetros elevados — que não são falsos, porque a abertura de poro pode realmente expandir-se.

Além disso, foi detectado para as amostras contendo CTAB um volume de mesoporos entre 0,05 e 0,08 cm³/g, ou seja, não é formada uma quantidade significativa de mesoporos. A título de comparação, óxidos mesoporos geralmente apresentam entre 0,20 e 0,40 cm³/g mesoporos, e mesmo a MCM-41 apresenta cerca

⁹ Determinado pelo método t-plot.

de 0,80 cm³/g. Logo, a quantidade de mesoporos formada aqui é insignificante. Na literatura, igualmente, ZIF-8 mesoporosa sintetizada com CTAB nunca foi obtida. A seção 2.2.4 já apresentou algumas críticas aos trabalhos que dizem apresentar ZIF-8 mesoporosa com CTAB, mas aqui cabe ainda uma nova observação sobre o trabalho de Wu et al. (2014): a luz de tudo o que já foi apresentado sobre as micelas de CTAB, é muito improvável que o modelo proposto pelos autores para a formação dos mesoporos (conforme Figura 18) seja consistente. Os autores apresentam várias micelas carregadas positivamente, todas confinadas em um mesmo poro, o que é inviável. Ainda que se formasse uma única micela agregada e não várias, elas deveriam organizar-se de forma alongada e dispersa: nunca se ouviu falar de uma micela esférica de 20 nm para o CTAB, como sugerem os autores.

Ainda sobre a Tabela 10, nota-se que para as amostras sintetizadas pelo método de Wu, houve uma diminuição na área externa específica conforme aumentou-se o teor de CTAB na síntese. Isso ocorre porque houve um aumento no tamanho efetivo das partículas devido a formação dos aglomerados.

Concluindo as propriedades texturais: a síntese pelo método de Wu et al. (2014) produz amostras menos cristalinas, logo menos microporosas que a síntese convencional. O teor de CTAB não altera o volume de microporos, e este surfactante não produziu, nas condições aqui utilizadas, um volume considerável de mesoporos. E a estrutura não-rígida da ZIF-8 permite a identificação de microporos de tamanhos variáveis. O volume de microporos tem um papel importante na atividade catalítica, como se verá em breve.

Antes disso, vale destacar algo sobre a coloração das amostras. A Figura 52 mostra que, conforme aumenta-se o teor de CTAB na síntese, mais amarelado é o pó obtido. Isso confirma o resultado de ¹³C RMN já mostrado anteriormente: os cátions

CTA⁺, em conjunto com a L-Histidina, tendem a formar defeitos cristalinos na estrutura, levando à criação de centros-F e à aparição da cor amarelada. E fica aqui evidente: quanto maior o teor de CTAB, mais pronunciado é esse efeito. Não apenas defeitos cristalinos, mas também aglomeração de partículas.

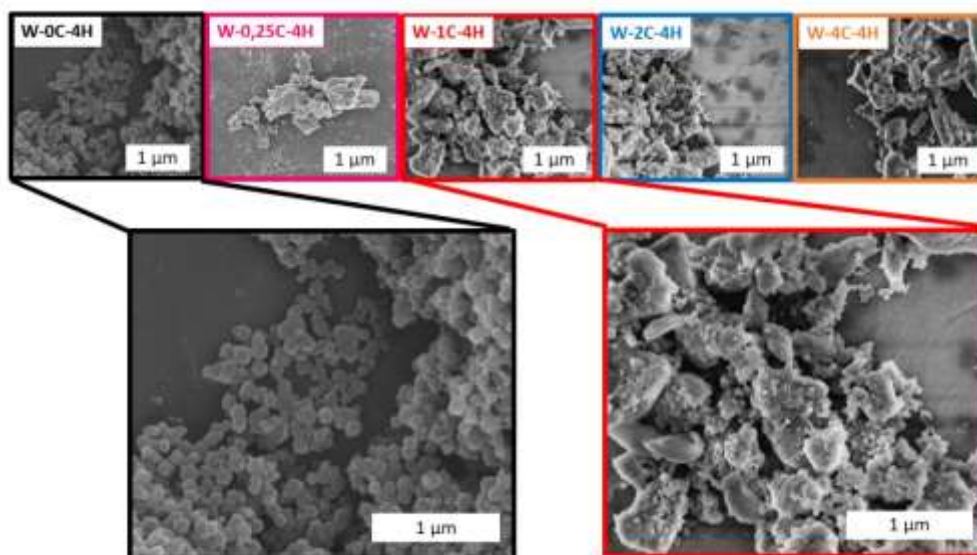
Figura 52: Imagens dos pós resultantes das sínteses de ZIF-8 com diferentes teores de CTAB.



Autoria própria

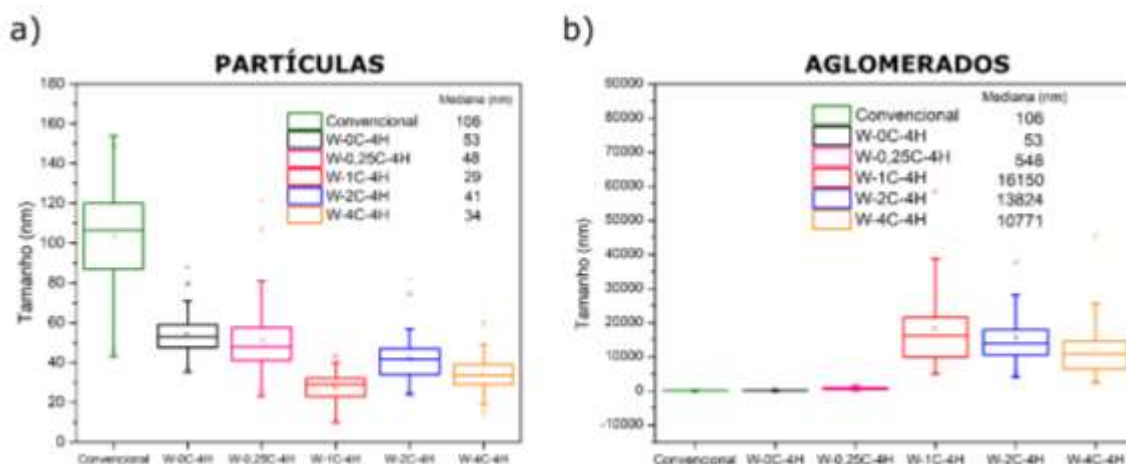
As Figura 53 e Figura **54** mostram que, quanto maior o teor de CTAB na síntese, mais aglomeradas são as partículas, e embora as partículas tenham valor médio de tamanho entre 30 e 50 nm, seus aglomerados podem chegar a até 16 μm . Para todas as amostras contendo CTAB, houve aglomeração significativa, o que não aconteceu com as amostras Convencional e W-0C-4H. Pode-se dizer que as amostras Convencional, W-0C-4H e W-0,25C-4H são nanométricas, mas as demais são micrométricas.

Figura 53: Imagens de MEV das amostras de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB.



Autoria própria

Figura 54: Distribuição de tamanhos de partículas de ZIF-8 sintetizadas com diferentes teores de CTAB: (a) partículas; (b) aglomerados.



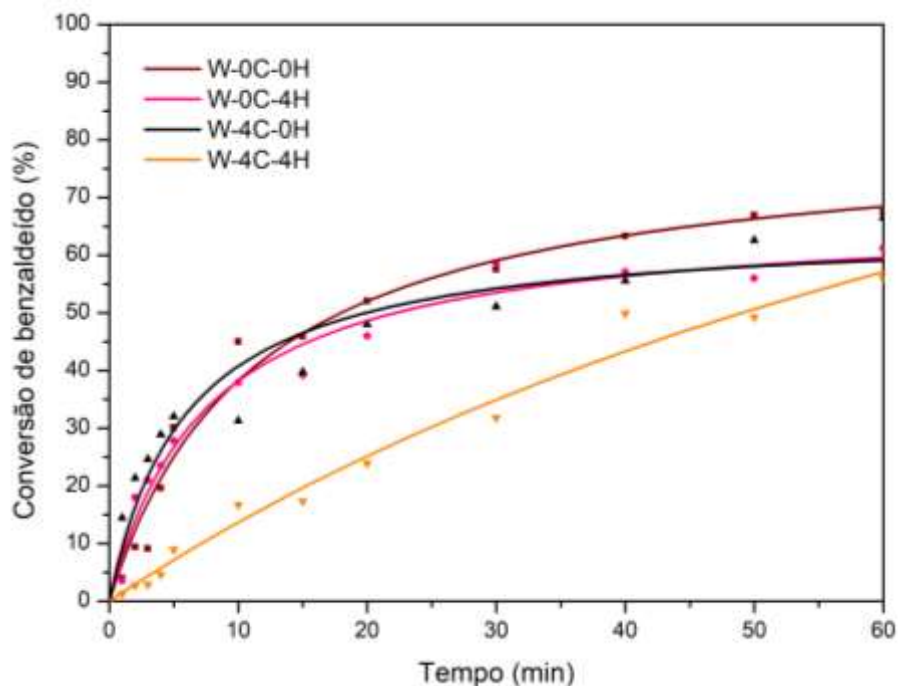
Autoria própria

5.2.4. Propriedades Catalíticas

A Figura 55 mostra a atividade catalítica na reação de condensação de Knoevenagel do primeiro conjunto de amostras: W-0C-0H, W-4C-0H, W-0C-4H e W-4C-4H, enquanto a Tabela 11 traz os valores de derivada para o ponto inicial da curva

($t=0$). O ponto inicial é aquele em que a atividade é mais evidente, uma vez que todos os sítios catalíticos e todos os reagentes estão disponíveis. A condições ambientes, para todas as amostras obtém-se uma conversão superior a 50% em apenas uma hora. E todas as amostras têm atividade semelhante, com exceção da W-4C-4H, como se pode ver pela proximidade das curvas e pelos valores de derivada, que variam entre 7 e 11 %/min, enquanto para a amostra W-4C-4H, o valor é expressivamente menor: apenas 2,3 %/min. Lembrando que a amostra W-4C-4H é constituída por aglomerados cujo tamanho médio é 10,7 μm , enquanto as demais amostras são nanométricas, compreende-se a diferença de atividade: os aglomerados dificultam a transferência de massa no interior das partículas, levando a menor acessibilidade aos sítios catalíticos da ZIF-8.

Figura 55: Conversão de benzaldeído em função do tempo - primeiro conjunto de amostras¹⁰.



Autoria própria

¹⁰ Condições reacionais: Condensação de Knoevenagel a 40°C, solvente etanol (85% em relação à massa total), 3% de catalisador (em relação à massa dos reagentes).

Tabela 11: Medidas de atividade catalítica no tempo inicial - derivada no ponto t=0.

Amostra	Derivada no ponto zero (%.min⁻¹)
W-0C-0H	7,2
W-4C-0H	8,9
W-0C-4H	10,9
W-4C-4H	2,3

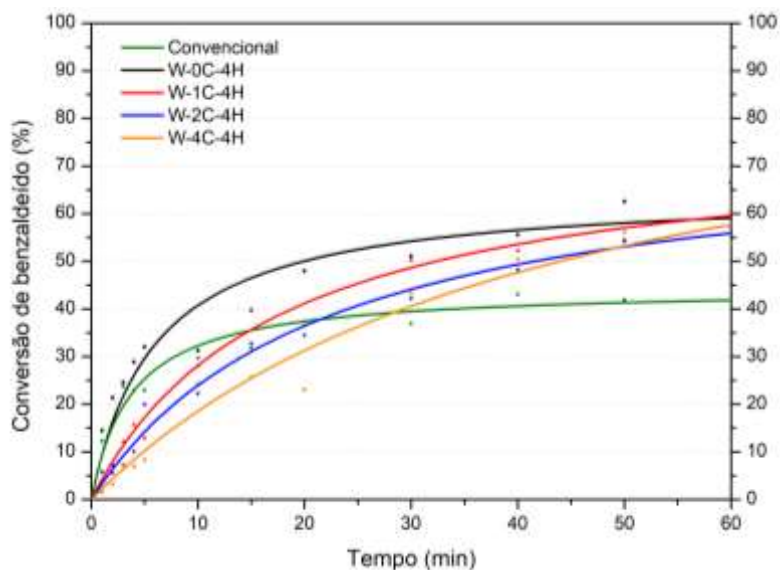
Autoria própria

Comparando as amostras, é possível concluir: adicionando-se CTAB à síntese, o tamanho das partículas diminui em 57%; adicionando-se L-Histidina à síntese, o tamanho das partículas diminui em 59%; em ambos os casos, há um ganho de atividade¹¹, de 23% e 51%, respectivamente. No entanto, esse ganho, que se deve a diminuição do tamanho de partícula, manifesta-se principalmente no início da reação, sendo que a tendência geral ao longo do tempo é de que o desempenho das amostras seja o mesmo, chegando a converter em torno de 60% de benzaldeído em 1h. Quando CTAB e L-Histidina são adicionados à síntese simultaneamente, ocorre aglomeração de partículas e queda da atividade catalítica em 68,1%.

Quanto ao segundo conjunto de amostras, com teor variável de CTAB, os resultados de atividade catalítica podem ser vistos na Figura 56 e na Tabela 12. Conforme aumenta-se o teor de CTAB, a atividade catalítica diminui: para as amostras W-0C-4H, W-1C-4H, W-2C-4H e W-4C-4H, tem-se os seguintes valores de derivada no ponto zero: 10,9; 4,4; 3,5 e 2,3 %/min, respectivamente.

¹¹ Comparando-se as derivadas em t=0.

Figura 56: Conversão de benzaldeído em função do tempo - segundo conjunto de amostras¹².



Autoria própria

Tabela 12: Medidas de atividade catalítica no tempo inicial - derivada no ponto t=0. Segundo conjunto de amostras.

Amostra	Derivada no ponto zero (min ⁻¹)
Convencional	11,8
W-0C-4H	10,9
W-1C-4H	4,4
W-2C-4H	3,5
W-4C-4H	2,3

Autoria própria

A amostra W-0C-4H é nanométrica e possui a maior atividade. As amostras que não são nanométricas (ver Figura 54 – b) atingem a mesma conversão após uma

¹² Condições reacionais: Condensação de Knoevenagel a 40°C, solvente etanol (85% em relação à massa total), 3% de catalisador (em relação à massa dos reagentes).

hora, mas têm menor atividade em tempos iniciais. Mais uma vez, observa-se que a aglomeração de partículas provoca dificuldade de difusão de reagentes e produtos, diminuindo a atividade, e que as diferenças de atividade devido ao tamanho de partícula manifestam-se principalmente nos tempos iniciais.

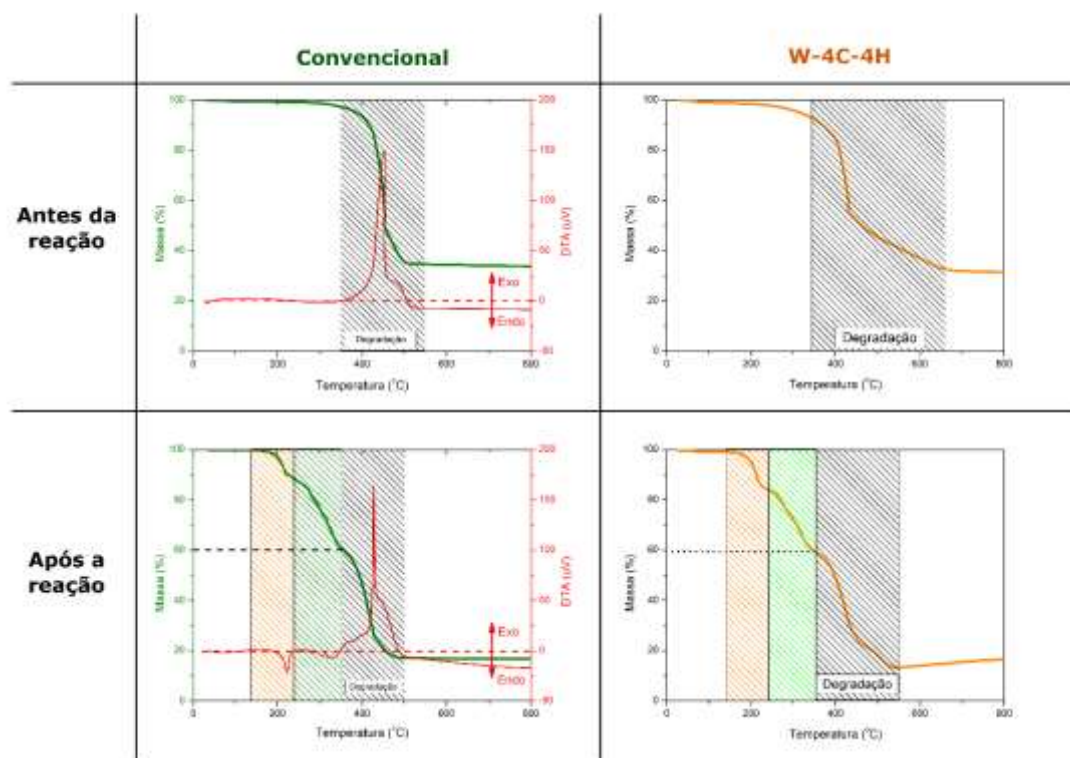
No entanto, quando se compara a atividade dessas amostras, nota-se uma diferença interessante: a amostra Convencional tem alta atividade em tempos iniciais, da mesma ordem da amostra W-0C-4H, mas a convencional perde atividade ao longo do tempo, convertendo cerca de 20% a menos que as demais após uma hora. Como mostra a Figura 56, a alta atividade em tempos iniciais pode ser atribuída ao tamanho de partícula: tanto a Convencional como a W-0C-4H são nanométricas e possuem alto desempenho em tempos iniciais. Mas o que provoca a queda de atividade da amostra Convencional ao longo do tempo?

Para responder a essa pergunta, foi proposta a seguinte hipótese: uma vez que a amostra Convencional tem um volume de microporos maior que aquelas sintetizadas pelo método de Wu et al. (2014), e seus poros também têm uma abertura maior (ver Tabela 10), é possível que a amostra Convencional apresente uma capacidade de adsorção mais pronunciada que as demais, adsorvendo os reagentes e/ou produtos ao longo do tempo e impedindo a continuidade da reação. Se essa hipótese for verdadeira, então seria possível encontrar pistas através da análise de Termogravimetria (TG).

Foram analisadas por TG duas amostras significativas antes e após a reação: Convencional e W-4C-4H. Foram escolhidas essas duas porque todas as amostras da série W-xC-yH convertem 60% de benzaldeído após 1h de reação, enquanto a Convencional converte apenas 40% (Figura 56). A Figura 57 mostra que ambas as amostras têm termogramas muito semelhantes antes da reação. A amostra

Convencional apresenta dois eventos exotérmicos entre 350 e 550°C, que correspondem à termólise da ZIF-8, como já discutido na seção 5.2.1 e na Figura 44. O mesmo pode ser observado para a W-4C-4H, com uma diferença: a termólise deste catalisador parece ser mais lenta e se prolonga até a temperatura de 650°C. O mais intrigante, no entanto, está nos termogramas para os mesmos materiais pós-reação: o evento de termólise continua presente, mas surgem ao menos dois novos eventos em temperaturas mais reduzidas, ambos endotérmicos. Pode ser um indício de material adsorvido durante a reação, sendo que os eventos endotérmico pós-reação observados sejam de dessorção; mas não é possível provar.

Figura 57: Termogramas das amostras Convencional e W-4C-4H antes e após a reação.



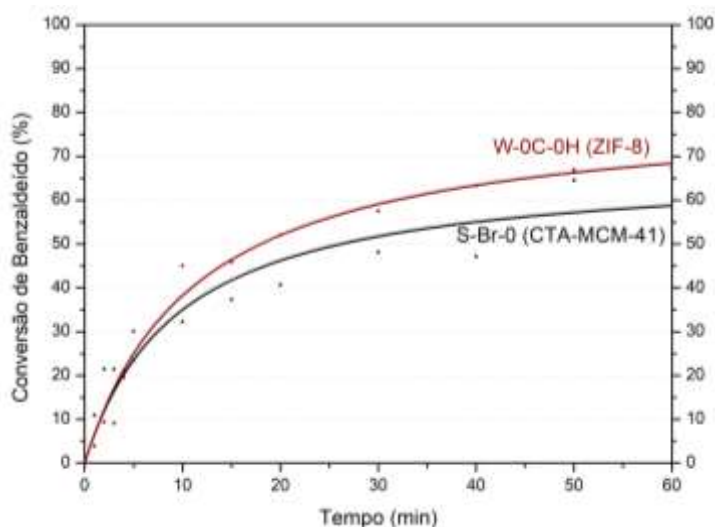
Autoria própria

Portanto, a hipótese de adsorção permanece possível, mas sem comprovação. Mas se ela de fato ocorre, é certo que ela não é a responsável pela queda de atividade

da Convencional, uma vez que ocorre também na amostra W-4C-4H sem perdas de atividade. Nota-se, no entanto, que a ZIF-8 sofre mudança em termos de massa após a condensação de Knoevenagel nas condições aqui utilizadas, e é bastante provável que sua causa seja de fato adsorção de reagentes e/ou produtos. Assim, a diferença de estados estacionários quanto à conversão entre as duas amostras deve-se a algum processo de desativação do catalisador Convencional, e não a um fenômeno termodinâmico.

Por fim, foram comparadas as atividades catalíticas das amostras mais ativas dentro do grupo das CTA-MCM-41 e das ZIF-8. Trata-se dos catalisadores S-Br-0 e W-0C-0H, respectivamente. A Figura 58 revela que ambas têm um desempenho semelhante ao longo do tempo de reação, mas a W-0C-0H converte 10% mais benzaldeído que a S-Br-0 após 1h de reação, ou seja, aquela é ligeiramente mais ativa que esta. Sendo a CTA-MCM-41 conhecida por sua boa atividade catalítica básica, ressalta-se aqui: a ZIF-8 é também uma boa candidata para reações alcalinas, sobretudo a amostra W-0C-0H, cuja síntese não leva CTAB ou L-Histidina.

Figura 58: Comparação de atividades catalíticas em condensação de Knoevenagel entre os catalisadores W-0C-0H e S-Br-0.



Autoria própria

5.2.5. Conclusões – Parte 2

A presença de CTAB e L-Histidina não impede a formação de estrutura SOD na ZIF-8, nem forma fase contaminantes, mas diminui a cristalinidade. Ambos os compostos causam diminuição do tamanho de partícula, mas não há formação de um volume considerável de mesoporos. Não foram encontradas evidências de incorporação de L-Histidina ou CTAB na estrutura cristalina da ZIF-8 para qualquer amostra, mas quando ambos são adicionados simultaneamente na síntese, alguns efeitos são observados:

- O pó resultante apresenta coloração amarelada, pois formam-se defeitos cristalinos pontuais;
- Forma-se um volume menor de microporos, e seus diâmetros são menores quando comparados aos da ZIF-8 Convencional;
- As partículas tendem a formar grandes agregados, o que diminui a atividade catalítica, sobretudo no início da reação (tempos reduzidos), devido a efeitos de transferência de massa e diminuição da acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos.

De modo geral, as partículas nanométricas apresentaram elevada atividade em condensação de Knoevenagel, e as micrométricas (aglomerados) tiveram seu desempenho reduzido devido aos efeitos de acessibilidade.

Como contribuições relevantes sobre o estudo da ZIF-8, tem-se:

- Foram sintetizadas partículas de 50 nm em meio aquoso, quando o mais comum era de 100 nm ou maiores;
- Sintetizou-se um catalisador (W-0C-0H) mais ativo que a CTA-MCM-41 em catálise básica;

- Compreendeu-se o papel relevante do CTAB e da L-Histidina no tamanho das partículas e na formação de defeitos cristalinos;
- Ao contrário do que propõem alguns trabalhos recentes, há evidências de que a L-Histidina não se incorpora à estrutura cristalina da ZIF-8 e nem o CTAB pode formar nela mesoporos;
- Foram elucidadas as diferenças nas propriedades texturais causadas por diferentes métodos de síntese, e novas evidências foram trazidas a respeito da não rigidez da estrutura da ZIF-8 e suas propriedades de adsorção pouco usuais.
- Demonstrou-se a influência dos agregados de partículas sobre a atividade catalítica, e que a adição de CTAB à síntese tende a diminuir a atividade.

6. CONCLUSÕES GERAIS

O surfactante hexadeciltrimetilamônio (CTA⁺) foi extensamente estudado na síntese de dois catalisadores básicos de interesse: CTA-MCM-41 e ZIF-8.

Ficou demonstrado que as micelas de CTA⁺ presentes na síntese da CTA-MCM-41 são sensíveis à adição de ânions que alteram as propriedades estruturais e catalíticas dessas sílicas. Em particular, a adição de ânions prejudica a formação das sílicas, desorganizando os poros, levando a uma menor retenção de CTA⁺ no sólido, menos sítios catalíticos e menor atividade catalítica básica, embora não altere a basicidade dos sítios. Isso se deve à interação dos ânions com as micelas, especialmente os mais cosmotrópicos segundo a série de Hoffmeister, que alteram a morfologia das micelas e dificulta sua interação com os silicatos. Além disso, novas luzes foram lançadas na compreensão do mecanismo de síntese dessa sílica, que definitivamente deve levar a presença de ânions no meio em consideração. A amostra mais ativa é aquela que não levou ânions na síntese.

Quanto à ZIF-8, a adição de cátions CTA⁺ na síntese não prejudica a formação da estrutura e nem leva a formação de fases contaminantes. Quando adicionado à síntese juntamente com o aminoácido L-Histidina, forma um ZIF-8 com defeitos cristalinos pontuais e coloração amarelada. No geral, ambos os compostos (CTAB e L-Histidina), tendem a diminuir o tamanho das partículas, de forma que foi possível obter ZIF-8 de até 50 nm, mas em comparação com uma ZIF-8 convencional, essa redução não é suficiente para aumentar consideravelmente a atividade catalítica. Quando CTAB e L-Histidina são adicionados em conjunto, no entanto, formam-se partículas consideravelmente aglomeradas, o que gera dificuldades de transferência de massa de reagentes ou produtos e perda de atividade catalítica. Além disso, em nenhum dos ensaios feitos houve formação de um volume apreciável de mesoporos

na ZIF-8. Apesar disso, a síntese pelo método de Wu et al (2014) mostrou-se promissora para a produção de ZIF-8 voltada para catálise básica, formando um catalisador ligeiramente mais ativo do que a CTA-MCM-41.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELHAMID, H. N.; ZOU, X. Template-free and room temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate framework nanoparticles and their dye and CO₂ sorption. **Green Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 1074–1084, 2018. Royal Society of Chemistry.

ABEZGAUZ, L.; KUPERKAR, K.; HASSAN, P. A.; et al. Effect of Hofmeister anions on micellization and micellar growth of the surfactant cetylpyridinium chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 1, p. 83–92, 2010.

ADNAN, M.; LI, K.; WANG, J.; XU, L.; YAN, Y. Hierarchical ZIF-8 toward immobilizing burkholderia cepacia lipase for application in biodiesel preparation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 5, 2018.

AMARANTE, S. F.; FREIRE, M. A.; MENDES, D. T. S. L.; FREITAS, L. S.; RAMOS, A. L. D. 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. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.006>>. .

ANH TRAN, V.; NHU QUYNH, L. T.; THI VO, T. T.; et al. Experimental and computational investigation of a green Knoevenagel condensation catalyzed by zeolitic imidazolate framework-8. **Environmental Research**, v. 204, n. PD, p. 112364, 2022. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112364>>. .

ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H.; CARDOSO, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 14–21, 2013.

DE ARAÚJO, J. A.; CARDOSO, D. Hybrid silica with bimodal mesopore system:

Synthesis and catalytic evaluation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 51–58, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.12.016>>. .

ARRUDA DE ARAÚJO, J. **Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster**, 2013. Universidade Federal de São Carlos.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S. Dependence of the size of micelles on the salt effect in ionic micellar solutions. **Chemical Physics Letters**, 2002.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; MENON, S. V. G.; DASANNACHARYA, B. A. Role of inter-micellar interaction on micellar growth. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 213–214, n. C, p. 607–609, 1995.

ATKIN, R.; CRAIG, V. S. J.; WANLESS, E. J.; BIGGS, S. The influence of chain length and electrolyte on the adsorption kinetics of cationic surfactants at the silica-aqueous solution interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, n. 2, p. 236–244, 2003. Academic Press Inc.

AVCI, C.; ARIÑEZ-SORIANO, J.; CARNÉ-SÁNCHEZ, A.; et al. Post-Synthetic Anisotropic Wet-Chemical Etching of Colloidal Sodalite ZIF Crystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 48, p. 14417–14421, 2015.

BADIEI, A. R.; CANTOURNET, S.; MORIN, M.; BONNEVIOT, L. Anion effect on surface density of silanolate groups in As-synthesized mesoporous silicas. **Langmuir**, v. 14, n. 25, p. 7087–7090, 1998.

BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. **Science**, v. 319, n. 5865, p.

939–943, 2008.

BAO, Q.; LOU, Y.; XING, T.; CHEN, J. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 37, p. 170–173, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2013.09.061>>. .

BARBOSA, J. P. **Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres**, 2014. Universidade Federal de São Carlos.

BARTET, D.; GAMBOA, C.; SEPÚLVEDA, L. Association of Anions to Cationic Micelles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 272–275, 1980. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. .

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; KENNEDY, G. J.; et al. Molecular Or Supramolecular Templating: Defining The Role of Surfactant Chemistry In the Formation of M41S and Zeolitic Molecular Sieves. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1216–1821, 1994.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.

BHATTACHARJEE, S.; JANG, M. S.; KWON, H. J.; AHN, W. S. Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 18, n. 4, p. 101–127, 2014.

BUTOVA, V. V; BUDNYK, A. P.; BULANOVA, E. A.; LAMBERTI, C.; SOLDATOV, A. V. Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA. **Solid State Sciences**, v. 69, p. 13–21, 2017. Elsevier Masson SAS. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.002>>. .

CHAN, J.; ZHANG, H.; NOLVACHAI, Y.; et al. Incorporation of Homochirality into a Zeolitic Imidazolate Framework Membrane for Efficient Chiral Separation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 130, n. 52, p. 17376–17380, 2018.

CHENG, C. F.; LUAN, Z.; KLINOWSKI, J. The Role of Surfactant Micelles in the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. **Langmuir**, v. 11, n. 7, p. 2815–2819, 1995.

CHEONG, L. Z.; WEI, Y.; WANG, H.; et al. Facile fabrication of a stable and recyclable lipase@amine-functionalized ZIF-8 nanoparticles for esters hydrolysis and transesterification. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 8, 2017. Journal of Nanoparticle Research.

CHIZALLET, C.; LAZARE, S.; BAZER-BACHI, D.; 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.

CHO, H. Y.; KIM, J.; KIM, S. N.; AHN, W. S. High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 169, p. 180–184, 2013. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.012>>. .

CHO, K. Y.; AN, H.; DO, X. H.; et al. Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 39, p. 18912–18919, 2018. Royal Society of Chemistry.

CHOU, L. Y.; HU, P.; ZHUANG, J.; et al. Formation of hollow and mesoporous structures in single-crystalline microcrystals of metal-organic frameworks via double-solvent mediated overgrowth. **Nanoscale**, v. 7, n. 46, p. 19408–19412, 2015.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; GUIL-LÓPEZ, R.; IBORRA, S.; PRIMO, J. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the preparation of fine chemicals: A new route for the preparation of jasminaldehyde with high selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 175, n. 1, p. 70–79, 1998.

CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S. J.; et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410–1412, 2009.

DANACI, D.; SINGH, R.; XIAO, P.; WEBLEY, P. A. Assessment of ZIF materials for CO₂ capture from high pressure natural gas streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 486–493, 2015. Elsevier B.V.

DUAN, C.; LI, F.; XIAO, J.; et al. Rapid room-temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks with high space-time yield. **Science China Materials**, v. 60, n. 12, p. 1205–1214, 2017.

DUAN, C.; YU, Y.; LI, F.; WU, Y.; XI, H. Ultrafast room-temperature synthesis of hierarchically porous metal-organic frameworks with high space-time yields. **CrystEngComm**, v. 22, n. 15, p. 2675–2680, 2020. Royal Society of Chemistry.

DUAN, J.; PAN, Y.; PACHECO, F.; et al. High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 303–310, 2015. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.038>>. .

ECHCHAHED, B.; MORIN, M.; BLAIS, S.; et al. Ion mediation and surface charge density in phase transition of micelle templated silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44–45, p. 53–63, 2001.

EID, J. G.; DE PAULA, G. M.; CARDOSO, D. Heterogeneous transesterification catalyzed by silicas containing basic sites. **Molecular Catalysis**, v. 531, n. March, p. 112631, 2022. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112631>>. .

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 1, p. 190–196, 2010. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.015>>. .

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 15, p. 3596–3610, 1997.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M.; et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v. 267, n. 5201, p. 1138–1143, 1995. American Association for the Advancement of Science.

FRANKE, K. N. **Estudo de MOFs zeolíticas de imidazolato com Zn (II) e Co (II) e emprego na condensação de Knoevenagel** Estudo de MOFs zeolíticas de imidazolato com Zn (II) e Co (II) e emprego na condensação de Knoevenagel, 2021. Universidade Federal de São Carlos.

FRANKE, K. N.; RIBEIRO, M. E.; CARDOSO, D. Zeolitic imidazolate frameworks

containing Zn as catalysts for the Knoevenagel condensation reaction. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2021. Springer International Publishing. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s43153-021-00193-4>>. .

GAWEL, N. J.; JARRET, R. L. A Modified CTAB DNA Extraction Procedure for Musa and Ipomoea. **Plant Molecular Biology**, v. 9, n. 3, p. 262–266, 1991.

GÉRARDIN, C.; REBOUL, J.; BONNE, M.; LEBEAU, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4217–4255, 2013.

GOYAL, P. S.; DASANNACHARYA, B. A.; KELKAR, V. K.; et al. Shapes and sizes of micelles in CTAB solutions. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 174, n. 1–4, p. 196–199, 1991.

GROSS, A. F.; SHERMAN, E.; VAJO, J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 18, p. 5458–5460, 2012.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, , n. 27, p. 207–2016, 1999.

GUO, Z.; LI, WEI; LI, WENXIU; et al. Hierarchically porous zeolitic imidazolate framework-8 with tunable mesostructure as Pickering interfacial catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, n. September 2020, p. 110677, 2021. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110677>>. .

HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5. triamine grafted material with exceptional CO₂ dynamic and equilibrium adsorption

performance. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 2, p. 446–458, 2007.

HE, M.; YAO, J.; LIU, Q.; et al. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 184, p. 55–60, 2014.

HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; MEHRABAN, Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 70–79, 2009.

HOBDAV, C. L.; WOODALL, C. H.; LENNOX, M. J.; et al. Understanding the adsorption process in ZIF-8 using high pressure crystallography and computational modelling. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018. Springer US. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03878-6>>. .

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.

HOOSHYAR, H.; SADEGHI, R. Influence of sodium salts on the micellization and interfacial behavior of cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 4, p. 983–992, 2015. American Chemical Society.

HRUBY, S. L.; SHANKS, B. H. Acid-base cooperativity in condensation reactions with functionalized mesoporous silica catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 1, p. 181–188, 2009. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.011>>.

HU, L.; YAN, Z.; ZHANG, J.; et al. Surfactant aggregates within deep eutectic solvent-assisted synthesis of hierarchical ZIF-8 with tunable porosity and enhanced catalytic activity. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 16, p. 11009–11023, 2019. Springer US. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03644-z>>. .

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, v. 368, n. 6469, p. 317–321, 1994.

IMAE, T.; IKEDA, S. Sphere-rod transition of micelles of tetradecyltrimethylammonium halides in aqueous sodium halide solutions and flexibility and entanglement of long rodlike micelles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 21, p. 5216–5223, 1986.

IWAMOTO, M.; TANAKA, Y.; SAWAMURA, N.; NAMBA, S. Remarkable Effect of Pore Size on the Catalytic Activity of Mesoporous Silica for the Acetalization of Cyclohexanone with Methanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 43, p. 13032–13033, 2003.

JIANG, Z.; XIE, J.; JIANG, D.; WEI, X.; CHEN, M. Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction. **CrystEngComm**, v. 15, n. 3, p. 560–569, 2013.

KELLY, A.; KNOWLES, K. M. **Crystallography and Crystal Defects**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2012.

KHAN, I. U.; OTHMAN, M. H. D.; JILANI, A.; et al. Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1072–1083, 2018. King Saud University. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.012>>. .

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F. Evolution of mesoporous materials during the calcination process: structural and chemical behavior. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44–45, p. 95–109, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181101001731>>. .

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; et al. Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, n. 1–3, p. 135–149, 2004.

LASPÉRAS, M.; LLORETT, T.; CHAVES, L.; et al. Amine functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 108, p. 75–82, 1997.

LEE, D. T.; ZHAO, J.; PETERSON, G. W.; PARSONS, G. N. Catalytic “mOF-Cloth” Formed via Directed Supramolecular Assembly of UiO-66-NH₂ Crystals on Atomic Layer Deposition-Coated Textiles for Rapid Degradation of Chemical Warfare Agent Simulants. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4894–4903, 2017.

LEE, Y. R.; DO, X. H.; HWANG, S. S.; BAEK, K. Y. Dual-functionalized ZIF-8 as an efficient acid-base bifunctional catalyst for the one-pot tandem reaction. **Catalysis Today**, v. 359, n. June 2019, p. 124–132, 2021. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.076>>. .

LEONTIDIS, E. Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 7, n. 1–2, p. 81–91, 2002. Elsevier BV.

LI, J. R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477–1504,

2009.

LI, Z.; XING, X.; MENG, D.; et al. Hierarchical Structure with Highly Ordered Macroporous-Mesoporous Metal-Organic Frameworks as Dual Function for CO₂ Fixation. **iScience**, v. 15, p. 514–523, 2019. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.006>>. .

LIU, Y.; KITA, H.; TANAKA, K.; et al. Mechanochemically synthesized ZIF-8 nanoparticles blended into 6FDA-TrMPD membranes for C₃H₆/C₃H₈ separation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 16, p. 1–11, 2021.

MA, B.; CHEONG, L. Z.; WENG, X.; TAN, C. P.; SHEN, C. Lipase@ZIF-8 nanoparticles-based biosensor for direct and sensitive detection of methyl parathion. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 509–516, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.176>>. .

MACHADO, D. C. **Estudo da influência de substâncias cosmotrópicas e caotrópicas na interação de moléculas unitárias orgânicas com nanoporos individuais protéicos**, 2010. Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em: <http://repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/2127/arquivo77_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. .

MALEKMOHAMMADI, M.; FATEMI, S.; RAZAVIAN, M.; NOURALISHAHI, A. A comparative study on ZIF-8 synthesis in aqueous and methanolic solutions: Effect of temperature and ligand content. **Solid State Sciences**, v. 91, n. January, p. 108–112, 2019.

MARTINEZ JOARISTI, A.; JUAN-ALCAÑIZ, J.; SERRA-CRESPO, P.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺

metal organic frameworks. **Crystal Growth and Design**, v. 12, n. 7, p. 3489–3498, 2012.

MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; DE AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D. Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, n. 1–2, p. 77–85, 2006.

MARTINS, L.; HÖLDERICH, W.; HAMMER, P.; CARDOSO, D. Preparation of different basic Si-MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 220–227, 2010.

MOL FILHO, F. DE P. S. **Formação de micelas em brometo de cetiltrimetilamônio em soluções aquosas de álcoois**, 1980. Universidade Federal de Santa Catarina.

MORGAN, J. D.; NAPPER, D. H.; WARR, G. G.; NICOL, S. K. Measurement of the Selective Adsorption of Ions at Air/Surfactant Solution Interfaces. **Langmuir**, v. 10, n. 3, p. 797–801, 1994.

MUKERJEE, P. The Nature of the Association Equilibria and Hydrophobic Bonding in Aqueous Solutions of Association Colloids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 1, n. 3, p. 241–375, 1967.

NIHONYANAGI, S.; YAMAGUCHI, S.; TAHARA, T. Counterion effect on interfacial water at charged interfaces and its relevance to the Hofmeister series. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 17, p. 6155–6158, 2014. American Chemical Society.

NORDIN, N. A. H. M.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A.; 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. Royal Society of

Chemistry.

O'KEEFFE, M.; PESKOV, M. A.; RAMSDEN, S. J.; YAGHI, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of , and Symbols for , Crystal Nets. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ar800124u>>. .

PANELLA, B.; HIRSCHER, M. Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals. **Advanced Materials**, v. 17, n. 5, p. 538–541, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200400946>>. .

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; 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.

PASTORE, H. O.; MUNSIGNATTI, M.; BITTENCOURT, D. R. S.; RIPPEL, M. M. Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1–2, p. 211–228, 1999. Elsevier.

DE PAULA, G. M.; EID, J. G.; CARDOSO, D. Converting glycerol into glycerol carbonate by transesterification with different esters: reaction steps and coproducts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 136, n. 1, p. 107–124, 2023. Springer International Publishing. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-023-02349-4>>. .

PILLINGER, M.; GONÇALVES, I. S.; LOPES, A. D.; et al. Mesoporous silica grafted with multiply bonded dimolybdenum cations: XAFS analysis and catalytic activity in cyclopentadiene polymerisation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 4, p. 696–702, 2002.

PIRES, P. A. R. **Síntese e Propriedades de Soluções de Tensoativos Catiônicos Derivados do (3-Dimetilaminopropil)amidas de Ácidos Carboxílicos**, 2002. Universidade de São Paulo.

RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1682–1701, 1996.

REN, J.; LEDWABA, M.; MUSYOKA, N. M.; et al. Structural defects in metal–organic frameworks (MOFs): Formation, detection and control towards practices of interests. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 349, p. 169–197, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.017>>. .

ROY, X.; THOMPSON, L. K.; COOMBS, N.; MACLACHLAN, M. J. Mesostructured prussian blue analogues. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 3, p. 511–514, 2008.

SAJID, M.; AYOUB, M.; UEMURA, Y.; et al. Comparative study of glycerol conversion to polyglycerol via conventional and microwave irradiation reactor. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 2101–2107, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.098>>. .

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 15, p. 3237–3261, 2001.

SEOANE, B.; DIKHTIARENKO, A.; MAYORAL, A.; et al. Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: Towards hierarchical MOFs? **CrystEngComm**, v. 17, n. 7, p. 1693–1700, 2015. Royal Society of Chemistry.

SILVA, J. F.; FERRACINE, E. D.; CARDOSO, D. Effects of different variables on the formation of mesopores in Y zeolite by the action of CTA⁺ surfactant. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 8, 2018.

SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; VASQUEZ, P. A. S.; CARDOSO, D. Synthesis and properties of MCM-41 with polymerizable CADMA cationic surfactant. **Catalysis Today**, v. 289, p. 2–13, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.041>>. .

SILVA, L. L.; ZAPELINI, I. W.; CARDOSO, D. Catalytic transesterification by hybrid silicas containing CnTA⁺ surfactants. **Catalysis Today**, v. 356, n. May 2019, p. 433–439, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.030>>. .

SOLSONA, B.; BLASCO, T.; LÓPEZ NIETO, J. M.; et al. Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 2, p. 443–452, 2001.

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.

SUBRAMANIAN, V.; DUCKER, W. A. Counterion effects on adsorbed micellar shape: experimental study of the role of polarizability and charge. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4447–4454, 2000.

SUGIHARA, G.; HISATOMI, M. Roles of Counterion Binding in the Micelle Formation of Ionic Surfactants in Water. **Journal of Japan Oil Chemists' Society**, v. 47, n. 7, p. 661- 683, 1998. Japan Oil Chemists' Society.

SUN, W.; ZHAI, X.; ZHAO, L. 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. Elsevier B.V. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.076>>. .

TAN, J. C.; BENNETT, T. D.; CHEETHAM, A. K. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 22, p. 9938–9943, 2010.

TRAN, U. P. N.; LE, K. K. A.; PHAN, N. T. S. 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.

TROYANO, J.; CARNÉ-SÁNCHEZ, A.; AVCI, C.; IMAZ, I.; MASPOCH, D. Colloidal metal-organic framework particles: The pioneering case of ZIF-8. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 23, p. 5534–5546, 2019.

VALLET-REGI, M.; RÁMILA, A.; DEL REAL, R. P.; PÉREZ-PARIENTE, J. A new property of MCM-41: Drug delivery system. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 308–311, 2001.

VALTCHEV, V. P.; BOZHILOV, K. N. Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15587–15598, 2004.

VARADE, D.; JOSHI, T.; ASWAL, V. K.; et al. Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, n. 1–3, p. 95–101, 2005. Elsevier.

VASILIEVA, E. A.; ZAKHAROV, S. V.; KURYASHOV, D. A.; et al. Supramolecular

systems based on cationic surfactants: an influence of hydrotropic salts and oppositely charged polyelectrolytes. **Russian Chemical Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1901–1905, 2015. Springer New York LLC.

VITTAL, R.; GOMATHI, H.; KIM, K. J. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 119, n. 1, p. 55–68, 2006.

WANG, S.; WANG, T.; ZHENG, H.; et al. Fabrication of mesoporous MOF nanosheets via surfactant-template method for C–S coupling reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 303, n. November 2019, 2020.

WU, C.; XIE, D.; MEI, Y.; 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. Royal Society of Chemistry.

WU, Y. N.; ZHOU, M.; ZHANG, B.; 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.

XIE, Z.; XU, W.; CUI, X.; WANG, Y. Recent Progress in Metal–Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Energy and Environmental Applications. **ChemSusChem**, v. 10, n. 8, p. 1645–1663, 2017.

XU, D.; FENG, J.; CHE, S. An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 9, p. 3612–3617, 2014.

XU, L.; LIU, YE; CHEN, Z.; et al. Surface-engineered gold nanorods: Promising DNA vaccine adjuvant for HIV-1 treatment. **Nano Letters**, v. 12, n. 4, p. 2003–2012, 2012.

YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S. **Introduction to Reticular Chemistry**. 2019.

YAN, X.; HU, X.; KOMARNENI, S. Facile synthesis of mesoporous MOF/silica composites. **RSC Advances**, v. 4, n. 101, p. 57501–57504, 2014. Royal Society of Chemistry.

YANG, H.; XU, R.; XUE, X.; LI, F.; LI, G. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 690–698, 2008.

YUE, C.; MAO, A.; WEI, Y.; LÜ, M. Knoevenagel condensation reaction catalyzed by task-specific ionic liquid under solvent-free conditions. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 7, p. 1571–1574, 2008.

ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41 silica. **Materials**, v. 11, n. 5, p. 1–11, 2018.

ZHANG, C.; LIVELY, R. P.; ZHANG, K.; et al. Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 16, p. 2130–2134, 2012.

ZHANG, H.; ZHAO, M.; LIN, Y. S. Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, n. December 2018, p. 201–210, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.035>>. .

ZHANG, Y.; JIA, Y.; LI, M.; HOU, L. 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.

ZHANG, Z.; XIAN, S.; XI, H.; WANG, H.; LI, Z. Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 20, p. 4878–4888, 2011. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.06.051>>. .

ZHAO, X.; SHI, Y.; CAI, Y.; MOU, S. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 1201–1206, 2008.

ZHENG, Y. Y.; LI, C. X.; DING, X. T.; et al. Detection of dopamine at graphene-ZIF-8 nanocomposite modified electrode. **Chinese Chemical Letters**, v. 28, n. 7, p. 1473–1478, 2017. Chinese Chemical Society. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.03.014>>. .

ANEXOS

Anexo 1: Levantamento de sínteses solvotérmicas da ZIF-8 na literatura.

Tabela 13: Levantamento de condições de síntese da ZIF-8.

Autores	Ano	Fonte de zinco	Solvente	Base	Zn : 2-melm : Base : solvente (mol)	T de reação (°C)	Tempo de reação (h)	Lavagem	T de secagem (°C)	Tratamento pós-síntese
Park <i>et al.</i>	2006	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	DMF	-	1 : 0,91 : 0 : 289,5	140	24	3x 10 mL DMF	ambiente	-
Banerjee <i>et al.</i>	2008	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	DMF	-	1 : 3 : 0 : 86,1	85	72	-	-	-
Cravillon <i>et al.</i>	2009	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MeOH	-	1 : 8 : 0 : 700	Ambiente	1	MeOH	40	-
Chizallet <i>et al.</i>	2010	Zn(OH) ₂	MeOH	NH ₄ OH	1 : 2 : 47 : 63	Ambiente	48	3x 100 mL H ₂ O/MeOH	-	-
Tran <i>et al.</i>	2011	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	DMF	-	1 : 0,92 : 0 : 265	140	24	3x 15 mL DMF	200	
Zhang <i>et al.</i>	2011	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	DMF	-	1 : 1 : 0 : 282	140	24	3x 10 mL DMF	100	Imerso em MeOH por 48h, evacuado por 5h, 200 °C por 2h
Gross <i>et al.</i>	2012	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	TEA	1 : 4-16 : 4-16 : 2255	Ambiente	1/6	2x H ₂ O	110	Vácuo a 150°C
Nordin <i>et al.</i>	2014	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	TEA	1 : 6 : 0-3,5 : 500	Ambiente	1/2	Muitas vezes H ₂ O	60	-

He <i>et al.</i>	2014	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	NH ₄ OH	1 : 2 : 32 : 157	Ambiente	1/6	3x H ₂ O até pH 7	60	-
Avci <i>et al.</i>	2015	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O	H ₂ O	-	1 : 10 : 0 : 406	Ambiente	5	Muitas vezes, MeOH	Ambiente + vácuo	-
Danaci <i>et al.</i>	2015	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O e MeOH	NH ₄ OH	1 : 2 : 156 : 1070	Ambiente	24	MeOH	120	-
Amarante <i>et al.</i>	2017	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MeOH	-	1 : 8 : 0 : ?	Ambiente	1	MeOH	40	-
Butova <i>et al.</i>	2017	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	TEA	1 : 4 : 1,9- 25,5 : 1240	120	24	50 mL H ₂ O	80 + vácuo	-
Cheong <i>et al.</i>	2017	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	-	1 : 70 : 0 : ?	Ambiente	2	3x H ₂ O	80	-
Cho <i>et al.</i>	2018	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MeOH	-	1 : 8,7 : 0 : 255,8	30	2	3x MeOH	70	180°C por 12h em vácuo
Abdelhamid; Zou	2018	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	NaOH	1 : 37 : 0- 2,25 : 2134	Ambiente	1	2x 20 mL EtOH	85	-
Ma <i>et al.</i>	2018	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	-	1 : 70 : 0 : 5602	Ambiente	1/2	3x H ₂ O	50	-
Wu <i>et al.</i>	2019	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MeOH	-	1 : 4 : 0 : 1214	Ambiente	24	3x MeOH	60	-
Duan <i>et al.</i>	2020	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MeOH	N,N,N,N- tetrametil-1, 6- hexanodiamina	1 : 1 : 1,5 : 500	Ambiente	1/10	2x 50mL MeOH	120	-

A Tabela 13 mostra que são comumente empregados como solventes N,N-dimetilformamida (DMF), metanol (MeOH) ou água. O primeiro é um solvente relativamente caro, por isso prefere-se os dois últimos. Para a síntese com metanol, é necessário o emprego de um menor excesso de ligante 2-metilimidazol do que quando comparado à síntese em meio aquoso (Chou *et al.*, 2015).

Segundo Gross *et al.* (2012), até o ano de 2012, a síntese de ZIF-8 em temperatura ambiente já era bem estabelecida, mas não com uso de água e sem excesso de ligante. Os autores contornaram isso com o uso de um agente desprotonador do ligante, isto é, uma base capaz de desprotonar o composto 2-metilimidazol, facilitando sua ligação com os cátions Zn^{2+} . Para isso, utilizaram a trietilamina (TEA) como agente desprotonador, produzindo ZIF-8 puro em meio aquoso e à temperatura ambiente em uma reação química praticamente instantânea. Além disso, observaram que a síntese em metanol necessita de menos TEA que a síntese em água para formar ZIF-8 puro. Comparando esta observação com o resultado já citado de Chou *et al.* (2015) sobre a necessidade de excesso de ligante, pode-se inferir que a formação de ZIF-8 ocorre com maior facilidade no solvente metanol do que em água. Apesar disso, a água continua sendo um solvente mais barato. É possível formar ZIF-8 mesmo sem um agente desprotonador, mas como é possível observar na tabela, estas sínteses são realizadas com metanol ou DMF como solvente; ou quando são realizadas com água, necessitam de excesso de 2-metilimidazol ou ânions acetato que atuem como base.

Gross *et al.* (2012) também observaram que o aumento do teor de TEA na síntese leva à formação de partículas menores, graças a uma maior facilidade no processo de nucleação, uma vez que esta base favorece a formação da estrutura. Este resultado

também foi observado por Nordin *et al.* (2014) e Khan *et al.* (2018). Além disso, Cravillon *et al.* (2009) relatam que um excesso de ligante também tende a formar partículas menores, e estas, em particular partículas nanométricas, são menos estáveis termicamente que partículas micrométricas.

Anexo 2: Tabelas e planilhas de síntese

Figura 59: Planilha de síntese da sílica S-Br-3NO₃.

Nome da amostra:	S-Br-3NO ₃	Data:		Células em amarelo não devem ser editadas			
Quantidade de mistura reacional a ser produzida [g]:	100						

Reagente	Proporção [mol]	Pureza [%]	Massa molar [g/mol]	Massa [g]	Fração mássica na mistura [g]	Massa na mistura [g]	Mol na mistura [mol]
TEOS	1	100	208.33	208.33	0.0548	5.4760	0.0263
CTABr	0.4	100	364.45	145.78	0.0383	3.8318	0.0105
NH ₃	12.5	28	17.03	212.875	0.0560	5.5954	0.3286
NaNO ₃	1.2	100	84.99	101.988	0.0268	2.6808	0.0315
Água	174	100	18.02	3135.48	0.8242	82.4161	4.5736
Razão NO ₃ /CTA	3		TOTAL	3804.453	1.0000	100.0000	4.9705

Reagente	Massa a pesar [g]	Massas pesadas no preparo [g]	pH da mistura de síntese:
TEOS	5.4760		pH após o tempo de síntese:
CTABr	3.8318		pH final da lavagem
NH ₃	19.9836		Massa do papel de secagem [g]:
NaNO ₃	2.6808		Massa p+v+amostra seca* [g]:
Água	68.0278		Massa de amostra produzida [g]
TOTAL	100.0000	0.0000	#REF!

Tabela 14: Proporções molares e massas utilizadas na síntese pelo método de Wu et al. (2014), para o teor de CTAB igual a 1, isto é, para produzir a amostra ZW-1.

Síntese de ZIF-8 (Wu et al. 2014)				
Componente	Massa molecular (g/mol)	Proporções molares	Massa (g)	n (mol)
Béquer 1				
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297,49	1	2,0000	0,0067
CTAB	364,45	1	2,4502	0,0067
L-Histidina	155,15	2,23	2,3260	0,0150
Água	18,02	1118	135,4423	7,5162
Béquer 2				
MeIMH	82,1	8	4,4156	0,0538
TEA	101,19	8	5,4423	0,0538
Água	18,02	1118	135,4423	7,5162
Total			287,5187	

Tabela 15: Proporções molares e massas utilizadas na síntese pelo método de Cho et al. (2018).

Síntese de ZIF-8 (Cho et al. 2018)				
Componente	Massa molecular (g/mol)	Proporções molares	Massa (g)	n (mol)
Béquer 1				
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297,49	1	2,0000	0,0067
CTAB	364,45	0	0,0000	0,0000
L-Histidina	155,15	0	0,0000	0,0000
Metanol	32,04	250	53,8505	1,6807
Béquer 2				
MeIMH	82,1	8	4,4156	0,0538
TEA	101,19	0	0,0000	0,0000
Metanol	32,04	250	53,8505	1,6807
Total			114,1167	

Anexo 3: Parâmetros do Refinamento de Rietveld

- **Ângulo de Bragg ($2\theta_h$)**

$$2\theta_h = 2 \operatorname{sen}^{-1} \left(\left(\frac{\lambda}{2} \right) \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*} \right) \quad (7)$$

Aqui, a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* são os parâmetros de rede recíprocos e são parâmetros de ajuste. hkl são os índices de Miller e λ é o comprimento de onda.

- **Intensidade dos picos**

$$I_{n,h} = LP(\theta_h) |F_n(h)|^2 \quad (8)$$

$$F_n(h) = \sum_j g_j (f_j + \Delta f_j' + i\Delta f_j'') T_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (9)$$

$$T_j = \exp \left[-B_j \left(\frac{\operatorname{sen} \theta_h}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Nestas equações, $LP(\theta_h)$ é o fator de correção de polarização de Lorentz, B_j é o parâmetro de deslocamento térmico isotrópico, g_j é a razão de ocupação, f é o fator de espalhamento atômico, $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são as partes real e imaginária do fator de espalhamento anômalo, e x_j , y_j e z_j são as coordenadas atômicas. Os parâmetros B_j , g_j , x_j , y_j e z_j são parâmetros de refinamento.

- **Correção da absorção e da área irradiada ($A(2\theta_i)$):**

$$A(2\theta_i) = \frac{2}{\text{sen}(\beta) \left(\frac{1}{\text{sen}(\beta)} + \frac{1}{\text{sen}(\alpha)} \right)} \left(1 - \exp \left(-\mu D \left(\frac{1}{\text{sen}(\beta)} + \frac{1}{\text{sen}(\alpha)} \right) \right) \right) \quad (11)$$

Em que α é o ângulo de incidência do raio x, β é o ângulo de reflexão do raio x, μ é o coeficiente de absorção linear(1/cm) e D é a espessura da amostra (cm).

- **Correção de orientação preferencial ($P_{n,h}$):**

A correção é feita pela chamada função March-Dollase a seguir:

$$P_{n,h} = (r_n^2 \cos^2 \alpha_{n,h} + r_n^{-1} \text{sen}^2 \alpha_{n,h})^{-\frac{3}{2}} \quad (12)$$

Em que $\alpha_{n,h}$ é o ângulo entre o vetor orientação e o vetor do plano de difração. R_n é o parâmetro que determina a orientação, e é refinado. Quando $r_n = 1$, não há orientação preferencial.

- **Correção angular ($T(2\theta_i)$):**

A correção angular se dá através da função de deslocamento axial:

$$T(2\theta_i) = t_0 + \frac{t_1}{\tan 2\theta_i} + t_2 \cos \theta_i \quad (13)$$

Aqui, os parâmetros t_0 , t_1 , t_2 e t_3 são os parâmetros refinados

- **Função da linha de base ($y_b(2\theta_i)$):**

A linha de base é ajustada por uma função do tipo B-spline:

$$y_b(2\theta_i) = \sum_{j=-m+1}^{n-1} c_j N_{j,m+1}(2\theta_i) \quad (14)$$

$$N_{j,m+1}(x) = (t_{j+m+1} - t_j) \sum_{r=j}^{j+m+1} \frac{(t_r - x)_+^m}{(t_r - t_j) \cdots (t_r - t_{r-1})(t_r - t_{r+1}) \cdots (t_r - t_{j+m+1})} \quad (15)$$

$$(t - x)_+^m = \begin{cases} (t - x)^m, & (t \geq x) \\ 0, & (t < x) \end{cases} \quad (16)$$

Em que $N_{j,m+1}$ é a função B-spline de ordem m , e t_r são pontos de nó. O software utilizado neste trabalho adota como padrão a função B-spline de terceira ordem.