

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Guilherme Isquibola

Síntese ambientalmente segura do IRMOF-3: uma proposta aplicando o método
mecanoquímico

Araraquara
2023

Guilherme Isquibola

Síntese ambientalmente segura do IRMOF-3: uma proposta aplicando o método mecanoquímico

Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Junior Caires
Coorientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara
2023

185s

Isquibola, Guilherme

Síntese ambientalmente segura do IRMOF-3 : uma proposta aplicando o método mecanoquímico / Guilherme Isquibola. -- Araraquara, 2023

84 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Flávio Junior Caires

Coorientador: Massao Ionashiro

1. Compostos de zinco. 2. Complexos metálicos. 3. Análise térmica. 4. Síntese. 5. Moagem. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese ambientalmente segura do IRMOF-3: uma proposta aplicando o método mecanoquímico"

AUTOR: GUILHERME ISQUIBOLA

ORIENTADOR: FLAVIO JUNIOR CAIRES

COORIENTADOR: MASSAO IONASHIRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FLAVIO JUNIOR CAIRES (Participação Virtual)

Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru

Flavio Junior

Caires:34053687829

Assinado de forma digital por
Flavio Junior Caires:34053687829
Dados: 2023.03.06 17:01:54
-03'00'

Prof. Dr. ADRIANO BUZUTTI DE SIQUEIRA (Participação Virtual)

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas e da Terra - UFMT - Cuiabá

Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES (Participação Virtual)

Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru

Araraquara, 03 de março de 2023

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Guilherme Isquibola

Nome em citações bibliográficas: ISQUIBOLA, G.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica.

Rua Prof. Francisco Degni, 55, Quitandinha.

14800900 - Araraquara, SP - Brasil - Caixa-postal: 355.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2021 – 2023 - Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Síntese ambientalmente segura do IRMOF-3: uma proposta aplicando o método mecanoquímico. Orientador: Flávio Junior Caires.

Coorientador: Massao Ionashiro. Bolsista do: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil. Grande

Área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Análise Térmica e Cristalografia.

2017 – 2020 - Graduação em Licenciatura em Química.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Barretos, IFSP, Brasil.

Título: Estudo da degradação da dipirona sódica comercial.

Orientador: Emanuel Carlos Rodrigues.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

2023 - ALTRAN COSTA, BRUNO ; ABUÇAFY, MARINA PAIVA ; BARBOSA, THÚLIO WLIANDON LEMOS ; DA SILVA, BRUNA LALLO ; FULINDI, RAFAEL BIANCHINI ; ISQUIBOLA, GUILHERME ; DA COSTA, PAULO INÁCIO ; CHIAVACCI, LEILA APARECIDA . ZnO@ZIF-8 Nanoparticles as

Nanocarrier of Ciprofloxacin for Antimicrobial Activity. PHARMACEUTICS, v. 15, p. 259, 2023.

2022 - PAVAN, NATHALIA MARIANA ; PASSARETTI FILHO, JULIANO ; ISQUIBOLA, GUILHERME ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR ; XIMENES, VALDECIR FARIAS . Chemiluminescence from Ozonized Sesame Oil. OZONE-SCIENCE & ENGINEERING, 2022.

2022 - TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO ; FERNANDES, RICHARD P. ; ISQUIBOLA, GUILHERME ; GASPARI, ANA'P.'S. ; MACHADO, ANTONIO'E.'H. ; CAIRES, FLÁVIO J. ; IONASHIRO, MASSAO . Synthesis, thermal behavior in oxidative and pyrolysis conditions, spectroscopic and DFT studies of some alkaline earth metals p-aminobenzoate complexes using TG-DTA, DSC, PXRD and EGA (TG-FTIR) techniques. THERMOCHIMICA ACTA, v. 711, p. 179184, 2022.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHO

MIQUILINI, H. F. A. J. ; LIMA, E. S. ; ISQUIBOLA, G. ; TEIXEIRA, J. A. . Síntese e caracterização de um novo complexo de Genfibrozila com o íon Cu(II). 2021.

LIMA, E. S. ; MIQUILINI, H. F. A. J. ; ISQUIBOLA, GUILHERME ; CAIRES, F. J. . Síntese de novos complexos de metais de transição: uma visão geral do comportamento térmico do ligante ácido 4-aminofenilacético por TG-DSC. 2021.

MIQUILINI, H. F. A. J. ; LIMA, E. S. ; ISQUIBOLA, GUILHERME ; TEIXEIRA, J. A. . Estudo Térmico por TG-DSC do baclofeno e genfibrozila: uma abordagem preliminar. 2021.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp - IQ/Araraquara. Avaliador na Modalidade Ciências Exatas e da Terra e Área Temática Ciências Exatas e da Terra - Química. 2021. (Congresso).

Aos meus pais Reinaldo e Rita.

AGRADECIMENTOS

Expresso minha mais especial gratidão a todos que influenciaram positivamente a minha jornada. Obrigado Deus por ter permitido que eu chegasse até esse momento.

Agradeço aos meus pais, Reinaldo Isquibola e Rita Aparecida Marques Parra Isquibola, que em nenhum momento deixaram de me apoiar e incentivar. Obrigado por todo o ensinamento que vocês me deram. Agradeço por todo amor e carinho que nunca deixaram faltar, mesmo estando longe fisicamente. Agradeço às minhas irmãs, Aline e Gabriela por todo companheirismo e incentivo.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Flávio Junior Caires, inicialmente por ter me aceitado como seu orientado, fazer parte do seu grupo de pesquisa foi e continuará sendo uma experiência incrível. Agradeço por todos os ensinamentos, discussões, por toda sua ajuda e lógico, pela paciência de sempre. Obrigado por ter confiado em mim do início ao fim dessa jornada. Agradeço também por todos os caminhos abertos e oportunidades apresentadas, sempre serei muito grato a você.

Agradeço ao meu coorientador, Massao Ionashiro, por ter me aceitado em sua sala e em seu laboratório e em especial por todo seu ensinamento. Massao é um professor com muita experiência e que não coloca obstáculos no ensino, a todo momento se pôs disponível e sua orientação sempre foi de muita valia.

Agradeço imensamente ao meu ex-orientador (que na verdade sempre continuará sendo meu orientador (pior que dívida de jogo)), Emanuel Carlos Rodrigues, por ter me apresentado a pós-graduação e aos professores Flávio e Massao. Agradeço por todas as palavras de incentivo e por toda sua ajuda prestada antes e durante o mestrado. Sou eternamente grato a você, uma pessoa de muita luz e que é capaz de mudar vidas e não mede esforços para isso. Uma verdadeira inspiração.

Agradeço a toda equipe docente do curso de Licenciatura em Química do IFSP/Barretos, em especial ao Professor Wellington Gomes, por todo seu apoio e pela sua parceria. Agradeço pelos seus ensinamentos e pela sua ajuda em superar os desafios. Suas palavras superaram o período da graduação, obrigado!

Obrigado a todos os meus familiares, em especial à minha madrinha Sílvia e ao meu afilhado Henrique, por terem trazido tanta alegria em momentos difíceis. Um

agradecimento especial ao meu tio Sérgio por todo companheirismo e momentos descontraídos de conversa que ajudaram nas horas difíceis. Obrigado às minhas tias Lucia e Carmem por todo o carinho de sempre. Agradeço também aos meus primos Bruna, Beatriz, Vinicius, Livia e Tiago por toda amizade.

Agradeço também aos colegas e amigos do Instituto de Química, Karen Chibana, Thais Rodrigues e Clécia Andrade, que me auxiliaram no desenvolver do meu trabalho, seja pelas discussões teórica ou seja pelos momentos descontraídos na hora do café. Agradeço à Vanda, dona das melhores refeições do IQ, por todo o carinho prestado desde o primeiro momento que nos conhecemos.

Meu obrigado aos amigos do LATIG e LATQES, Bruno, Laura, Ana, Amanda, Richard, e Aniele, por toda a ajuda prestada durante esse período e por terem me recebido tão bem no grupo de pesquisa. Obrigado! Agradeço também a todos os membros atuais e anteriores do LATIG e LATQES por terem moldado a identidade do grupo e auxiliado diretamente na conclusão desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos Thulio, Pericles, Mariana e Augusto que dividiram a estadia em Araraquara durante esse período, fornecendo sobretudo uma enorme parceria. Obrigado aos meus amigos de Vista Alegre do Alto, Janaina, Jairo, Saulo, Patricia e Rafaela, por toda amizade e apoio.

Um agradecimento especial aos membros da banca por todas as contribuições apresentadas. Agradeço ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes pela ajuda nas análises de difração de raios-X e adsorção de nitrogênio.

Agradeço também aos servidores responsáveis pela seção técnica de pós-graduação, em especial à Wennia Limonti e à Maria Isabel por ter socorrido em momentos de desespero e por sempre estarem dispostas a nos ajudar com muita maestria.

Deixo meus agradecimentos aos servidores técnicos que nos ajudaram a manter os nossos equipamentos do laboratório e por terem me ensinado tanto, em especial ao Antônio Carlos (STI) e aos membros da seção técnica de conservação e manutenção.

Agradeço ao Instituto de Química da UNESP pela incrível estrutura fornecida para a realização desse e de diversos outros trabalhos.

Agradeço ao órgão de fomento na qual “O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

Agradeço aos demais órgãos de financiamento que auxiliaram diretamente na conclusão desse trabalho, em especial a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Obrigado!

*“Disse-lhe Tomé: "Senhor, não sabemos para onde vais; como então podemos saber o caminho?"
Respondeu Jesus: "Eu sou o caminho, a verdade e a vida. Ninguém vem ao Pai, a não ser por mim””*
João 14:6.

“Eu sou o pão da vida; aquele que vem a mim não terá fome, e quem crê em mim nunca terá sede.”
João 6:35.

RESUMO

As estruturas metalorgânicas (MOF) são compostos emergentes que tem ganhado elevado destaque nas ciências de materiais por conta de diversos fatores, tal como a presença de poros em sua estrutura, que possibilitam seu uso nos mais vastos campos de aplicação, como para o *delivery* de medicamentos, sensoriamento de gases, estocagem de combustíveis e em diversas outras áreas de estudo. Usualmente, tais estruturas são sintetizadas por método solvotérmico, que utiliza de solventes com alto ponto de ebulição, mantidos por horas em um reator que gera um ambiente com elevada pressão, facilitando os processos de nucleação. No entanto, o uso de solventes tóxicos e o tempo de produção tornam a síntese solvotérmica pouco atrativa em um contexto ambiental, incentivando a busca e aplicação de novos métodos que atendam aos preceitos formulados pela química verde. Neste sentido, os métodos mecanoquímicos surgem como uma alternativa para se alcançar a produção de MOFs sob condições ambientalmente seguras. A mecanoquímica ocorre pela moagem dos reagentes, condição que enfraquece ligações e favorece a formação de novas, em abordagens conhecidas por moagem pura (*neat grinding*, NG) e moagem assistida por líquido (*liquid assisted grinding*, LAG). Assim, esse trabalho objetivou o desenvolvimento e a exploração da síntese verde do IRMOF-3 por métodos mecanoquímicos via NG e LAG. As variáveis que interferem em um processo mecanoquímico e que foram estudadas no trabalho foram a fonte de zinco, proporção metal:ligante, tempo de síntese, frequência e o volume de solvente. A condição de síntese mecanoquímica que apresentou os melhores resultados da otimização foi com o uso de acetato de zinco como fonte de metal, abordagem LAG com adição de 5 mL de dimetilformamida, em uma proporção metal:ligante 1:3 sob um tempo de moagem de 60 minutos a 18,3 Hz de frequência. Os compostos produzidos via síntese mecanoquímica (LAG e NG) foram de alta pureza (superior a 99%), dados comprovados por meio de técnica termoanalítica (TG/DSC), espectroscópicas (FTIR/EGA), difração de raios-X por método de pó e por análises de adsorção de nitrogênio. O composto produzido via síntese mecanoquímica teve suas propriedades físico-química comparáveis com aquele produzido por método convencional, validando a proposta de síntese mecanoquímica do IRMOF-3.

Palavras-chave: IRMOF-3; Mecanoquímica; Análise térmica; Moagem assistida por líquido; Moagem pura.

ABSTRACT

Metalorganic frameworks (MOF) are emerging compounds that have gained high prominence in materials science due to several factors, such as the presence of pores in their structure, which enable their use in the widest fields of application, such as for the delivery of medicines, gas sensing, fuel storage and in several other areas of study. Usually, such structures are synthesized by the solvothermal method, which uses solvents with a high boiling point, kept for hours in a reactor that generates an environment with high pressure, facilitating the nucleation processes. However, the use of toxic solvents and the production time make solvothermal synthesis unattractive in an environmental context, encouraging the search and application of new methods that meet the precepts formulated by green chemistry. In this sense, mechanochemical methods emerge as an alternative to achieve the production of MOFs under environmentally safe conditions. Mechanochemistry occurs by grinding the reagents, a condition that weakens bonds and favors the formation of new ones, in approaches known as neat grinding (NG) and liquid-assisted grinding (LAG). Thus, this work aimed to develop and explore the green synthesis of IRMOF-3 by mechanochemical methods via NG and LAG. The variables that interfere in a mechanochemical process and that were studied in the work were the zinc source, metal:linker ratio, synthesis time, frequency, and volume of solvent. The mechanochemical synthesis condition that presented the best optimization results was with the use of zinc acetate as a metal source, LAG approach with the addition of 5 mL of dimethylformamide, in a metal:binder ratio 1:3 under a milling time of 60 minutes at 18.33 Hz frequency. The compounds produced via mechanochemical synthesis (LAG and NG) were of high purity (over 99%), data confirmed by means of thermoanalytical techniques (TG/DSC), spectroscopic (FTIR/EGA), X-ray diffraction by method and powder and by nitrogen adsorption analyses. The compound produced via mechanochemical synthesis had its physicochemical properties comparable to that produced by conventional method, validating the proposed mechanochemical synthesis of IRMOF-3.

Keywords: IRMOF-3; mechanochemistry; Thermal analysis; liquid assisted grinding; neat grinding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estruturas pertencentes à família IRMOF-n.....	22
Figura 2	– Representações das unidades de construção e estrutura 2D do IRMOF-3.....	26
Figura 3	– Esquematização do processo de síntese via mecanoquímica.....	33
Figura 4	– Procedimento experimental para a obtenção das estruturas pela metodologia solvotérmica.....	35
Figura 5	– Curva TG/DTA do ácido 2-aminotereftálico.....	36
Figura 6	– Análise de EGA.....	37
Figura 7	– Curvas termoanalíticas do IRMOF-3 sintetizado por método solvotérmico. (a) curvas TG-DTA; (b) Perfil Gram-Schmidt e dados FTIR dos produtos gasosos liberados durante as etapas de perda de massa (c) projeção 3D dos dados de EGA.....	39
Figura 8	– Difratogramas de difração de raios X (a), espectro de FTIR (b) e curvas TG-DTA (c) da amostra de ZnO.....	40
Figura 9	– Difratogramas de DRXP simulado e experimental (a) espectro de infravermelho (b) e curvas TG/DTG-DTA da amostra de carbonato hidróxido de zinco.....	42
Figura 10	– Difratogramas de DRXP simulados e experimentais (a), espectro de FTIR (b) e curvas TG/DTG-DTA (c) da amostra de hidróxido sulfato de zinco.....	43
Figura 11	– espectro de FTIR (a) e curvas TG/DTG-DTA (b) da amostra de acetato hidróxido de zinco.....	45
Figura 12	– Curvas TG/DTG-DTA das MOF sintetizadas usando acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco como precursores.....	47
Figura 13	– Curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado utilizando o hidróxido sulfato de zinco em abordagens LAG (a) e NG (b).....	49
Figura 14	– Curva TG/DTG-DTA das amostras sintetizadas usando carbonato hidróxido como precursor de zinco.....	50
Figura 15	– Curva TG/DTG-DTA do IRMOF-3 sintetizado na proporção 1:2.....	51
Figura 16	– Curva TG/DTG-DTA da MOF sintetizada a 120 minutos via LAG.....	53
Figura 17	– Curva TG/DTG-DTA da MOF sintetizado sob uma frequência de 30 Hz	

	pele método de moagem assistida por líquido.....	54
Figura 18	– Curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado utilizando 0,5 mL de DMF (a) e 2,5 mL de DMF (b).....	56
Figura 19	– Informações termoanalíticas da amostra sintetizada via moagem pura (a) curva TGA-DTA; (b) Perfil da curva Gram-Schmidt e dados de FTIR data dos produtos gasosos provindos da curva TGA (EGA) e (c) projeção do gráfico 3D dos dados obtidos via EGA.....	59
Figura 20	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada via moagem assistida por líquido. (a) Curvas TGA-DTA; (b) Análise de FTIR dos gases liberados durante a decomposição térmica (EGA) e (c) projeção 3D dos dados de EGA.....	60
Figura 21	– Difratoograma experimental das amostras sintetizadas por método convencional, NG, LAG e do ácido 2-aminotereftálico.....	61
Figura 22	– Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas por método convencional (a), LAG (b) e NG (c).....	63
Figura 23	– (a) espectro de FTIR das amostras obtidas nos diferentes métodos de síntese; (b) estrutura simplificada do IRMOF-3 com as bandas específicas relatadas à tabela 14.....	65

APÊNDICE

Figura A1	– Curvas TG/DTG-DSC das amostras sintetizadas na proporção 1:1 (a) e 1:3 (b).....	77
Figura A2	– Curvas TG/DTG-DTA das amostras sintetizadas via LAG (a) e NG (b) a 30 minutos de síntese.....	79
Figura A3	– Curva TG/DTG-DTA da amostra produzida via NG a 120 minutos.....	81
Figura A4	– curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado sob freqüência de 9 Hz via LAG e NG.....	82
Figura A5	– Curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado a freqüência de 30 Hz via NG.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Estruturas metalorgânicas sintetizadas por métodos mecanoquímicos.....	25
Tabela 2	– Dados dos reagentes empregados nos procedimentos de síntese.....	27
Tabela 3	– Quantificação de fases da amostra de hidróxido sulfato de zinco	43
Tabela 4	– Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco.....	47
Tabela 5	– Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com hidróxido sulfato.....	49
Tabela 6	– Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com carbonato hidróxido.....	50
Tabela 7	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada na proporção 1:2.....	52
Tabela 8	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 120 minutos por LAG.....	53
Tabela 9	– Dados termoanalíticos da amostra de LAG feita a 30 Hz.....	55
Tabela 10	– Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com 0,5mL de DMF.....	56
Tabela 11	– Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com 2,5mL de DMF.....	57
Tabela 12	– Principais picos que são comuns entre os difratogramas apresentados.....	61
Tabela 13	– Propriedades estruturais e de textura do IRMOF-3 sintetizado pelos diferentes métodos.....	63
Tabela 14	– Número de onda, bandas características e seus respectivos grupos funcionais das amostras sintetizadas: moagem pura (NG), moagem assistida (LAG), método convencional (IC) e FTIR do NH ₂ -BDC por motivos comparativos.....	66
Tabela 15	– Visão geral e resultado das sínteses realizadas no trabalho.....	67

APÊNDICES

Tabela A1	– Dados termoanalíticos da amostra feita com proporção 1:1.....	78
Tabela A2	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada na proporção 1:3.....	79
Tabela A3	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 30 minutos por LAG.....	80

Tabela A4	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 30 minutos por NG.....	80
Tabela A5	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 120 minutos por NG.....	82
Tabela A6	– Dados termoanalíticos da amostra de LAG feita a 9 Hz.....	83
Tabela A7	– Dados termoanalíticos da amostra sintetizada por NG feita a 30 Hz.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CIF	Crystallographic Information File
COD	Crystallography Open Database
DMF	N,N-Dimetilformamida
DRXP	Difração de raios X por pó
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate
Endo	Endotérmico
Exo	Exotérmico
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAG	Liquid Assisted Grinding
MOF	Metal Organic Frameworks
NG	Neat Grinding
NIST	National Institute of Standards and Technology
RPM	Rotação por minuto
SBU	Secondary Build Units
SMART	SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursor Transformation
TG	Termogravimetria
TSE	Twin-Screw Extrusion

LISTA DE SÍMBOLOS

- α Alfa (alfabeto grego) – Transição eletrônica ($K\alpha$); Geometria estrutural ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
- Θ Teta (alfabeto grego) – Ângulo
- Δ Delta (alfabeto grego) – Perda de massa

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	20
1.1 – Propriedades físico-químicas e estruturais do IRMOF-3 e do ácido 2-aminotereftálico	26
2 – OBJETIVOS	27
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 - SÍNTESE DE ÓXIDO E SAIS DE ZINCO	28
3.1.1 – Óxido de zinco	28
3.1.2 – Carbonato hidróxido de zinco	28
3.1.3 – Hidróxido sulfato de zinco.....	29
3.1.4 – Acetato hidróxido de zinco.....	29
3.2 – OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE MECANOQUÍMICA	30
3.2.1 – Proporção metal:ligante	30
3.2.2 – Tempo de síntese	31
3.2.3 – Frequência	31
3.2.4 – Volume de solvente.....	31
3.2.5 – Fonte de zinco	31
3.3 – Síntese mecanoquímica	32
3.4 – Síntese convencional.....	33
3.5 – Caracterização das MOFs e dos sais sintetizados	34
3.5.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	34
3.5.2 – Difração de raios-X do pó (DRXP).....	34
3.5.3 – Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG/DTA)	35
3.5.4 – EGA por TG-FTIR.....	35
3.5.5 – Isotermas de adsorção de nitrogênio	35
4 – RESULTADOS	36
4.1 – Caracterização térmica do ligante	36
4.2 – SÍNTESE CONVENCIONAL.....	38
4.3 – RESULTADOS DA SÍNTESE DE SAIS E ÓXIDO DE ZINCO.....	39
4.3.1 – Análise do óxido de zinco sintetizado.....	39
4.3.2 – Análise do carbonato hidróxido de zinco sintetizado.....	40
4.3.3 – Análise do hidróxido sulfato de zinco sintetizado	42
4.3.4 – Análise do acetato hidróxido de zinco sintetizado.....	45
4.4 – OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE MECANOQUÍMICA	46
4.4.1 – Fonte de zinco	46
4.4.1.1 – Acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco	47
4.4.1.2 - Hidróxido sulfato de zinco.....	48
4.4.1.3 – Carbonato Hidróxido de zinco.....	49
4.4.2 – Proporção Metal:Ligante	50

4.4.2.1 - Proporção 1:2	51
4.4.3 - Tempo de síntese	52
4.4.3.1 120 minutos de síntese LAG	52
4.4.4 – Frequência de moagem	54
4.4.4.1 – Síntese LAG a frequência de 30 Hz	54
4.4.5 – Volume de solvente	55
4.4.5.1 – LAG com 0,5 mL de DMF	55
4.4.5.2 – LAG com 2,5 mL de DMF	56
4.5 – SÍNTESE MECANOQUÍMICA	57
4.5.1 – TG-DTA/EGA da amostra sintetizada via moagem pura	58
4.5.2 – TG/DTA/EGA da amostra sintetizada via moagem assistida por líquido	59
4.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PELO MÉTODO DO PÓ	61
4.6 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	62
4.7 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE	
FOURIER (FTIR)	64
4.8 - VISÃO GERAL	67
5 - CONCLUSÃO	68
6 - REFERÊNCIAS	68
7 – APÊNDICE	77
APÊNDICE 1 – Proporção estequiométrica entre metal:ligante	77
APÊNDICE 2 – Tempo de moagem	79
APÊNDICE 3 – Frequência de moagem	82

1 – INTRODUÇÃO

As estruturas metalorgânicas (*metalorganic frameworks*, MOF) compõem uma classe emergente de materiais que tem ganhado destaque nos últimos anos, principalmente por conta de algumas propriedades como sua alta porosidade. Adicionalmente, a possibilidade de síntese utilizando diversos métodos alternativos, como os baseados em síntese a temperatura ambiente, sob aquecimento convencional, eletroquímico, micro-ondas, sonoquímico e mecanoquímico tem gerado destaque positivo para tais estruturas (STOCK; BISWAS, 2012; ZHOU; LONG; YAGHI, 2012). O uso de tais compostos se estende às mais diversas áreas de aplicação e tal vastidão se deve à presença de microporos, mesoporos e/ou macroporos na estrutura das MOF, seja em sua superfície quanto nas cavidades internas, que possibilitam os mecanismos de encapsulamento e liberação de compostos.

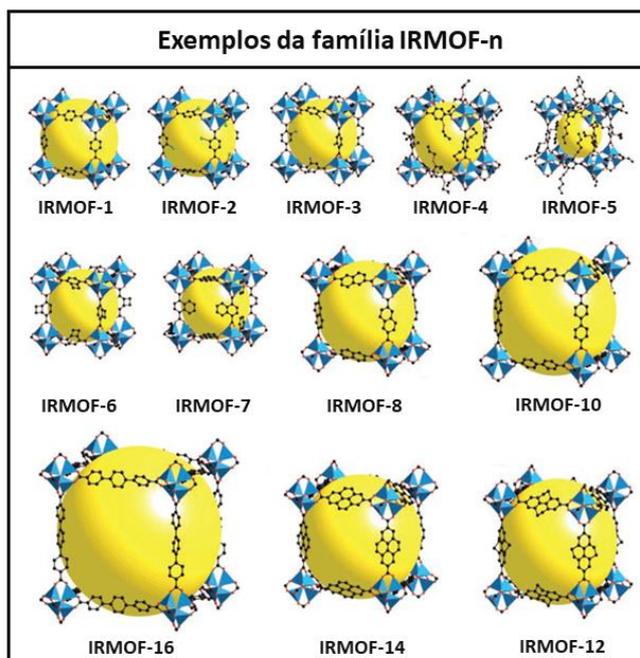
Em tradução livre, a IUPAC define as MOF como uma rede de coordenação com ligantes orgânicos que contém cavidades estruturais. As propriedades dessas estruturas porosas, como o número de poros e qualidades dependem das características do nodo metálico e da natureza do ligante, além do método de síntese que interfere diretamente na dimensão dos poros (micro, mesos ou macros) (BATTEN et al., 2013; ZHOU; KITAGAWA, 2014).

Levando em conta a sua definição, as estruturas das MOF podem ser descritas em 4 níveis, iniciando com os nodos metálicos, formados principalmente pelos íons catiônicos e os ligantes de natureza orgânica. O segundo nível estrutural se refere à formação das SBU (*secondary build units*), definidas como um arranjo básico que se repete por toda a extensão da estrutura, servindo como um modelo ou uma possível célula unitária para o crescimento da estrutura da MOF. A ligação entre as SBUs e os ligantes que contenham dois nodos metálicos em sua estrutura, define a estrutura interna da MOF, descrita pelo terceiro nível, que contempla todos os poros e cavidades dos compostos. Finalmente, o quarto nível de descrição apresenta toda a estrutura externa das MOF, adicionalmente à sua forma, tamanho e orientação, ambos fatores dependentes do mecanismo pelo qual os cristais crescem (LAWSON; PATRICK WALTON; CHAN, 2021; YAGHI et al., 2003).

Uma das classificações aplicadas às estruturas metalorgânicas leva em conta a robustez das estruturas e sua resistência frente à ativação, propriedades chaves

na definição dos compostos. Assim, as MOF da primeira geração possuem como característica sua dependência ao solvente de síntese, uma vez que o processo de ativação leva ao colapso estrutural e ao fechamento de poros (LIU et al., 2014). Em contraste, os MOF da segunda geração, conhecidos como MOF funcionalizáveis, possuem elevada estabilidade e robustez estrutural, que é mantida mesmo após os processos de ativação, que visa a remoção de espécies hospedes (AKHTER, 2018; HORIKE; SHIMOMURA; KITAGAWA, 2009). Por fim, os compostos da terceira geração possuem uma alta maleabilidade em relação aos poros, que se arranjam reversivelmente de acordo com o volume da espécie incorporada nas estruturas (HORIKE; SHIMOMURA; KITAGAWA, 2009; KAUR; KAUR, 2021).

Adicionalmente, as MOF podem ser divididas e classificadas em diferentes famílias por possuírem características comuns, como a mesma SBU e a forma das estruturas. Aquelas que possuem a mesma forma cristalina são conhecidas como isoreticulares, sendo chamadas então de IRMOF-n (onde n pode assumir valores de 1-8, 10, 12, 14 e etc.), cuja principal característica é o *cluster* de Zn_4O que se liga à uma série de ligantes derivados do tereftalato, resultando em diversas estruturas com estrutura cúbica, mas com diferentes tamanhos de poros e propriedades químicas distintas (ARMATA et al., 2013; MOGHADAM et al., 2020; PETTINARI et al., 2017). A figura 1 apresenta alguns exemplos de MOF pertencentes à família IRMOF, sendo o IRMOF-3 o objeto de estudo do trabalho, formado pelo cluster Zn_4O com o 2-aminotereftalato como ligante.

Figura 1 – Estruturas pertencentes à família IRMOF-n

Fonte: adaptado de EDDAOUDI et al., 2002.

Normalmente, tais estruturas são sintetizadas com base em processos solvotérmicos, que utilizam de solventes polares com alto ponto de ebulição, como a água, dialquilformamidas, dimetilsulfóxidos, acetonitrila etc., que são condicionados em reatores com a solubilização de sais metálicos e ligantes orgânicos sob aquecimento com um tempo de diversas horas, gerando um ambiente de elevada pressão que facilita o processo de nucleação e crescimento de cristais. As reações solvotérmicas acontecem graças à basificação do meio como resultado da transformação dos solventes em espécies básicas (aminas no caso de solventes nitrogenados), que desprotonam o ligante orgânico (geralmente um ácido) e facilita a formação dos clusters. Tal método ocorre com base em determinadas variáveis, como a temperatura da síntese, concentração dos reagentes e a sua solubilidade no meio (KUPPLER et al., 2009; PETTINARI et al., 2017).

Tais características tornam os processos solvotérmicos pouco atrativos em um contexto ambiental, destacando-se o tempo de síntese e o uso de solventes tóxicos (MAI; LIU, 2019), necessitando a promoção e busca por metodologias que atendam aos princípios formulados pela química verde. Neste contexto, os processos mecanoquímicos surgem como uma alternativa para a obtenção de MOFs em condições ambiente e sem o emprego de solventes, ou no máximo a adição de

pequena quantidade de solvente, sendo essa uma abordagem sintética que em termos ambientais, supera outros métodos, como o próprio solvotérmico (LV et al., 2017).

Tais reações acontecem graças às propriedades dos sólidos em suportarem a tensão mecânica e as modificações produzidas nas estruturas induzirem a desestabilização de ligações químicas, resultando em quebra de ligações e formação de novas, alcançando a formação dos produtos pela ação mecânica (COLACINO; DELOGU; HANUSA, 2021).

Historicamente, os mecanismos envolvendo a aplicação dos métodos mecanoquímicos são antigos aliados dos seres humanos, e relatos datam a aplicação do uso da ação mecânica para a produção de mercúrio metálico a partir do cinábrio, pela moagem do mineral na presença de ácido acético em um frasco de cobre (CALEY; RICHARDS, 1956).

A mecanoquímica continua sendo relevante em um aspecto social, e a IUPAC define como uma reação química que ocorre devido à absorção direta de energia mecânica pelo sistema (MCNAUGHT; WILKINSON., 1997), que pode ser fornecida aos reagentes pelos efeitos relacionados ao cisalhamento, compressão ou fricção (TAKACS, 2013).

Parte do notório aspecto social associado aos métodos mecanoquímicos são relatados à sua consolidação como uma técnica que permite a síntese com base nas formulações da química verde, com foco nos processos de síntese que não fazem o uso de solventes tóxicos (ARDILA-FIERRO; HERNÁNDEZ, 2021). A ação mecânica que induz a formação dos produtos, pode ser provida ao sistema de maneira simples, como a fricção entre o almofariz e pistilo ou atrás de métodos mais complexos, como os equipamentos de moinho de bolas, que de maneira geral, fornece energia de maneira homogênea e diminui o tempo de reação de determinados processos (FERNÁNDEZ-BERTRAN, 1999).

Os moinhos atuais, utilizados para promoverem as reações mecanoquímicas, são divididos em geometrias, sendo o moinho por agitação, que funciona com base no movimento vai-e-vem do jarro sob uma frequência determinada e o moinho planetário, que faz o uso de um tambor rotativo onde o jarro roda em torno de um eixo central, fazendo um movimento de rotação, promovendo dessa maneira, a moagem dos componentes (ANDERSEN; MACK, 2018; DO; FRIŠČIĆ, 2017). Trabalhos recentes apresentam a magnificação interpolação das sínteses

mecanoquímicas para a escala industrial pelo uso dos moinhos do tipo extrusão de parafuso duplo (*twin-screw extrusion*, TSE), que realizam o processo de moagem pela ação de pares de parafusos que rodam em sentidos opostos, transformando os reagentes em produtos e condicionando-os em frasco ao fim dos parafusos (RUBIN PEDRAZZO et al., 2022; TAN; GARCÍA, 2019).

A síntese mecanoquímica podem também ser afetada pelos materiais de constituição dos jarros e bolas, os quais podem ser de aço inoxidável, carbeto de tungstênio, óxido de alumina, óxido de zircônio ou de materiais que fazem parte da reação, como catalisadores ou como fonte de reagentes (como jarros de cobre, ferro etc.) (ANDERSEN; MACK, 2018). Como cada material possui uma dureza específica, é recomendável que tanto o jarro quanto as bolas de moagem sejam feitos do mesmo constituinte, uma vez que a utilização de compostos diferentes pode induzir à defeitos físicos nos instrumentos de moagem (HUOT et al., 2019).

Além disto, as reações podem acontecer sob duas abordagens diferentes, sendo a moagem pura (*neat grinding*, NG), cuja principal característica é a ausência de solventes na síntese, ou a moagem assistida por líquido (*liquid-assisted grinding*, LAG), que acontece na presença de pequenas quantidades de solvente. As principais vantagens da síntese NG são atreladas à química verde, com destaque para a síntese de novos produtos em condição livre de solvente, além de possibilitar o uso de produtos insolúveis como óxidos, que muitas vezes são ambientalmente mais seguros que outras fontes metálicas (FRIŠČIĆ, 2010; GŁOWNIAK et al., 2021). Já na LAG, pequenas quantias de solvente são adicionadas ao sistema, que promove um aumento na mobilidade dos íons presentes no meio reacional, favorecendo a formação de ligações coordenadas, contribuindo para na otimização do processo, que muitas vezes resulta em um aumento na pureza dos compostos produzidos (FRIŠČIĆ; MOTTILLO; TITI, 2020; GŁOWNIAK et al., 2021; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018; YING; YU; SU, 2021).

Com foco na síntese de estruturas metalorgânicas, diversos autores propuseram a aplicação do método mecanoquímico, como LV e colaboradores (2017), que propuseram a síntese da MOF-5 utilizando o moinho vibratório de bolas sob alta frequência a temperatura ambiente, condicionando os reagentes (ácido tereftálico, 3 mmol e acetato de zinco dihidratado, 9 mmol) em jarro de aço inoxidável de 80 mL e 2 bolas de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro por jarro, com os componentes moídos a 1100 r min^{-1} por 60 minutos. A MOF-5 formada

apresentou alta capacidade para a adsorção de alcanos, além de uma area BET de aproximadamente 3465,9 m² g⁻¹.

Além disso, a síntese mecanoquímica da MOF-505 também foi proposta, usando o moinho de bolas QM-3C pelo método de moagem assistida por líquido a temperatura ambiente. Foram utilizadas 4 bolas (10 mm de diâmetro) por jarro, ambos feitos de aço inoxidável, acetato de cobre (4,40 mmol) e o ácido bifeniltetracarboxílico (1,52 mmol) como precursores, adição de 0,4 mL de DMF, frequência de moagem a 40Hz e tempo de 80 minutos. A MOF produzida possuía seletividade para CO₂ relativamente alta (2,01 mmol g⁻¹ a 298K) e uma área superficial de 977 m² g⁻¹ (CHEN et al., 2018). Além dos trabalhos apresentados, os dados da literatura apresentam diversos outros projetos que fazem o uso dos métodos mecanoquímicos para a síntese de diversos MOF. A tabela 1 apresenta uma fração desses trabalhos.

Tabela 1 – Estruturas metalorgânicas sintetizadas por métodos mecanoquímicos.

MOF sintetizado	Método	Área BET/ m ² g ⁻¹	Referência
ZnCu-MOF-74	LAG	660	STOLAR et al., 2021
Zn-MOF-74	LAG	416-960	JULIEN et al., 2016
Fe-MOF	NG	-----	KAUR et al., 2023
Pd@ZIF-8	LAG	1390	LI et al., 2019
UiO-66-NH ₂	LAG	691	WENGER et al., 2022
MIL-100	NG	333	SOUZA; TAN, 2020

Fonte: dados obtidos através de base de dados bibliográficas.

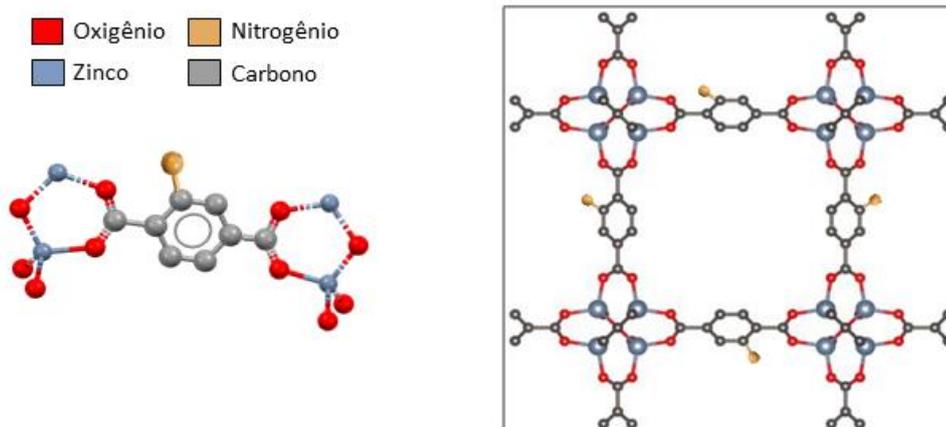
Com foco no objeto de estudo, o IRMOF-3, PROCHOWICZ e colaboradores (2018) propuseram a síntese mecanoquímica por uma abordagem SMART (*SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursor Transformation*), cuja principal característica é a semelhança da fonte metálica com a unidade de construção secundária, servindo como uma pré-montagem da unidade e facilitando a construção da MOF. Os autores conduziram a síntese pela moagem pura em um jarro de 10 mL com bolas de moagem de 7 mm, ambos feitos de ágata, utilizando o

cluster de amidato de oxozinco e o ácido 2-aminotereftálico, ambos em temperatura ambiente sob agitação de 30 Hz por 30 minutos. No entanto, a síntese do precursor metálico faz o uso de reagentes e solventes que são poucos atrativos em um contexto ambiental, o que estimula a busca por métodos e procedimentos que atendam os princípios baseados na química verde (BURY et al., 2012).

1.1 – Propriedades físico-químicas e estruturais do IRMOF-3 e do ácido 2-aminotereftálico

O IRMOF-3 possui a fórmula mínima de $Zn_4O(BDC-NH_2)_3$, com massa molar de $814,97 \text{ g mol}^{-1}$, onde pode-se evidenciar a presença de três ligantes desprotonados (amino-tereftalato) e o *cluster* de Zn_4O . A representação da unidade de construção básica e a sua estrutura 2D da IRMOF-3, evidenciando os grupos mencionados, estão apresentados na figura 2 (MORRIS et al., 2011).

Figura 2 – Representações das unidades de construção básica e estrutura 2D do IRMOF-3



Fonte: autoria própria.

O ligante utilizado na construção do IRMOF-3 (ácido 2-aminotereftálico), possui fórmula molecular de $C_8H_7NO_4$ (massa molar de $181,15 \text{ g mol}^{-1}$ e número CAS: 10312-55-7), com um ponto de fusão de aproximadamente $324 \text{ }^\circ\text{C}$. Em relação à sua solubilidade aquosa, não há dados específicos na literatura, embora seja solúvel em solventes como etanol, metanol, 1-butanol etc. e em DMF (CHOI; HEYNDERICKX, 2023).

2 – OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi desenvolver o método mecanoquímico para a síntese verde do IRMOF-3. Desta forma, o foco do estudo foi avaliar a influência dos principais fatores mecanoquímicos, como o precursor de zinco (sais e óxido), frequência de moagem, proporção metal:ligante, tempo de moagem e volume de DMF utilizado na abordagem LAG.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na presente seção, bem como sua pureza e procedência, além das seções nas quais os compostos foram empregados.

Tabela 2 – Dados dos reagentes empregados nas sínteses dos precursores e na síntese da IRMOF-3.

Seção	Reagentes	Pureza/%	Procedência	
3.1 - Sais e óxido de zinco	Óxido	Sulfato de zinco heptahidratado	99	Vetec
		Carbonato de sódio	99,5	Fluka
	Carbonato hidróxido	Acetato de zinco dihidratado	99	Mallinckrodt
		Ureia	---	Sigma
	Hidróxido Sulfato	Sulfato de zinco heptahidratado	99	Vetec
		Hidróxido de Sódio	97	Synth
	Acetato Hidróxido	Acetato de zinco dihidratado	99	Mallinckrodt
		Hidróxido de amônio	25% (m/m)	Merck
3.2 - Síntese mecanoquímica exploratória	IRMOF-3 NG	Ácido 2-aminotereftálico	99	Sigma-Aldrich
		Óxido de Zinco	99	Sintetizado pelo autor
	IRMOF-3 LAG	Ácido 2-aminotereftálico	99	Sigma-Aldrich
		Óxido de zinco	99	Sintetizado pelo autor
3.3 – Síntese Mecanoquímica	IRMOF-3 NG	N,N-Dimetilformamida (DMF)	---	Neon
		Ácido 2-aminotereftálico	99	Sigma-Aldrich
		Acetato de zinco dihidratado	99	Mallinckrodt

		Ácido 2-aminotereftálico	99	Sigma-Aldrich
	IRMOF-3 LAG	Acetato de zinco dihidratado	99	Mallinckrodt
		N,N-Dimetilformamida (DMF)	---	Neon
		Ácido 2-aminotereftálico	99	Sigma-Aldrich
3.4 – Síntese Convencional	IRMOF-3	Nitrato de zinco hexahidratado	98	Sigma-Aldrich
		N,N-Dimetilformamida (DMF)	---	Neon

3.1 - SÍNTESE DE ÓXIDO E SAIS DE ZINCO

Visando observar o efeito dos diferentes sais na síntese mecanoquímica da MOF, foram sintetizados precursores de zinco com base em protocolos disponíveis na literatura, além de proposta de síntese realizada utilizando sais de zinco obtidos comercialmente.

3.1.1 – Óxido de zinco

O óxido de zinco utilizado na síntese mecanoquímica foi preparado como descrito por DAREZERESHKI e colaboradores (2011). 150 mL de solução 0,4 mol L⁻¹ de carbonato de sódio foi adicionada gota-a-gota a 150 mL de solução de sulfato de zinco 0,28 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação constante de aproximadamente 500 rpm por 45 minutos a temperatura de 70 °C.

O precipitado formado foi separado por filtração utilizando papel de filtro qualitativo (Unifil, faixa preta) e lavado extensivamente com água destilada e etanol, seguido da secagem do material em estufa com circulação e renovação de ar a 70°C por 12 horas e calcinado a 900°C por 1 hora. O produto formado foi então armazenado em dessecador de vidro contendo sílica gel para posterior caracterização e utilização na síntese da MOF.

3.1.2 – Carbonato hidróxido de zinco

O carbonato hidróxido de zinco foi preparado seguindo os protocolos propostos por (ALHAWI e colaboradores (2015), onde 50 mL de solução aquosa de acetato de zinco (0,4587 g, 0,05 mol.L⁻¹) foi adicionada à 50 mL de ureia (0,3003 g, 0,1 mol L⁻¹) e homogeneizadas sob agitação, e 30 mL da mistura resultante foi

transferida ao copo de síntese de teflon de 50 mL, o qual foi acondicionado em um reator autoclave de aço inoxidável, que foi então aquecido a 120 °C por 4 horas. O reator foi esfriado naturalmente e o precipitado formado foi coletado por filtração utilizando um papel de filtro qualitativo (Unifil, faixa preta), o material foi lavado com água deionizada e etanol anidro, seco em estufa de circulação e renovação de ar a 60 °C por 12 horas. Por fim, o composto formado foi armazenado em dessecador de vidro contendo sílica gel até a realização da sua caracterização espectroscópica e termoanalítica.

3.1.3 – Hidróxido sulfato de zinco

O hidróxido sulfato de zinco foi sintetizado pelos protocolos experimentais apresentados por MOEZZI e colaboradores (2013), iniciando com o preparo de 50 mL de soluções aquosas de sulfato de zinco heptahidratado e hidróxido de sódio com concentrações de 1,5 mol L⁻¹. A solução de NaOH foi então adicionada gota-a-gota à solução de sulfato de zinco sob agitação de 500 rpm e temperatura ambiente e mantida nessas condições por período de 2 horas. A solução passou então por um processo de separação, pelo uso de um funil com papel filtro qualitativo (Unifil) que teve por objetivo o recolhimento do precipitado, que passou por um processo extensivo de lavagem com água destilada e etanol. O composto formado foi então seco em estufa com renovação de ar a 60 °C por aproximadamente 18 horas. O composto formado foi mantido em resfriamento natural até que estivesse em temperatura ambiente para enfim ser caracterizado por técnicas termoanalíticas e espectroscópicas.

3.1.4 – Acetato hidróxido de zinco

O acetato hidróxido de zinco foi sintetizado com base no protocolo experimental estabelecido por SONG e colaboradores (2007). Solução aquosa de acetato de zinco dihidratado foi preparada dissolvendo 1,4927 g do sal em 30 mL de água destilada. O pH ácido da solução foi ajustado próximo a 7,0 pela adição de solução de hidróxido de amônio concentrado (25% (m/m), Merck) sob agitação constante e a temperatura ambiente. A mistura resultante foi então colocada em um copo de teflon, condicionado em um reator solvotérmico e aquecido a temperatura de 60 °C por 12 horas. O sal formado foi então recolhido em papel de filtro qualitativo

(Unifil, faixa preta), lavado intensamente com água destilada e seco em estufa com circulação e renovação de ar por 12 horas a 60 °C.

3.2 – OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE MECANOQUÍMICA

Os principais fatores que influenciam na síntese mecanoquímica foram avaliados, como a proporção entre o metal:ligante, tempo de moagem, frequência de moagem, volume de solvente e o precursor de zinco utilizado na síntese e, as MOF obtidas a partir dessas sínteses, foram caracterizados por técnicas termoanalíticas.

3.2.1 – Proporção metal:ligante

A determinação da melhor proporção estequiométrica metal (M) e ligante (L) foi avaliada nas proporções 1:1, 1:2 e 1:3 (n/n), utilizando como fonte metálica o óxido de zinco e o ácido 2-aminotereftálico como ligante. Inicialmente, ambos os reagentes foram devidamente pesados para se manter as proporções em número de mmols de ZnO e de NH₂-BDC (1:1, 5 mmol para M e L; 1:2, M = 3,4 mmol e L = 6,8 mmol; 1:3, M = 2,4 mmol e L = 7,2 mmol) e condicionados em jarros de aço inoxidável de 10 mL contendo 2 bolas de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro, com adição de 5 mL de DMF nas amostras sintetizadas pela abordagem LAG. Os reagentes passaram então pelo processo de moagem por 1 hora na frequência de 18,3 Hz em um moinho vibratório MM 400 da Retsch. Posteriormente, o material produzido na síntese mecanoquímica foi coletado e lavado 3 vezes com DMF para a retirada de excessos de ligante, seguido da separação do sólido em uma centrífuga KASVI com força centrífuga relativa de aproximadamente 2870 (RPM/1000)², com posterior lavagem com etanol por três vezes. O material passou então pela continuação do processo de ativação, com a transferência da MOF para um béquer com a adição de etanol e mantido em dessecador por 3 dias, com troca de solvente a cada 24 horas para a retirada do excesso de solvente de síntese. O material foi enfim seco por 48 horas em estufa de circulação e renovação de ar a 150 °C, seguido de sua caracterização. O procedimento de limpeza descrito foi padronizado para as estruturas produzidas pelos métodos mecanoquímicos na seção exploratória.

3.2.2 – Tempo de síntese

O tempo de síntese foi estudado pela moagem dos reagentes (óxido de zinco e ácido 2-aminotereftálico) utilizando a abordagem NG e LAG (5 mL de DMF) por um período de 30, 60 e 120 minutos. Dentre os estudos apresentados na seção 3.2.1, aquele que produziu um composto com maior pureza foi o sintetizado na proporção 1:2 (M:L), sendo essa a proporção empregada no estudo de tempo de síntese. O procedimento experimental para a síntese e lavagem do IRMOF-3 segue o apresentado na seção 3.2.1, com alteração no tempo de síntese (30, 60 e 120 minutos) e na ausência de solvente para a abordagem NG.

3.2.3 – Frequência

A frequência de moagem empregada na síntese mecanoquímicas também foi estudada para as abordagens LAG e NG, variando a frequência de 9 Hz e 30 Hz (frequência máxima do equipamento). As sínteses foram realizadas utilizando o ácido 2-aminotereftálico e o óxido de zinco na proporção 1:2 (M:L), com adição de DMF na síntese por LAG. As outras condições experimentais de síntese e de limpeza da MOF segue o mesmo procedimento descrito na seção 3.2.1.

3.2.4 – Volume de solvente

O volume de solvente utilizado na abordagem LAG foi estudado devido à sua grande influência no processo mecanoquímico, uma vez que a adição de solvente diminui substancialmente o tempo de reação e a volumes pequenos tornam o processo mais favorável em um contexto ambiental (FRIŠČIĆ; MOTTILLO; TITI, 2020; SHAN; TODA; JONES, 2002). A síntese LAG foi então estudada pelo uso de DMF com volumes variando entre 0,5 mL, 2,5 mL e 5 mL. As amostras passaram pelo processo de moagem por 1 hora a uma frequência de 18,3 Hz em um moinho vibratório com jarro (10 mL, aço inoxidável) e 2 bolas de moagem (10 mm, aço inoxidável). Os procedimentos que tangem a ativação da MOF seguem o mesmo procedimento descrito na seção 3.2.1.

3.2.5 – Fonte de zinco

A natureza do precursor de zinco utilizado na síntese também foi estudada, com foco no estudo do efeito da basificação dos sais na pureza das estruturas

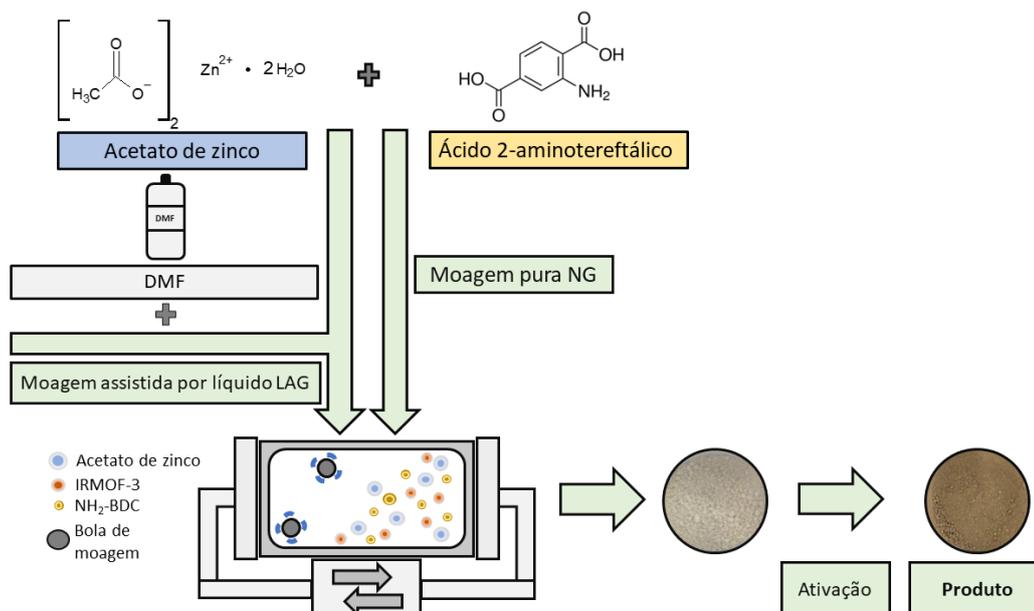
formadas, empregando compostos comerciais bem como os produzidos em laboratório para alcançar a produção do IRMOF-3 por métodos mecanoquímicos. Em ambos os processos, a proporção estequiométrica entre o metal e o ligante foi de 1:2 (n/n). Neste sentido, foram feitas sínteses mecanoquímicas utilizando o óxido de zinco, nitrato de zinco hexahidratado, acetato de zinco, acetato hidróxido de zinco, sulfato de zinco, hidróxido sulfato de zinco e carbonato hidróxido de zinco, com o uso de jarro (10 mL, aço inoxidável) e 2 bolas de moagem (10 mm, aço inoxidável). O procedimento experimental no que tange a síntese das estruturas e a ativação segue o mesmo exposto na seção 3.2.1.

3.3 – Síntese mecanoquímica

A partir dos resultados obtidos com base no estudo de otimização dos parâmetros de síntese, foi possível determinar as condições de síntese que produzem o composto com maior pureza. Sendo assim, a síntese mecanoquímica foi realizada pela mistura dos reagentes em uma proporção 1:2 (M:L), utilizando acetato de zinco dihidratado como fonte de metal, 5 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF) para o método LAG e sem adição de solvente para o método NG. Em ambos os processos, os reagentes foram moídos a uma frequência de 18,3 Hz em um moinho vibratório da Retsch, modelo MM 400, utilizando jarros de aço inoxidável e 2 bolas de 10 mm de diâmetro também de aço inoxidável.

Os produtos formados nas sínteses mecanoquímicas foram lavados extensivamente com DMF objetivando a remoção de excessos de ligante, seguido do processo de ativação da MOF que se sucedeu com a retirada de excessos de ligante pelo uso de DMF, seguido do triplice lavagem com clorofórmio comercial, seguido de aquecimento em mufla por 2 horas a 290 °C para as amostras sintetizadas via LAG e a 280 °C naquelas sintetizadas via NG, para enfim passar pelos processos de caracterização. O estudo da temperatura ideal e do tempo de aquecimento, ambos aplicados para o processo de ativação, foi feito pela aplicação de isotermas de aquecimento sob tempos e temperaturas variáveis, objetivando determinar as condições ideais para se alcançar a ativação da estrutura sem resultar em uma possível degradação da MOF. A esquematização dos processos de síntese e ativação das estruturas está disponível na figura 3.

Figura 3 – Esquemática do processo de síntese via mecanoquímica

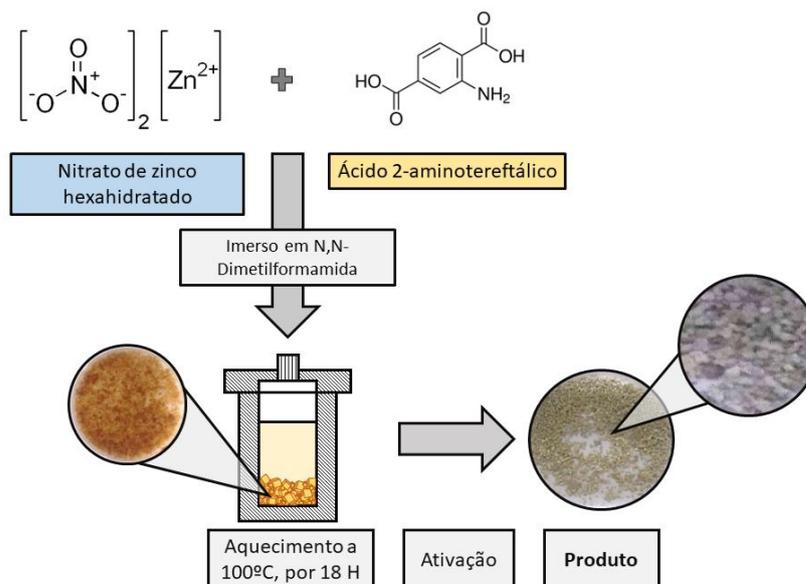


Fonte: autoria própria

3.4 – Síntese convencional

A síntese da MOF foi realizada pelo procedimento tradicional (solvotérmico) com o objetivo de comparar as características do produto formado com as características do produto obtido pelo método mecanoquímico. Inicialmente, os reagentes nitrato de zinco hexahidratado e o ácido 2-aminotereftálico, na proporção molar de 1:2, foram solubilizados em 25 mL de DMF comercial e a solução transferida a um copo de teflon condicionado em um reator solvotérmico de aço inoxidável, que foi colocado em estufa a 100 °C por 18 horas. Os cristais formados foram então separados e lavados extensivamente com DMF comercial, visando a retirada de excessos de ligante, prosseguindo para o processo de ativação do material pelo triplice lavagem com clorofórmio comercial seguido do aquecimento da MOF em mufla por 2 horas a temperatura de 250 °C, temperatura essa obtida por meio de isotermas de aquecimento com tempos de análise e temperaturas variáveis. O material seco pode então passar pelos processos de caracterização. A figura 4 apresenta a esquematização do procedimento utilizado para a produção das estruturas.

Figura 4 – Procedimento experimental para a obtenção das estruturas pela metodologia solvotérmica.



Fonte: autoria própria

3.5 – Caracterização das MOFs e dos sais sintetizados

3.5.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no espectrofotômetro da Nicolet, modelo IS10, utilizando detector de DTGS KBr e acessório para pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos na região de 400-4500 cm^{-1} com 64 varreduras por espectro com resolução de 4 cm^{-1} . O KBr utilizado para a preparação das pastilhas foi seco a 100 °C por 24 horas e condicionado em dessecador de vidro contendo cloreto de cálcio. O composto de análise foi misturado ao KBr seco na proporção 1:100 (massa/massa) e homogeneizado utilizando almofariz e pistilo de ágata. As pastilhas de 3 mm foram feitas utilizando a prensa S.T.Japan.

3.5.2 – Difração de raios-X do pó (DRXP)

Os difratogramas de DRXP foram obtidos a partir da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) utilizando o difratômetro da RIGAKU, modelo MiniFlex 600. O tubo de cobre responsável pela geração de radiação foi submetido à uma tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. As amostras foram acopladas em suporte de vidro e as medidas conduzidas em temperatura ambiente. A quantificação de fases cristalinas foi feita utilizando o software Maud, pela indexação dos padrões simulados, seguido da indexação do espectro para enfim aplicar o refinamento com foco em análise

qualitativa, conforme metodologia proposta por NAVARRO-PARDO e colaboradores (2013). O índice de cristalinidade (IC) foi avaliado conforme a representa a equação 1.

$$IC = \frac{Ac}{Ac+Aa} \quad (1)$$

Onde Ac representa a integração da area dos picos cristalinos e Aa a area da fração amorfa do difratograma (NAVARRO-PARDO et al., 2013).

3.5.3 – Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG/DTA)

As curvas TG/DTA foram obtidas em um equipamento do modelo SDT 2960 da marca TA Instruments utilizando atmosfera de ar seco com fluxo de 100 mL.min⁻¹. As amostras pesando entre 7 e 10 mg foram condicionadas em cadinho de α -Al₂O₃ com volume de 90 μ L, aquecidas em uma faixa de temperatura de 30-800°C com razão de aquecimento a 10°C.min⁻¹.

3.5.4 – EGA por TG-FTIR

As análises de FTIR dos gases liberados durante a decomposição térmica das amostras foram realizadas no equipamento TG-DSC 1 da Mettler Toledo acoplado ao espectrofotômetro da Nicolet, modelo IS10, utilizando acessório para análise de gás aquecido com seu cilindro aquecido a 175 °C. As curvas TG foram obtidas cadinho de α -Al₂O₃ de 70 μ L, massa de amostra de aproximadamente 10 mg, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL⁻¹. Os gases liberados durante a decomposição térmica foram transferidos ao acessório para análise de gás por meio de uma linha de transferência de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro aquecida a 150 °C. Os espectros de FTIR foram coletados com 16 varreduras por espectro e resolução de 4 cm⁻¹. A identificação dos gases liberados na decomposição foi feita com base nos espectros de referência contidos na biblioteca do software (OMNIC 8.0), além dos dados obtidos na literatura.

3.5.5 – Isotermas de adsorção de nitrogênio

Os dados de área superficial, tamanho e natureza dos poros das MOF foram obtidas pelo método de adsorção-dessorção de nitrogênio por Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando o equipamento da Micrometrics, modelo ASAP 2010. Antes

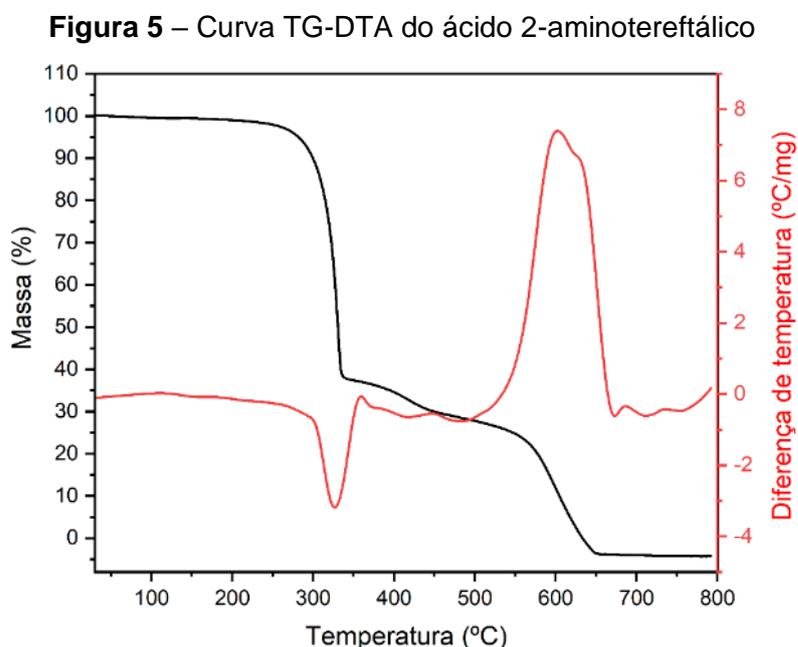
das análises, todas as amostras foram desgaseificadas a 200 °C por 10 horas. O tamanho dos poros fora determinado usando os dados de dessorção de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), que se baseia nas isotermas de equilíbrio de fisissorção, que envolve interações fracas de polarização que ocorrem entre o adsorbato e a superfície da amostra (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

4 – RESULTADOS

4.1 – Caracterização térmica do ligante

As Curvas TG-DTA do ácido 2-aminotereftálico (Figura 5) mostram que ele é termicamente estável até 226 °C e sofre decomposição térmica em três etapas de perda de massa, correspondendo a eventos endotérmicos e exotérmicos na curva DTA.

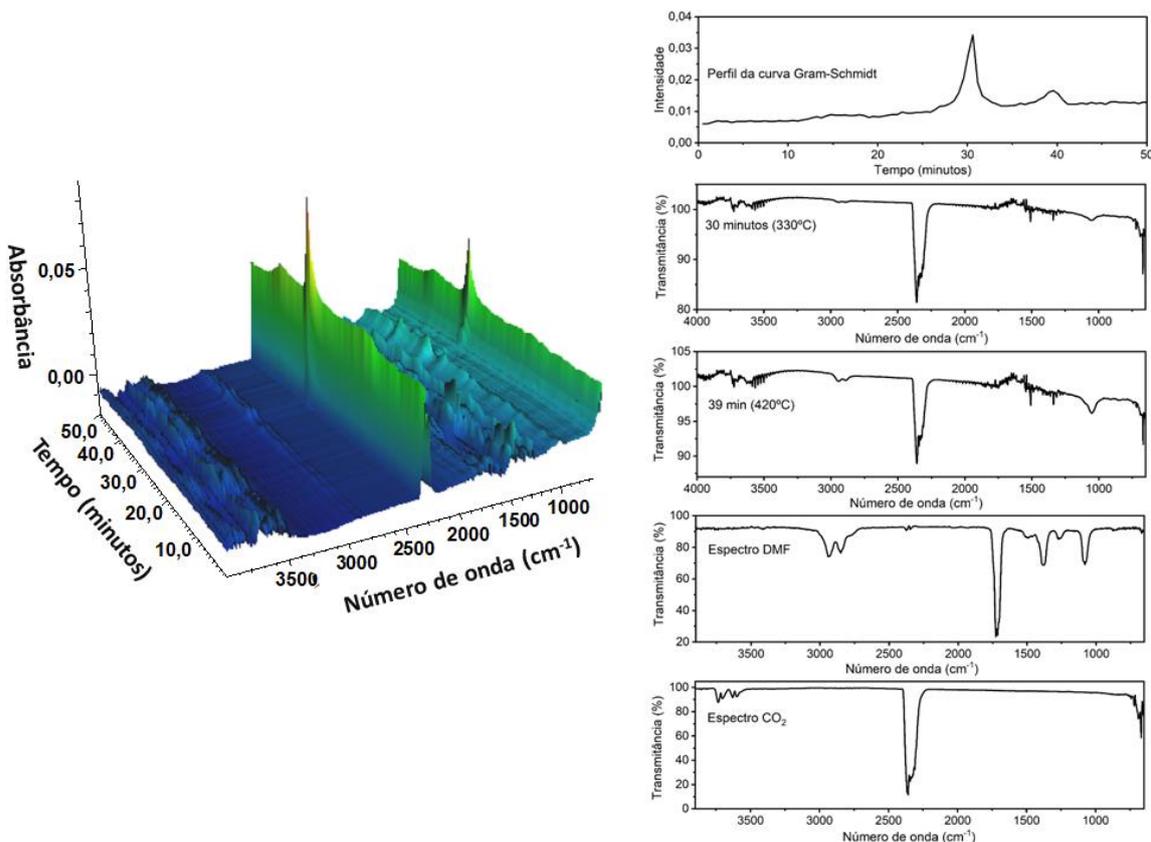
A primeira etapa entre 226 °C e 340 °C ($\Delta m_1 = 60,10\%$), correspondendo a um evento endotérmico em 325°C, é atribuída a decomposição do ligante. A segunda etapa entre 340 °C e 500 °C ($\Delta m_2 = 10,10\%$), sem evento térmico na curva DTA e a terceira etapa entre 500 °C e 657 °C ($\Delta m_3 = 27,80\%$), correspondendo a um evento exotérmico em 601 °C na curva DTA, são atribuídas a degradação térmica e oxidação de produtos da degradação do ligante e de material carbonizado formado.



Fonte: dados obtidos pelo autor

A técnica de EGA (do inglês, *Evolved Gas Analysis*) permite a análise de FTIR dos gases que são liberados durante a decomposição térmica de amostras. Os dois espectros de FTIR apresentados na figura 6 foram selecionados nos picos observados na curva Gram-Schmidt, correspondendo aos tempos de análise de 30 e 39 minutos. A análise dos espectros confirma a liberação de CO_2 nas etapas de decomposição, evidente pelas bandas nas regiões de 2358 a 2310 cm^{-1} e 668 cm^{-1} , que podem ser facilmente comparados ao espectro padrão do dióxido de carbono, obtido pelo NIST (código 124-38-9). O espectro obtido em 39 minutos de análise (temperatura próxima a 450°C) apresenta bandas associadas a moléculas de CO_2 e as bandas em 1051 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} e 2890 cm^{-1} é atribuída a um outro produto de degradação, mas não sendo possível identificá-lo com base nas bibliotecas de referência disponíveis no software do equipamento. A projeção em 3D dos dados de EGA apresenta os momentos de maior emissão gasosa, junto com os comprimentos de onda mais intensos.

Figura 6 – Análise de EGA.



Fonte: dados obtidos pelo autor.

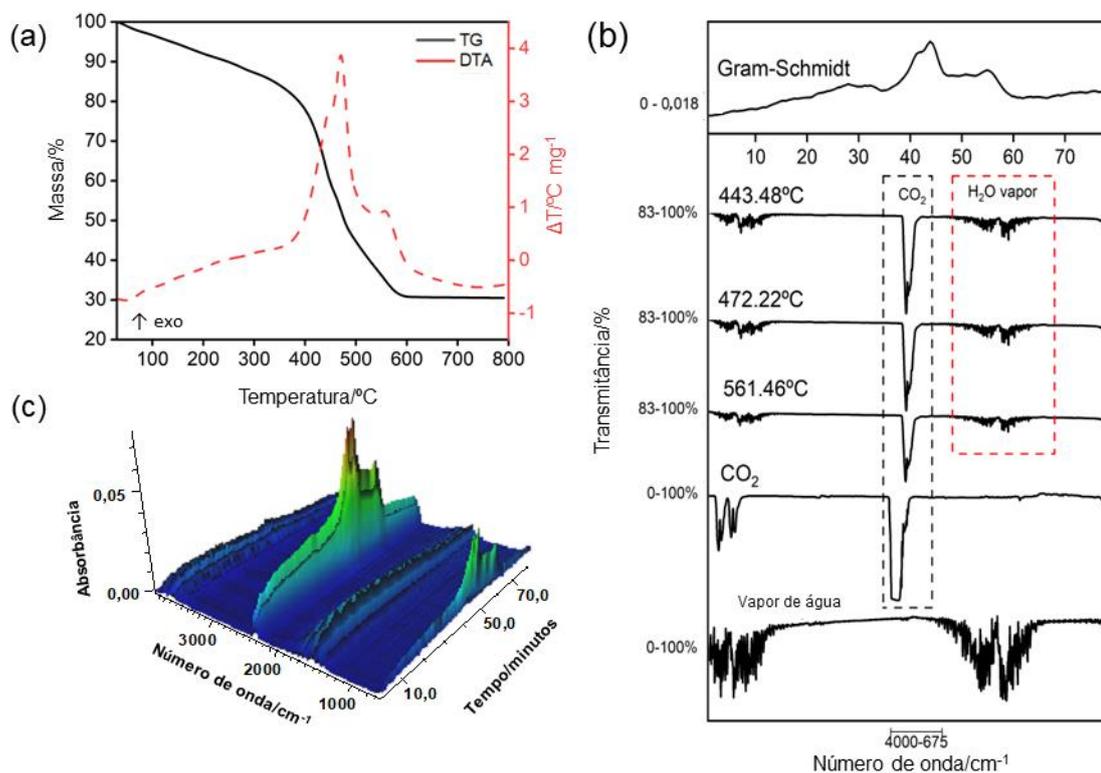
4.2 – SÍNTESE CONVENCIONAL

As curvas TG-DTA do IRMOF-3 obtido pela síntese solvotérmica são apresentados na figura 7. A primeira etapa de perda de massa entre 30 e 340 °C ($\Delta m_1 = 15,19\%$) é atribuída à perda de moléculas de solvente adsorvido aos poros da estrutura, seguido da decomposição térmica do composto que ocorre em duas etapas sobrepostas entre 341°C a 483°C ($\Delta m_{2,3} = 36,70\%$). Por fim, a quarta etapa de perda de massa, que ocorre entre 483 e 606 ($\Delta m_4 = 17,26\%$) é atribuída a oxidação de material carbonizado formado nas etapas anteriores. Em ambas as etapas mencionadas, observa-se a presença de três eventos exotérmicos na curva DTA em temperaturas de 445°C, 469°C e 557°C respectivamente.

A curva Gram-Schmidt (figura 7.b) apresenta picos em 42 min (443°C), 45 min (472°C) e 54 min (561°C). Os espectros de FTIR dos gases gerados da decomposição térmica do material confirmam a liberação de vapor de água, identificado pelas bandas características nas regiões extremas do espectro, entre aproximadamente 4000 – 3400 cm^{-1} e 2085 – 1263 cm^{-1} , além de confirmar a presença do dióxido de carbono como principal produto gasoso das etapas de perda de massa. Cabe salientar que não foram observadas bandas características do solvente de síntese (DMF) nos espectros obtidos pela análise de EGA, confirmando a eficácia do processo de ativação. O gráfico em 3D, evidenciando os momentos máximos de detecção gasosa está disponível na figura 7.c, exibindo uma intensa detecção em 42 minutos, destacado na região nas cores verde-amarelo.

Assumindo a fórmula molecular $\text{Zn}_4\text{O}(\text{NH}_2\text{-BDC})_3$ (massa molar de 814,97 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) para o IRMOF-3, a decomposição do composto levaria a uma perda de massa teórica de 60,06% na curva TG, confirmando a pureza da MOF sintetizado, uma vez que a decomposição experimental foi de aproximadamente 58,01% (descontando a porcentagem de perda de água correspondente a 11,20% da massa), com porcentagem de resíduo inorgânico de 30,52% contra um resíduo teórico de 39,94%. Cabe destacar que a água presente na primeira etapa pode ter sido adsorvida momentos antes do ensaio de maneira espontânea, justificando sua presença na estrutura mesmo após o processo de ativação.

Figura 7 – Curvas termoanalíticas do IRMOF-3 sintetizado por método solvotérmico. (a) curvas TG-DTA; (b) Perfil Gram-Schmidt e dados FTIR dos produtos gasosos liberados durante as etapas de perda de massa (c) projeção 3D dos dados de EGA.



Fonte: dados obtidos pelo autor.

4.3 – RESULTADOS DA SÍNTESE DE SAIS E ÓXIDO DE ZINCO

4.3.1 – Análise do óxido de zinco sintetizado

Os difratogramas de DRXP, espectro de FTIR e as curvas TG/DTA estão apresentadas na figura 4.

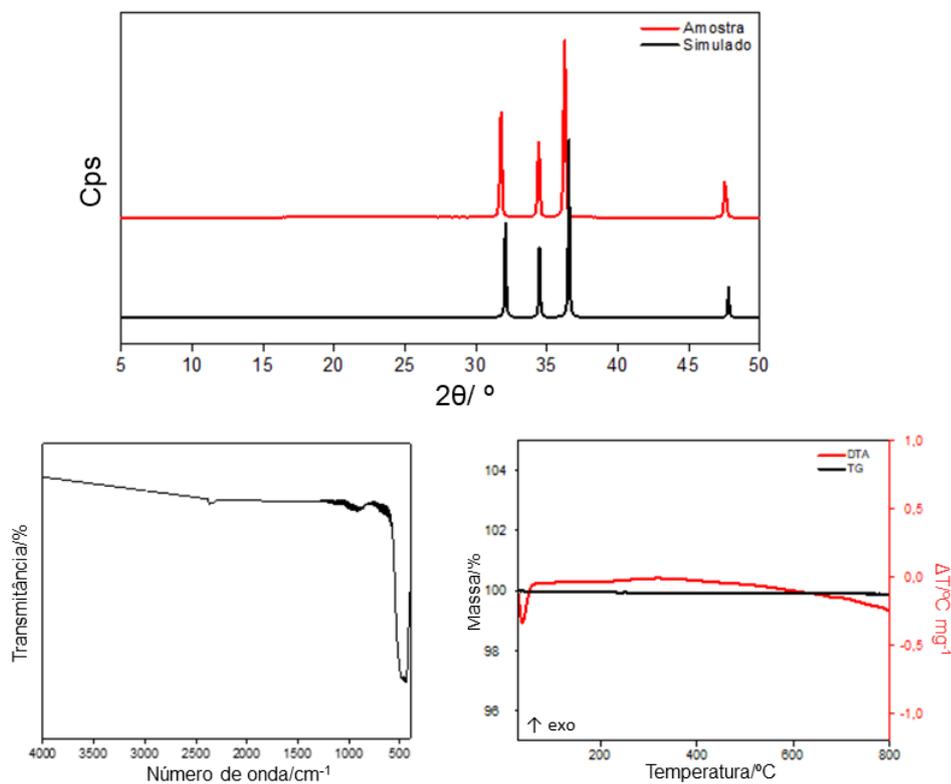
O difratograma experimental de DRXP (figura 8.a) do ZnO sintetizado apresenta padrões de difração semelhantes ao padrão de difração simulado, o que confirma a formação do óxido.

O espectro de FTIR (figura 8.b) confirma a ausência de contaminantes e resquícios de solvente na amostra, já que a banda intensa em 400 cm⁻¹ está relacionada as vibrações Zn-O (SOCRATES, 2004).

As curvas TG/DTA (figura 8.c) sugerem que o óxido de zinco foi obtido com excelente pureza, em concordância com os dados de DRXP e FTIR, já que as curvas não apresentam nenhuma etapa de perda de massa ou eventos térmicos, indicando a ausência de qualquer espécie orgânica e/ou inorgânica volátil que poderia estar presente no material.

Diante dos dados obtidos, confirma-se a síntese do óxido de zinco com alta pureza (>99%).

Figura 8 – Difratomogramas de difração de raios X (a), espectro de FTIR (b) e curvas TG-DTA (c) da amostra de ZnO.



Fonte: dados obtidos pelo autor.

4.3.2 – Análise do carbonato hidróxido de zinco sintetizado

O espectro de FTIR, difratogramas de DRXP e as curvas TG-DTA do carbonato hidróxido de zinco sintetizado estão apresentados na figura 9.

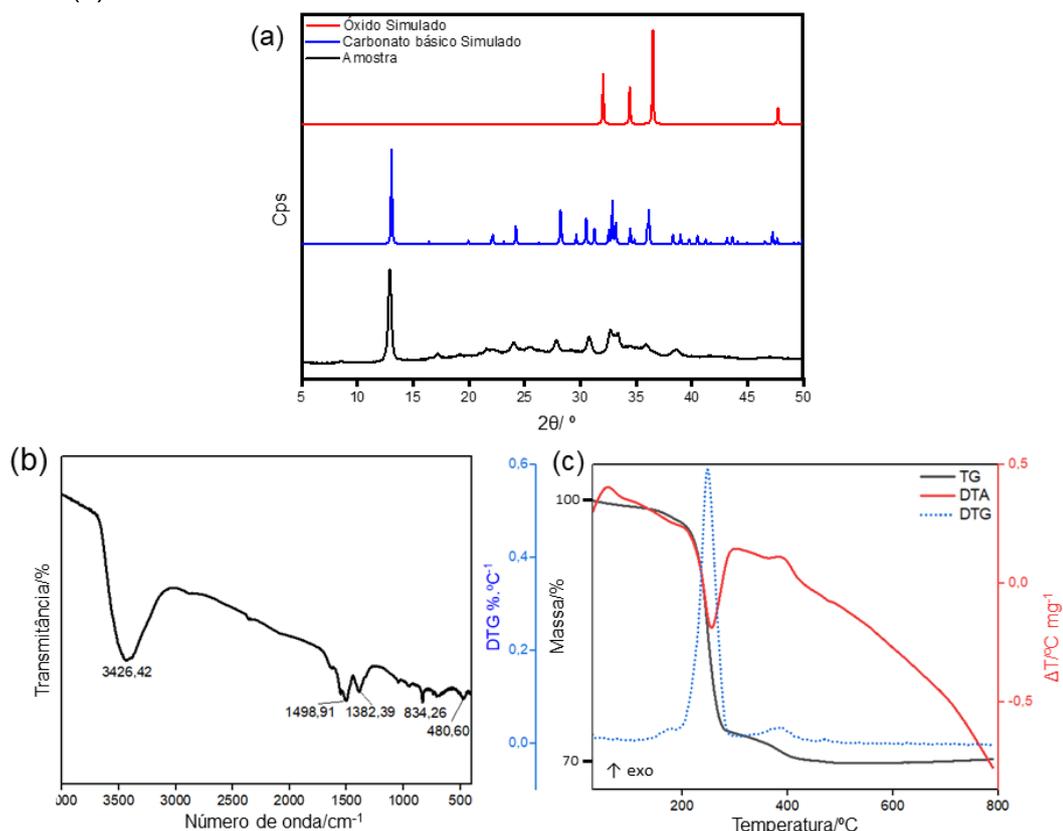
O padrão de difração de raios-X (figura 9a) da amostra sintetizada sugere a formação do $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. A quantificação de fases por sua vez, apresenta alguns picos pertencentes ao óxido de zinco, correspondendo a aproximadamente 0,21%, enquanto 99% são constituídas de carbonato hidróxido de zinco. Vale ressaltar que o padrão de ZnO foi indexado objetivando verificar sua presença na amostra, uma vez que o óxido pode ser facilmente obtido a partir de sais de zinco, com o próprio carbonato hidróxido (POPOVIC et al., 2002). Os padrões simulados apresentados na figura 9.a foram obtidos pelo software Mercury® (2021.1.0), com o uso do CIF (*Crystallographic Information File*) correspondente à cada fase (ZnO = COD 1011258; $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ = ICSD 16583).

Adicionalmente, o espectro de infravermelho (figura 9.b) apresenta bandas características de grupos hidroxila (em aproximadamente 3426 cm^{-1}), bem como as bandas de vibração da ligação C=O, entre $1500\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$. Em 834 cm^{-1} observa-se a presença da vibração específica do grupamento CO_3^{2-} , enquanto em 480 cm^{-1} observa-se as vibrações da ligação Zn-O.

As curvas TG/DTG (figura 9.c) do composto sintetizado apresenta três etapas de perda de massa, correspondendo a eventos endotérmico e exotérmicos na curva DTA. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre $30\text{-}189\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_1 = 2,14\%$), sem evento térmico na curva DTA, correspondendo a $0,5\text{ mol}$ de H_2O . Esses dados termoanalíticos podem ser interpretados com base nos estudos reportados por ALHAWI e colaboradores (2015), onde foi demonstrado que a síntese pode levar a formação de dois produtos, sendo o hidroxicarbonato de zinco anidro (composto A: $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) e o composto hidratado (composto B: $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$). Desta forma, a primeira etapa de perda de massa se associa à desidratação do composto B. A segunda etapa ocorre entre $192\text{-}292\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_2 = 22,51\%$), associada a um pico endotérmico em $254\text{ }^\circ\text{C}$ na curva DTA, é atribuída a decomposição do carbonato básico de zinco. Por fim, a terceira etapa ocorre entre $300\text{-}491\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_3 = 3,14\%$), correspondendo a um pico exotérmico em $388\text{ }^\circ\text{C}$ na curva DTA, atribuída a oxidação de material carbonizado formado na etapa anterior. O processo de decomposição térmica do composto leva a formação de ZnO, como resíduo final.

A perda de massa teórica de cada composto indicado pelos autores que possivelmente se formaram na síntese correspondem a $25,21\%$ (composto A) e $25,92\%$ (Composto B), já a curva TG levou a uma perda de massa de $27,51\%$, sugerindo que o composto foi obtido com uma boa pureza. Os dados termogravimétricos podem ser facilmente associados às informações obtidas com a análise de difração de raios-X, indicando em ambos os casos, uma possível mistura de fases.

Figura 9 – Difratomogramas de DRXP simulado e experimental (a) espectro de infravermelho (b) e curvas TG/DTG-DTA da amostra de carbonato hidróxido de zinco.



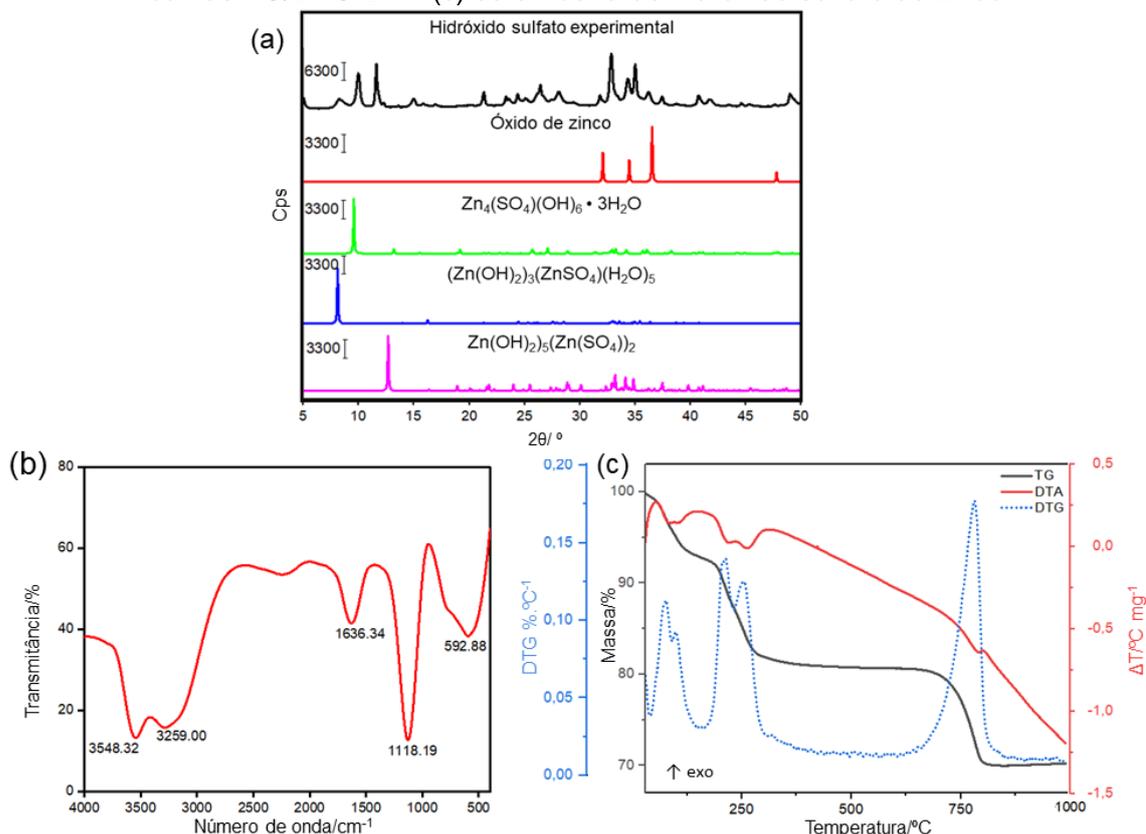
Fonte: dados obtidos pelo autor.

4.3.3 – Análise do hidróxido sulfato de zinco sintetizado

Os difratogramas de difração de raios X do pó tanto experimentais quanto simulados, o espectro de FTIR e as curvas TG/DTG-DTA do hidróxido sulfato de zinco sintetizado estão apresentados nas figuras 10.

A análise dos dados de difração de raios X do pó e a quantificação de fases sugere uma mistura de compostos (figura 10.a e tabela 3). Para a quantificação de fases, foram utilizados os padrões de difração simulados gerados a partir de dados cristalográficos disponível nas bases de dados ICSD e COD ($\text{Zn}(\text{OH})_2)_5(\text{Zn}(\text{SO}_4))_2$, CIF 430348-ICSD; $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CIF 61114-ICSD; $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CIF 263116-ICSD; ZnO COD 1011258).

Figura 10 – Difratogramas de DRXP simulados e experimentais (a), espectro de FTIR (b) e curvas TG/DTG-DTA (c) da amostra de hidróxido sulfato de zinco.



Fonte: autoria própria

Tabela 3 - Quantificação de fases da amostra de hidróxido sulfato de zinco.

Fase	Porcentagem na amostra
$(\text{Zn}(\text{OH})_2)_5(\text{Zn}(\text{SO}_4))_2$	25,45
$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	18,68
$(\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	55,36
ZnO	0,49

Fonte: dados obtidos na quantificação de fases

Em relação ao espectro de FTIR (figura 10.b), pode-se verificar a presença de diversas bandas que se associam aos principais grupos funcionais presentes no composto. As bandas em 3548 cm^{-1} e 3259 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de estiramento O-H do ânion hidroxila. A presença de água de hidratação na rede cristalina pode ser confirmada pelas bandas na região próxima de $1000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (MACHOVSKY et al., 2013). A banda de média intensidade em 1636 cm^{-1} é atribuída as vibrações de deformação angular do grupo HOH da água, enquanto a banda em

1118 cm^{-1} é característica de vibrações do anión SO_4^{2-} e a banda em 592 cm^{-1} está associada à ligação Zn-O (RAJ; RAJA, 2012).

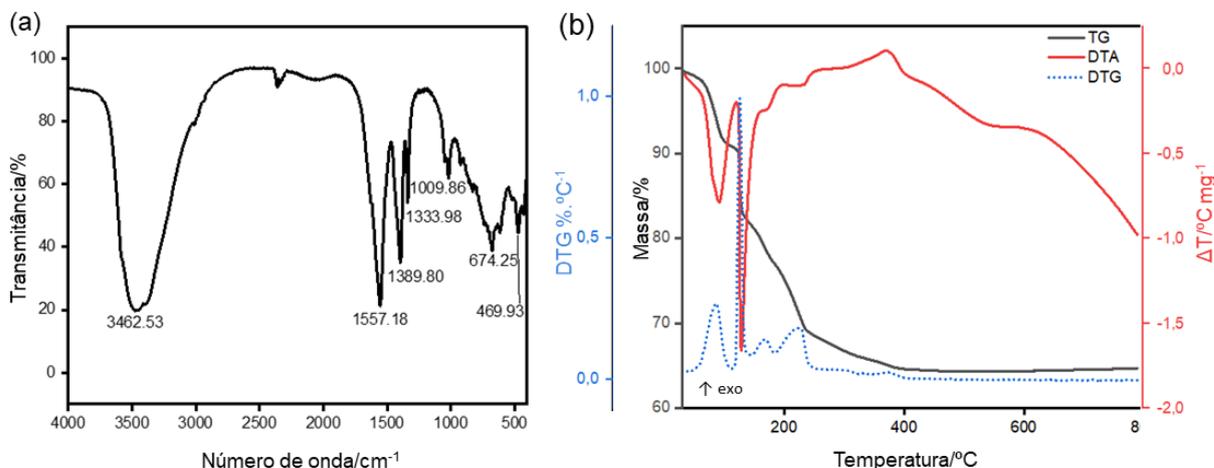
As curvas TG/DTA-DTG (figura 10.c) mostram que o composto sofre perda de massa em seis etapas, sendo que a curva DTG indica que as segunda e terceira etapas, bem como a quarta e quinta etapas, estão sobrepostas. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre 30 – 44 °C ($\Delta m_1 = 0,61\%$), associada a um evento endotérmico em 39 °C na curva DTA, é atribuída principalmente à perda de moléculas de etanol utilizado na síntese do sal. A segunda e terceira etapas ocorrem entre 44 – 87 °C ($\Delta m_2 = 3,49\%$) e 87 – 155 °C ($\Delta m_3 = 3,27\%$) são atribuídas à perda de água, seguido da quarta e quinta etapas entre 154 – 231°C ($\Delta m_4 = 5,59\%$) e 231 – 367 °C ($\Delta m_5 = 6,20\%$) ambas atribuídas a perda de anión hidroxila do composto que é liberada do cristal na forma de vapor de água. A última etapa de perda de massa ocorre entre 656 – 812 °C ($\Delta m_6 = 10,38\%$), associada principalmente a um evento endotérmico em 790 °C na curva DTA, é atribuída a decomposição do sulfato de zinco com formação de ZnO, como resíduo final.

Com as informações apresentadas, é possível relacionar os dados termogravimétricos com as informações obtidas com a análise de DRXP e quantificação de fases. A decomposição térmica do hidróxido sulfato de zinco trihidratado ($\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) para a formação de ZnO ocorre com uma perda de massa teórica de 36,6%. No entanto, a partir dos dados de quantificação de fases, a porcentagem do sal na amostra é de aproximadamente 55,36%, desta forma a sua contribuição teórica de perda de massa para a decomposição da amostra sintetizada corresponde a 20,27%. Para os sais $\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2)_5(\text{Zn}(\text{SO}_4))_2$ os valores de perda de massa teórico levando a formação de ZnO é de 40,78% e 30,51%, respectivamente, contribuindo para a perda de massa teórica de decomposição térmica da amostra sintetizada em 7,61% e 7,76%. Assim, a perda de massa teórica de decomposição térmica da amostra, considerando a contribuição de cada composto que a compõe a amostra, corresponde a um $\Delta m_{\text{calc.}} = 35,70\%$, diferente do valor observado experimentalmente $\Delta m_{\text{TG}} = 29,55\%$. Os dados obtidos indicam que a amostra é composta de várias espécies, o que interfere no cálculo da pureza do sal obtido, já que se torna impossibilitado a determinação de uma fórmula única.

4.3.4 – Análise do acetato hidróxido de zinco sintetizado

As curvas TG/DTG-DTA e o espectro de FTIR do acetato hidróxido de zinco sintetizado estão apresentados nas figuras 11.

Figura 11 – espectro de FTIR (a) e curvas TG/DTG-DTA (b) da amostra de acetato hidróxido de zinco.



Fonte: dados obtidos pelo autor.

O espectro de FTIR (figura 11.a) apresenta bandas na região próxima a 3500 cm^{-1} , que se associa às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de grupos O-H da água e dos ânions hidroxila do sal. Entre $1602\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ observa-se bandas características das vibrações simétricas e assimétricas do grupo carboxilato (MAR; TIMBRELL; LAMB, 1995). As bandas encontradas entre $1336\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$ podem ser associadas tanto à deformação assimétrica do grupo CH_3 quanto às vibrações de deformação angular do ânion OH^- (BISWICK et al., 2009). A banda associada à ligação Zn-O pode ser observada em 469 cm^{-1} . Os dados apresentados sugerem a formação do acetato hidróxido de zinco.

As curvas TG/DTG (figura 11.b) mostram que o composto sofre decomposição térmica em seis etapas de perda de massa, correspondendo a picos endotérmicos e exotérmicos na curva DTA. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre $30\text{ - }107\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_{\text{TG}} = 9,01\%$), associado à um evento endotérmico em $90\text{ }^\circ\text{C}$ na curva DTA, é atribuída a perda de $1,35\text{ mol}$ de H_2O ($\Delta m_{\text{calc}} = 11,04\%$). A segunda etapa ocorre entre $122\text{ - }144\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_{\text{TG}} = 9,21\%$), associada a um evento endotérmico em $126\text{ }^\circ\text{C}$ na curva DTA, atribuída a perda de $1,6\text{ mol}$ de H_2O ($\Delta m_{\text{calc}} = 11,28\%$). A terceira e quarta etapas de perda de massa ocorrem entre $144\text{ - }184\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_{\text{TG}} = 4,65\%$) e $184\text{ - }252\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m_{\text{TG}} = 8,45\%$), correspondendo a picos

endotérmicos em 168°C e 215°C na curva DTA, são atribuídas a perda de ânions hidroxilas. As duas últimas etapas de perda de massa ocorrem entre 252 – 326 °C ($\Delta m_{TG} = 2,40\%$) e 324 – 409 °C ($\Delta m_{TG} = 1,53\%$), associados a eventos endotérmicos em 288 °C e exotérmicos em 370 °C na curva DTA, são atribuídas a decomposição térmica do acetato de zinco.

A partir dos dados termoanalíticos pode-se determinar a pureza do acetato hidróxido de zinco formado. Assim, considerando a fórmula $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, a perda de massa teórica para a formação de ZnO corresponde a 35,74%, em contraste aos dados experimentais ($\Delta m_{TG(total)} = 35,34\%$), conseqüentemente, a partir desses dados, pode-se determinar a pureza em aproximadamente 98,87%.

4.4 – OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE MECANOQUÍMICA

4.4.1 – Fonte de zinco

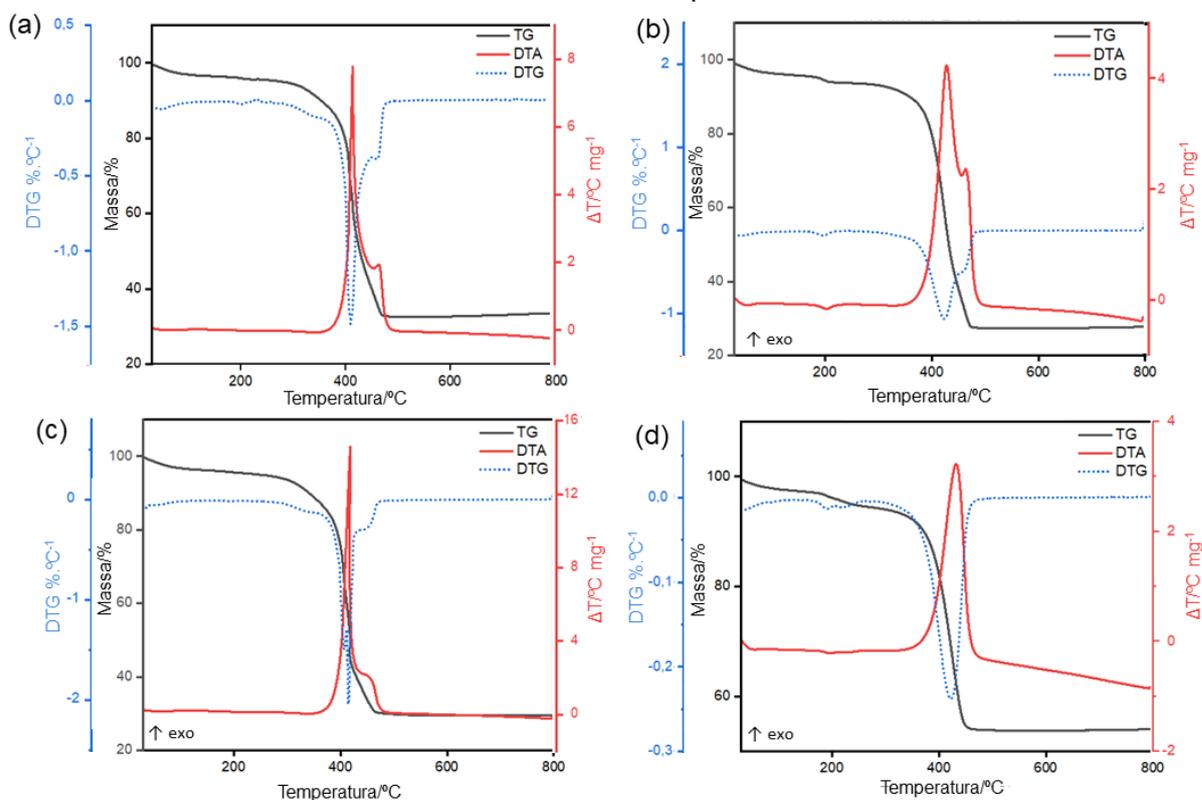
Objetivando comparar o efeito do sal utilizado na síntese mecanoquímica, diferentes sais de zinco foram utilizados no estudo, além do óxido de zinco, utilizado em grande parte das sínteses mecanoquímicas devido à facilidade na obtenção e baixa toxicidade relativa. Foram realizados testes com os sais nitrato de zinco hexahidratado (comercial), acetato de zinco dihidratado (comercial), acetato hidróxido de zinco (sintetizado), sulfato de zinco (comercial), hidróxido sulfato de zinco (sintetizado) e carbonato hidróxido de zinco (sintetizado).

No entanto, o nitrato de zinco hexahidratado e o sulfato de zinco não formaram nenhuma estrutura, indicando sua baixa propensão para a produção do IRMOF-3 nas condições estudadas. O principal fator que explica a falha na síntese do IRMOF-3 utilizando tais fontes de zinco possivelmente se associam à liberação de água durante o processo de moagem, solubilizando os sais e impedindo o efeito de cisalhamento e moagem. A síntese mecanoquímica utilizando carbonato hidróxido de zinco via moagem pura (NG) também não resultaram na formação do IRMOF-3, uma vez que todos os produtos recolhidos no final da moagem foram solubilizados durante a etapa de lavagem, indicando a baixa propensão na formação de estruturas utilizando as condições testadas.

4.4.1.1 – Acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco

As curvas TG/DTG-DTA das amostras sintetizadas utilizando acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco estão apresentadas na figura 12. A descrição de cada etapa de perda de massa com os processos térmicos associados a elas está apresentada na tabela 4.

Figura 12 – Curvas TG/DTG-DTA das MOF sintetizadas usando acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco como precursores.



Fonte: dados obtidos pelo autor.

Tabela 4 - Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com acetato de zinco e acetato hidróxido de zinco

Sal e método	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$
Acetato de zinco (LAG)	1 ^a	30 – 100	3,11
	2 ^a	259 – 475	61,58
Acetato de zinco (NG)	1 ^a	30 – 100	3,66
	2 ^a	170 – 210	1,62
	3 ^a	299 – 480	63,60
Acetato hidróxido de zinco (LAG)	1 ^a	30 – 116	3,54
	2 ^a	238 – 477	63,04

	1 ^a	30 – 97	2,33
Acetato hidróxido de zinco (NG)	2 ^a	172 – 252	2,32
	3 ^a	304 – 459	39,87

Fonte: dados obtidos pelo autor.

Dentre as MOF produzidas utilizando tanto o acetato de zinco como sua versão basificada, pelos métodos mecanoquímicos discutidos, aquele que apresentou a maior pureza foi o IRMOF-3 produzido via LAG utilizando o acetato de zinco como precursor, seguido do produzido por acetato hidróxido via LAG. A maioria das MOF produzidos a partir desses sais apresentam uma perda de massa na curva TG em relação a decomposição térmica do ligante próximo ao valor teórico ($\Delta m_{\text{teórico}} = 60,06\%$; $\Delta m_{\text{LAG acetato de zinco}} = 61,58\%$; $\Delta m_{\text{NG acetato de zinco}} = 63,60\%$ e $\Delta m_{\text{LAG acetato hidróxido de zinco}} = 63,04\%$), com exceção da MOF produzida via NG usando o acetato hidróxido de zinco ($\Delta m_{\text{NG acetato hidróxido de zinco}} = 39,87\%$). O acetato de zinco aplicado à produção das estruturas gerou compostos com alta pureza (aproximadamente, $\text{LAG}_{\text{acetato de zinco}} = 98,42\%$ e $\text{NG}_{\text{acetato de zinco}} = 96,49\%$) e os procedimentos de síntese utilizando o acetato hidróxido de zinco resultou em MOFs com purezas de 97,02% para a síntese LAG e 66,38% na síntese NG. Os dados apresentados demonstram que os sais de acetato são precursores que possuem um grande potencial quanto à síntese do IRMOF-3, resultando na formação de compostos com alta pureza em ambos os métodos aplicados (LAG e NG). A principal hipótese que justifica a facilidade que os sais de acetato tiveram em produzir o IRMOF-3 via mecanoquímica é o efeito de sequestro do próton presente no ligante ($\text{NH}_2\text{-BDC}$), aumentando a velocidade associada à desprotonação do ácido, facilitando a formação do *cluster* de zinco e a montagem da estrutura (BOIS et al., 2022). Vale ressaltar que os MOFs produzidos apresentam solvente em sua estrutura, possivelmente nos poros, como destacado nas primeiras etapas da curva termogravimétrica.

4.4.1.2 - Hidróxido sulfato de zinco

A síntese mecanoquímica utilizando o hidróxido sulfato de zinco como precursor de zinco mostrou ser eficiente na abordagem LAG, enquanto na abordagem NG resultou em um composto com um excesso de sulfato de zinco que permaneceu na amostra mesmo após os procedimentos de lavagem, como observado na curva TG, que apresenta etapas de perda de massa entre 658 a 800

°C, semelhantes as observadas na degradação térmica do sal puro. A curva TG do composto produzido via LAG está disponível na figura 13.a, e os dados associados à curva estão expostos na tabela 5.

Figura 13 – Curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado utilizando o hidróxido sulfato de zinco em abordagens LAG (a) e NG (b).

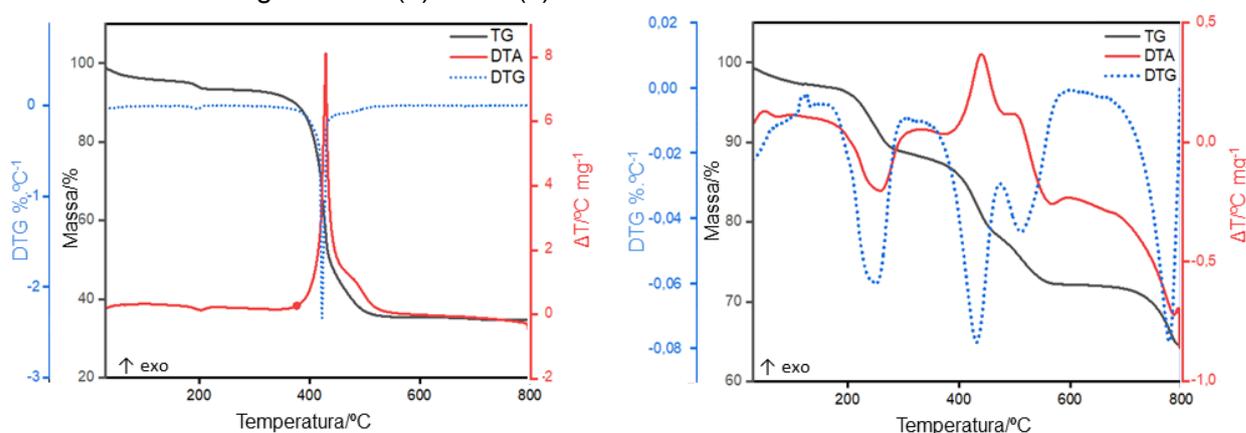


Tabela 5 - Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com hidróxido sulfato.

Sal e método	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$
Hidróxido Sulfato (LAG)	1 ^a	30 – 100	3,97
	2 ^a	175 – 210	1,68
	3 ^a	312 – 547	57,53

Fonte: dados obtidos pelo autor.

As estruturas produzidas via LAG possui uma pureza em torno de 97%, enquanto aquela sintetizada via NG apresenta eventos característicos do hidróxido sulfato de zinco, indicando a presença de um contaminante. A basificação dos sais de sulfato provoca um aumento evidente no rendimento da síntese, uma vez que sal puro (sulfato de zinco heptahidratado) não produziu MOF. Além disto, observa-se que o processo de ativação das estruturas não foi completo, uma vez ser possível observar etapas de perda de massa que podem ser relacionadas à presença de solvente.

4.4.1.3 – Carbonato Hidróxido de zinco

A curva TG do IRMOF-3 sintetizado utilizando o carbonato hidróxido de zinco apresenta três etapas de perda de massa (figura 14). Cabe destacar que a síntese realizada por síntese mecanoquímica na ausência de solvente (NG) não gerou MOF e os compostos que estavam presentes no jarro foram solubilizados durante a etapa

de ativação. Os dados associados aos eventos apresentados na curva da figura 14 estão expostos na tabela 6.

Figura 14 – Curva TG/DTG-DTA das amostras sintetizadas usando carbonato hidróxido como precursor de zinco.

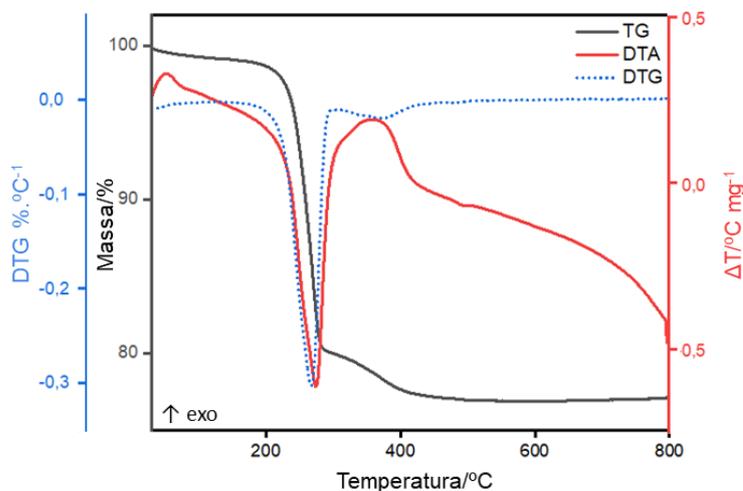


Tabela 6 - Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com carbonato hidróxido de zinco

Sal	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
Carbonato hidróxido (LAG)	1 ^a	30 – 128	0,83	Perda de solvente
	2 ^a	171 – 292	18,94	Decomposição térmica
	3 ^a	292 – 503	3,20	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

A curva TG apresenta um perfil de perda de massa diferente do esperado para a IRMOF-3, sugerindo a presença de excesso de reagente. Tal suposição fica evidente quando se compara à estabilidade térmica do composto produzido, que inicia a sua degradação a 171°C, com a temperatura de decomposição do carbonato hidróxido de zinco apresentado na seção 4.3.2.

Cabe destacar que as MOFs produzidas na variável estudada apresentam solventes em sua estrutura, como destacado pelas perdas de massa iniciais da curva TG, indicando que o processo de ativação dos poros não foi concluído.

4.4.2 – Proporção Metal:Ligante

A curva TG do IRMOF-3 sintetizado na proporção 1:2 obtida no estudo da influência da proporção metal:ligante está apresentada na figura 15. Vale ressaltar

que a moagem pura não resultou na formação do IRMOF-3 nas condições aplicadas e os dados apresentados nessa seção se referem à moagem assistido por líquido. A principal justificativa para a não formação da MOF via moagem pura se dá pela baixa mobilidade dos reagentes na ausência de um solvente e a baixa probabilidade relativa do $\text{NH}_2\text{-BDC}$ em sofrer desprotonação, diminuindo significativamente a capacidade de formação das estruturas nas condições aplicadas.

Dentre as proporções estudadas, aquela que apresentou um melhor resultado em termos de pureza do IRMOF-3 foi na proporção 1:2 de metal e ligante (ácido 2-aminotereftálico). Por via de comparação, as curvas TG/DTG-DTA, os dados termoanalíticos e as informações quanto às amostras sintetizadas nas proporções 1:1 e 1:3 estão expostas no apêndice 1.

4.4.2.1 - Proporção 1:2

Os dados extraídos da curva TG do IRMOF-3 sintetizado utilizando a proporção 1:2 estão apresentados na tabela 7. A curva TG mostra que o composto sofre perda de massa em duas etapas, a primeira é atribuída ao desprendimento de moléculas de DMF que estavam adsorvidos e absorvidos na estrutura e a segunda é atribuída a decomposição térmica da MOF com a produção do ZnO, como resíduo final.

Figura 15 – Curva TG/DTG-DTA do IRMOF-3 sintetizado na proporção 1:2.

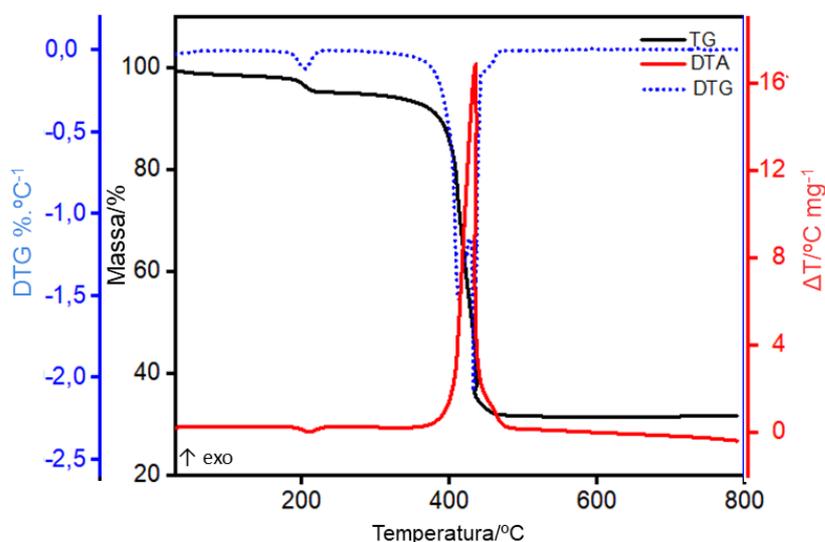


Tabela 7 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada na proporção 1:2

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
Proporção/1:2	1 ^a	179 – 225	2,14	Perda de solvente
	2 ^a	300 – 470	59,62	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

A decomposição térmica do composto ocorre com uma perda de massa de 59,62%, levando em conta a segunda etapa de perda de massa, responsável pela degradação da MOF formada, e os dados podem ser facilmente comparado ao valor teórico, concluindo a formação de um composto com pureza de 99,20%.

4.4.3 - Tempo de síntese

A influência na variação do tempo de síntese também foi estudada individualmente, objetivando o conhecimento de seu efeito na pureza do IRMOF-3 produzido. Assim, foram aplicados tempos de moagem de 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos em ambas as abordagens mecanoquímicas estudadas (LAG e NG), utilizando a proporção 1:2, que gerou um MOF com maior pureza como apresentado anteriormente, 5 mL de DMF na síntese LAG a uma frequência de 18,3 Hz.

Dentre os resultados obtidos, aquele que apresentou o melhor resultado foi com o tempo de síntese de 60 e a 120 minutos na moagem assistida por líquido (LAG). Os dados obtidos a 60 minutos na moagem são os mesmos apresentados na seção 4.4.2, enquanto os dados termoanalíticos das amostras obtidas a 120 minutos de moagem estão disponíveis na seção 4.4.3.1. Vale ressaltar que os dados obtidos na moagem pura a 30 e 120 minutos e na moagem assistida por líquido a 30 minutos estão disponíveis no apêndice 2.

4.4.3.1 120 minutos de síntese LAG

Os dados em relação à curva TG/DTG-DTA (figura 16) do composto produzido via LAG aplicando uma moagem de 120 minutos estão expostos na tabela 8. A primeira etapa de perda de massa se associa ao desprendimento de moléculas de solvente, seguido da decomposição térmica da MOF na segunda etapa.

Figura 16 - Curva TG/DTG-DTA da MOF sintetizada a 120 minutos via LAG.

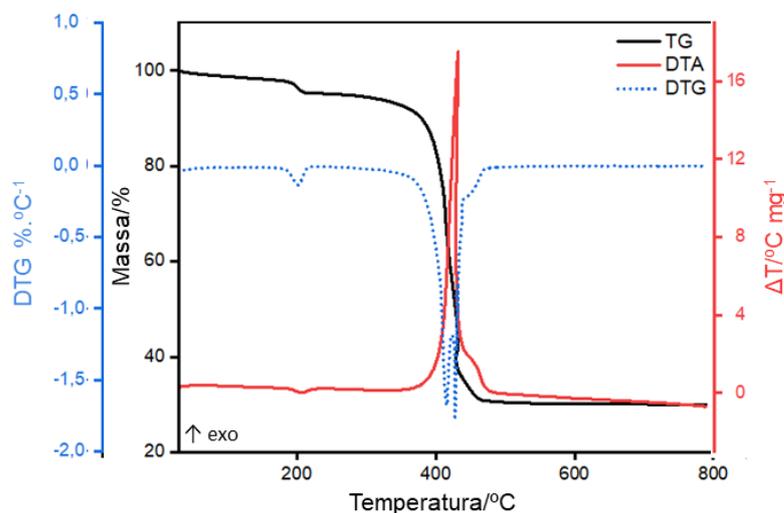


Tabela 8 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 120 minutos por LAG

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
LAG/120 min	1 ^a	184 – 215	2,45	Perda de solvente adsorvido e absorvido
	2 ^a	301 – 472	62,66	Decomposição Térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

Em relação à pureza do composto, os dados mostram que a etapa responsável pela decomposição térmica ocorre com perda de massa de 62,66%, superior ao valor teórico (60,06%), indicando um pequeno excesso de ligante que é considerado um contaminante, com a geração de uma MOF de alta pureza (aproximadamente 95,7%).

Os dados termoanalíticos apresentados indicam que a síntese mecanoquímica realizada na presença de solvente (abordagem LAG) resulta em um composto mais puro. Além disto, o tempo de moagem favorece a formação do IRMOF-3 com maior pureza, por exemplo, a pureza do composto sintetizado via LAG por 120 minutos é cerca de 55,50% maior que o produzido nas mesmas condições, mas com 30 minutos de moagem. A mesma observação é válida para as MOFs sintetizadas via NG, 41,11% maior para o composto produzido a moagem pura por 120 minutos. Vale ressaltar que o processo de ativação não foi completado, como pode ser observado na primeira etapa de perda de massa.

4.4.4 – Frequência de moagem

A frequência de moagem também foi um fator de estudo na produção do IRMOF-3 pelo método mecanoquímico nas abordagens LAG e NG, aplicando as frequências de moagem correspondentes à 9 Hz, 18,3 Hz e 30 Hz. Dentre os resultados obtidos com o estudo desta variável, aquele que apresentou o melhor resultado foi com a aplicação da moagem assistida por líquido a uma frequência de 18,3 e 30 Hz. Para a moagem pura (NG), os resultados obtidos foram pouco satisfatórios em termos de pureza. Os dados termoanalíticos obtidos a partir da LAG a 30 Hz estão apresentados na seção 4.2.4.1, enquanto as informações das outras amostras resultantes da análise da frequência (LAG a 9 Hz, NG a 9 e 30 Hz) estão disponíveis no apêndice 3. Cabe destacar que os dados apresentados anteriormente (seção proporção 1:2) foram obtidos à uma frequência de 18,3 Hz, sendo essa a condição mais otimizada e com melhor resultado em termos de pureza.

4.4.4.1 – Síntese LAG a frequência de 30 Hz

A curva TG da amostra obtida via LAG a uma frequência de 30 Hz apresenta um total de duas etapas de perda de massa (figura 17), atribuídas à perda de moléculas adsorvidas ao MOF, seguido da decomposição térmica do material formado. Os dados termoanalíticos associados às curvas TG/DTG-DTA estão apresentados na tabela 9.

Figura 17 - Curva TG/DTG-DTA da MOF sintetizado sob uma frequência de 30 Hz pelo método de moagem assistida por líquido.

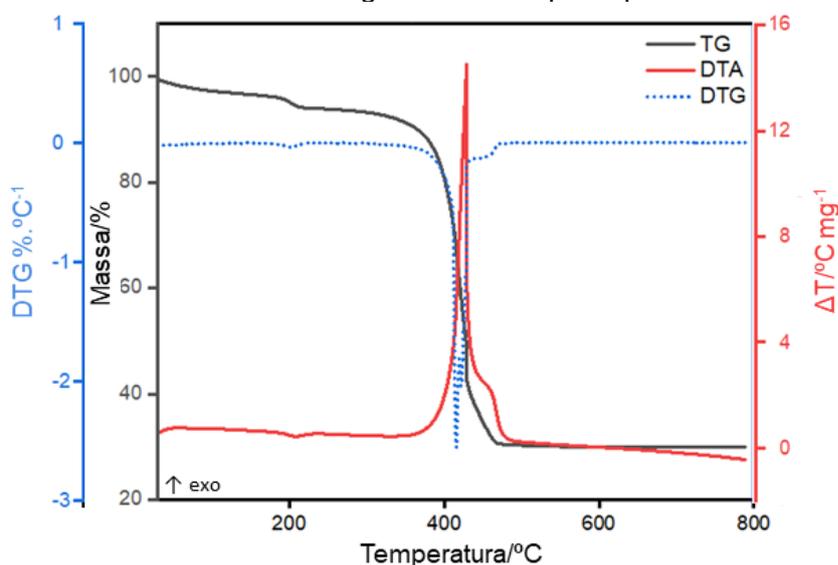


Tabela 9 - Dados termoanalíticos da amostra de LAG feita a 30 Hz

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
LAG/30 Hz	1 ^a	170 – 222	2,27	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a	273 – 480	61,18	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

O IRMOF-3 produzido possui alta pureza e um excesso de ligante, evidenciado pela etapa de decomposição térmica com perda de massa de 61,18%, em contraste ao valor teórico de 60,06%, demonstrando que maiores frequências levam a um aumento na pureza. O composto apresentado possui uma pureza de aproximadamente 98,14%, considerando apenas a última etapa de perda de massa e descontando o excesso de ligante.

4.4.5 – Volume de solvente

Como evidenciado, o solvente desempenha um papel fundamental na síntese mecanoquímica e o seu volume foi uma variável estudada. Diante disto, foram feitas sínteses mecanoquímicas via LAG utilizando DMF como solvente com volumes de 0,5 mL, 2,5 mL e 5 mL. Vale a ressalva que os experimentos realizados até então tem utilizado 5 mL de DMF e os resultados expressos na seção 4.4.2 (proporção 1:2) serão tomados como referência para a síntese sob a melhor condição.

4.4.5.1 – LAG com 0,5 mL de DMF

A curva TG da amostra produzida com a adição de 0,5 mL de DMF apresenta um total de três etapas de perda de massa (figura 18.a), que se associam ao despreendimento de compostos adsorvidos à estrutura, seguido da perda de moléculas de solvente absorvidos aos poros do composto (possivelmente DMF), chegando na decomposição do produto na última etapa. Os dados termoanalíticos de cada evento estão disponíveis na tabela 10.

Figura 18 – Curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado utilizando 0,5 mL de DMF (a) e 2,5 mL de DMF (b).

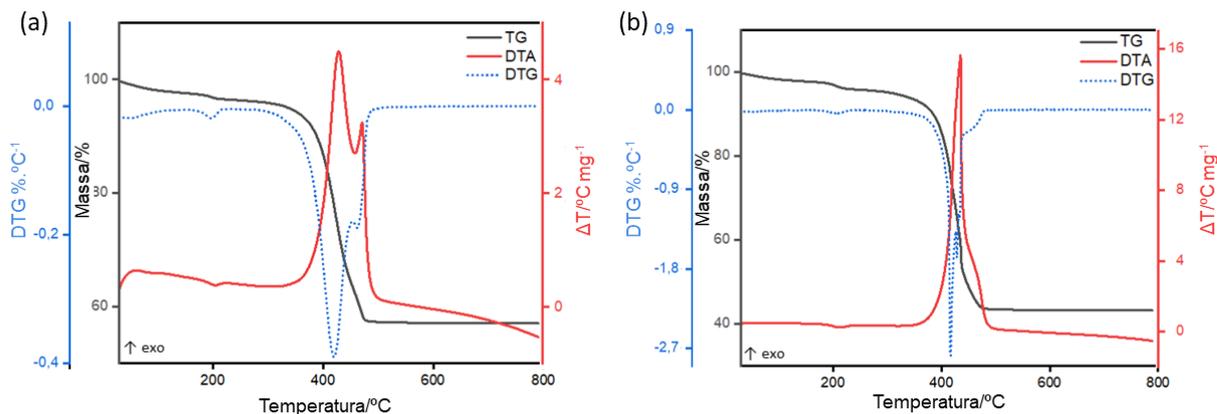


Tabela 10 - Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com 0,5mL de DMF

Variáveis	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
LAG/0,5 mL DMF	1 ^a	30 – 130	2,22	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a	183 – 226	0,77	Perda de solventes acoplado aos poros
	3 ^a	308 – 490	38,43	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

Os dados apresentados permitem o cálculo da pureza do IRMOF-3, chegando a aproximadamente 64%, inferior ao mesmo procedimento realizado na presença de 5 mL de DMF.

4.4.5.2 – LAG com 2,5 mL de DMF

As curvas TG/DTG-DTA do IRMOF-3 sintetizado via LAG com 2,5 mL de DMF apresenta um total de três etapas de perda de massa (figura 18.b), associados com a perda de moléculas de solvente adsorvidos, seguido do desprendimento de solvente mais fortemente ligados à estrutura, para enfim ocorrer a degradação do material na terceira etapa. Os dados termogravimétricos associados aos eventos citados estão expostos na tabela 11.

Tabela 11 - Dados termoanalíticos das amostras sintetizadas com 2,5mL de DMF

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
LAG/2,5 mL DMF	1 ^a	30 – 147	2,21%	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a	184 – 226	1,42%	Perda de solvente absorvido aos poros
	3 ^a	281 – 483	51,92%	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

Os dados apresentados permitem a realização do cálculo de pureza do IRMOF-3 sintetizado, sendo de aproximadamente 86,45%, aproximadamente 12,82% menor que aquele produzido com 5 mL de DMF.

Com os dados obtidos, é possível concluir que tanto a presença como o volume de solvente utilizado na síntese mecanoquímica desempenha um papel fundamental no que tange a obtenção de um composto com uma alta pureza. A principal justificativa que teoriza sobre o seu efeito no meio reacional se trata do aumento na mobilidade dos íons, que ocasiona em maiores choques efetivos e conseqüentemente, um aumento na taxa de formação da MOF (JAMES et al., 2012; TIRELI et al., 2015). Assim como ocorreu anteriormente, é possível notar a presença de solvente, indicando que o processo de ativação aplicado não foi totalmente concluído.

4.5 – SÍNTESE MECANOQUÍMICA

O estudo de otimização da síntese mecanoquímica permitiu determinar as melhores condições para a síntese do IRMOF-3. Sendo assim, a síntese mecanoquímica foi refeita nas abordagens NG e LAG utilizando as melhores condições experimentais, sendo o uso do acetato de zinco como fonte de zinco, proporção 1:2 (M:L), tempo de síntese de 120 minutos, frequência de 18,3 Hz e 5 mL de DMF na síntese LAG.

Inicialmente, serão apresentados os dados termoanalíticos (curvas TG-DTA) e as informações obtidas através da técnica de EGA das amostras sintetizadas via NG, LAG e método solvotérmico, para posteriormente ser discutido os dados de FTIR, DRPX e adsorção de nitrogênio.

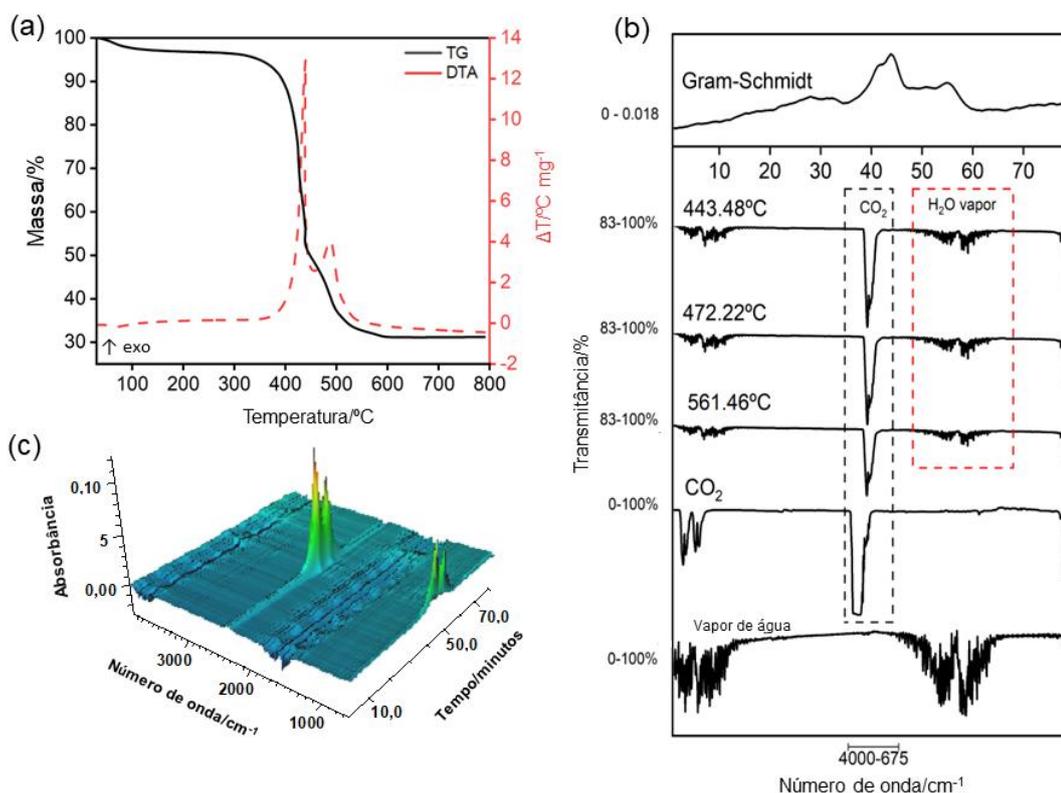
4.5.1 – TG-DTA/EGA da amostra sintetizada via moagem pura

As curvas TG-DTA e os dados da análise de EGA, obtidos a partir dos compostos produzidos pela síntese mecanoquímica por moagem pura estão apresentados na figura 19. A decomposição da MOF ocorre em três etapas de perda de massa, como evidenciado na curva TG (figura 19a), iniciando pelo desprendimento de moléculas de água na primeira etapa ($\Delta m_1 = 2,44\%$) que ocorre entre 30 – 102°C, seguido do início da decomposição térmica no composto em uma faixa de 312 – 441°C ($\Delta m_2 = 44,51\%$), associado a um evento exotérmico na curva DTA com pico em temperatura máxima de 438°C.

A segunda etapa de perda de massa possivelmente resulta na formação de material carbonizado, que passa por um processo de oxidação na terceira etapa ($\Delta m_3 = 20,30\%$) que ocorre em faixa de temperatura de 441 a 592°C, associado à um evento exotérmico em 488 °C na curva DTA, com a formação de dióxido de carbono como produto gasoso e óxido de zinco, como resíduo final.

Os dados obtidos com a análise de EGA (figura 19.b) confirma o sucesso do processo de ativação. O espectro de FTIR dos gases liberados durante o processo de aquecimento apresenta bandas em regiões próximas a 4000 – 3400 cm^{-1} e 2085 – 1263 cm^{-1} características de vapor de água, além de bandas intensas localizadas entre 2359 - 2330 cm^{-1} e 717 - 664 cm^{-1} que se relacionam principalmente com as bandas vibracionais do dióxido de carbono, produto da oxidação da fração orgânica da MOF. Tal afirmação pode também ser comprovada pela análise comparativa dos espectros fornecidos na biblioteca do software, que resultou em alto grau de semelhança entre os espectros teórico e experimental. O perfil da curva Gram-Schmidt apresenta os momentos de maiores emissões gasosas, e o panorama em 3D (figura 19.c) relaciona o tempo (o mesmo da curva Gram-Schmidt) com a banda e sua intensidade, revelando que o momento máximo de liberação de CO_2 ocorre em aproximadamente 41 minutos (440°C). A partir dos dados termoanalíticos determinou-se que o composto sintetizado possui pureza de 95,70%.

Figura 19 – Informações termoanalíticas da amostra sintetizada via moagem pura (a) curva TGA-DTA; (b) Perfil da curva Gram-Schmidt e dados de FTIR data dos produtos gasosos provindos da curva TGA (EGA) e (c) projeção do gráfico 3D dos dados obtidos via EGA.



Fonte: dados obtidos pelo autor.

4.5.2 – TG/DTA/EGA da amostra sintetizada via moagem assistida por líquido

As curvas TG-DTA e as análises de EGA da amostra sintetizada por LAG estão disponíveis na figura 20.

A primeira etapa de perda de massa entre 30 – 137 °C ($\Delta m_1 = 5,25\%$), correspondendo a um pequeno evento endotérmico na curva DTA, é atribuída a perda de água adsorvida na estrutura, como foi confirmado pela análise de EGA (figura 19b e 19c). A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 324 e 455°C ($\Delta m_2 = 34,67\%$), relacionado à decomposição parcial da amostra, com liberação de CO₂ e formação de material carbonizado. A terceira etapa ocorre entre 456 a 600 °C ($\Delta m_3 = 27,19\%$), associada ao pico exotérmico em 471 °C na curva DTA, é atribuída a oxidação do material carbonizado formado nas etapas anteriores.

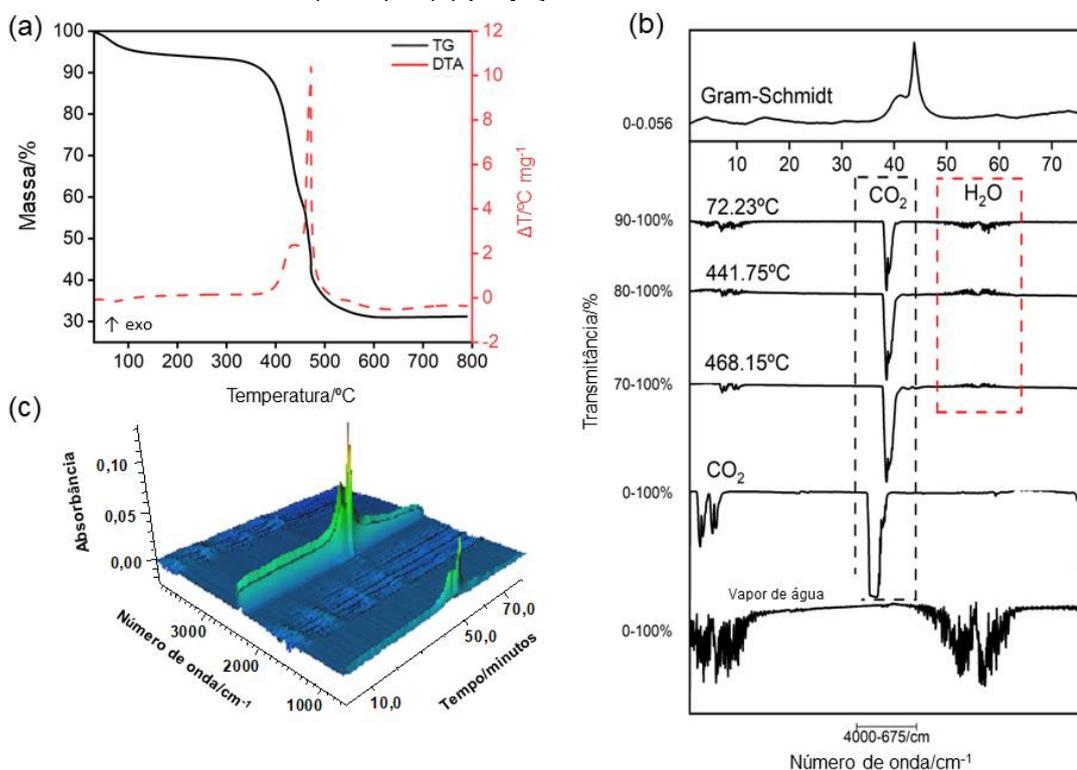
O processo de decomposição do IRMOF-3 gera dióxido de carbono (CO₂) e água como produtos gasosos, como observado nos espectros fornecidos pela análise de EGA (figura 20.b), que são principalmente associados ao vapor de água, associada a bandas em regiões próximas a 4000-3400 cm⁻¹ e 2085-1263 cm⁻¹ e a moléculas de CO₂, associadas as bandas intensas em 2359 – 2330 cm⁻¹ e 717 – 664

cm^{-1} . Tais informações são sustentadas pela análise comparativa dos espectros gerados experimentalmente com aqueles fornecidos em bases de dados como a *NIST Standard Reference Data* e a própria biblioteca do software de análise. Tais espectros foram coletadas em tempos de aproximadamente 4 min, 41 min e 48 min, ambos evidenciados no perfil da curva Gram-Schmidt, correspondentes a temperaturas respectivas de 72°C (primeira etapa da curva TG), 441°C (segunda etapa da curva TG) e 468°C (terceira etapa da curva TG).

Na série 3D extraída a partir dos espectros fornecidos pela análise de EGA (figura 20.c), é possível identificar a absorbância máxima das bandas mencionadas na região destacada em verde e amarelo, que podem ser facilmente associadas com o tempo de análise e com os dados termogravimétricos apresentados.

A amostra gerou aproximadamente 31,18% de sua massa como óxido de zinco, como resíduo final da curva TG, contra um resíduo teórico de 39,94%. O composto sintetizado possui alta pureza, com uma perda de massa experimental de 61,77% comparável a perda de massa teórica de 60,06%. As diferenças entre os valores experimentais e teóricos pode ser justificado pela presença de água nos poros da estrutura, evidente na primeira etapa de perda de massa.

Figura 20 – Dados termoanalíticos da amostra sintetizada via moagem assistida por líquido. (a) Curvas TGA-DTA; (b) Análise de FTIR dos gases liberados durante a decomposição térmica (EGA) e (c) projeção 3D dos dados de EGA.



4.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PELO MÉTODO DO PÓ

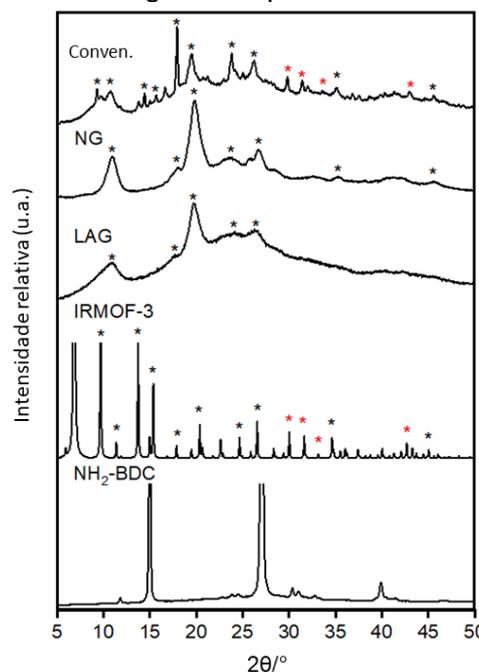
Nesta seção será discutido os difratogramas de DRXP obtidos das amostras apresentadas na seção 4.3.1 (mecanoquímica via NG), 4.3.2 (mecanoquímica via LAG) e 4.4 (síntese convencional (solvotérmica)).

Os padrões apresentados na figura 21 confirmam a formação do IRMOF-3 em ambos os métodos aplicados. Os difratogramas das amostras sintetizadas por ambos os métodos podem ser facilmente comparados ao padrão de difração simulado, e os picos que são comuns entre as amostras e o padrão simulado estão disponíveis na tabela 12.

Figura 21 – Difratograma experimental das amostras sintetizadas por método convencional, NG, LAG e do ácido 2-aminotereftálico.

Tabela 12 – Principais picos que são comuns entre os difratogramas apresentados

	Amostra			
	Convencional	NG	LAG	IRMOF-3
Ângulos de difração	10,84	10,94	10,88	9,57
	13,84	-----	-----	13,67
	15,67	-----	-----	15,34
	17,90	18,06	17,74	17,90
	19,45	19,77	19,61	19,48
	23,87	23,71	23,87	24,72
	26,27	26,59	26,38	26,55
	29,80	-----	-----	29,97
	31,44	-----	-----	31,60
	35,02	35,18	-----	34,69
	43,01	-----	-----	42,85
	45,46	45,62	-----	45,13



Fonte: dados obtidos pelo autor. Padrão de difração simulado do IRMOF - EDDAOU DI et al., 2002.

A amostra que foi sintetizada por método solvotérmico apresenta um grau de cristalinidade de aproximadamente 67,11%, aquela produzida por moagem pura resultou em um composto com grau de cristalinidade de 63,79% e a amostra sintetizada via moagem assistida por líquido possui um grau de cristalinidade de 32,25%. A diferença entre os valores apresentados pode ser explicada com base no processo de redução considerável do tamanho médio das partículas, efeito resultante da moagem mecanoquímica. Os principais picos que identificam e representam o IRMOF-3 podem ser localizados em 10,84, 13,84 e 17,90 (2θ).

Adicionalmente, o índice de Bravais da estrutura simulada do IRMOF-3 é do tipo cúbico, com índices de Miller correspondentes a [220], [400] e [420], respectivamente aos picos descritos.

A diferença evidente entre os padrões de difração obtidos em cada amostra pode ser respondida principalmente pela diferença no tamanho do cristalito, e o aumento da largura a meia altura (do inglês *Full Width at Half Maximum*, FWHM) é justificado pelo mesmo motivo, uma vez que as amostras produzidas pela síntese LAG (que possui os picos mais alargados) são menores quando comparado à aquelas produzidas via NG e por método solvotérmico, diminuição no tamanho justificado pela função do solvente em aumentar a mobilidade. A síntese convencional, principalmente por conta do alto tempo reservado para a síntese, favorece o crescimento dos cristais (LI et al., 2007).

4.6 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Os dados quanto a porosidade das amostras e a área superficial específica das estruturas sintetizadas e apresentadas nas seções 4.3.1 (mecanoquímica via NG), 4.3.2 (mecanoquímica via LAG) e 4.4 (síntese convencional (solvotérmica)) foram obtidos através de medidas de adsorção de nitrogênio baseado no método de adsorção-dessorção, coletadas a temperatura de 77,3 K em uma faixa de pressão relativa de 0 a 1, cujos gráficos estão disponíveis na figura 22.

De acordo com a tabela de classificação da IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas convencionalmente (figura 22.a), por moagem pura (figura 22.b) e via moagem assistida por líquido (figura 22.c), possuem um perfil do tipo II, que tem como característica geral a sua pouca adsorção em baixas pressões, seguido de um aumento em aproximadamente 0,8 P/P_0 , performance característica de estruturas macroporosas cuja justificativa para tal comportamento é a formação de multicamadas de adsorbato na superfície do adsorvente (ULLAH et al., 2019; WEIDENTHALER, 2011).

A tabela 13 apresenta as informações estruturais e porosas dos MOF sintetizados, dando um enfoque em seu volume e a natureza das suas estruturas porosas. Aproximadamente 85,0% dos poros presentes na amostra, sintetizada de maneira convencional, são de natureza macro-mesoporosas; no IRMOF-3 que foi produzido via moagem assistida por líquido, 87,40% das estruturas porosas são compostas de macro-mesoporosas, enquanto o IRMOF-3 sintetizado via moagem

pura possui 97,58% de macro-mesoporos. Os microporos estão presentes na estrutura, mas em uma baixa porcentagem quando comparado aos macro-mesoporos; 14,91% nas amostras produzidas convencionalmente, contra 12,60% naquela produzida via LAG e 2,42% na amostra sintetizada por moagem pura (NG).

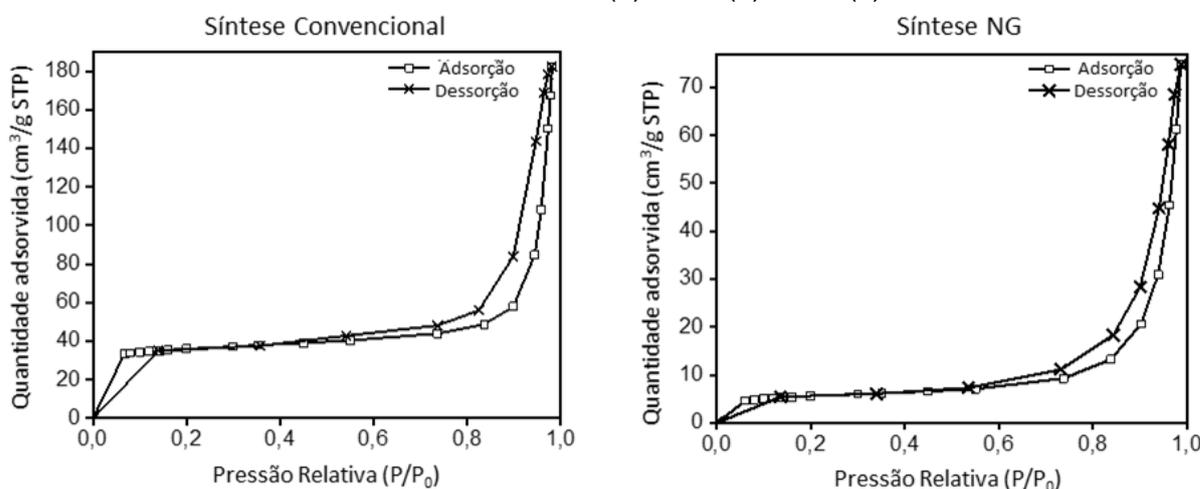
A área superficial específica BET foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de N_2 , e os valores obtidos estão presentes na tabela 13.a. A amostra sintetizada por método convencional possui uma área superficial aproximadamente 95,40% vezes maior que o IRMOF-3 produzido via LAG e 83,73% maior que aquela sintetizada via moagem pura, justificado principalmente pelo tamanho dos cristais, já que a síntese solvotérmica é caracterizada pelo longo tempo de síntese, que favorece diretamente a nucleação dos cristais, enquanto a moagem leva a uma séria diminuição no tamanho de partículas.

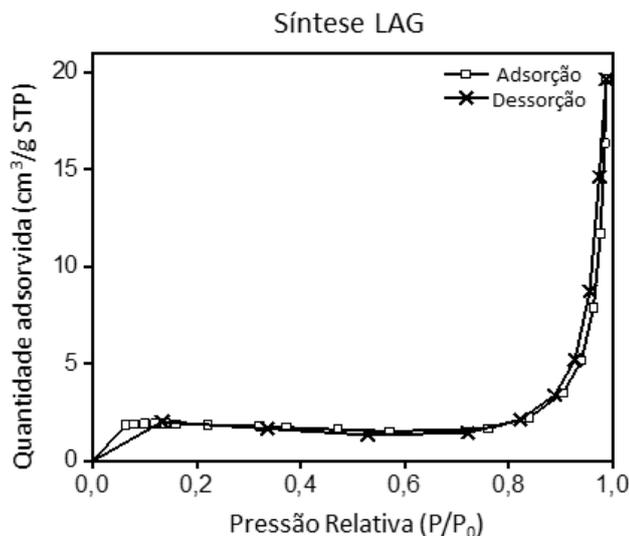
Tabela 13 – Propriedades estruturais e de textura do IRMOF-3 sintetizado pelos diferentes métodos.

Amostras	$S_{BET}^a / m^2 g^{-1}$	$V_{micro}^b / cm^3 g^{-1}$	$V_{macro-meso}^c / cm^3 g^{-1}$	$V_{total}^d / cm^3 g^{-1}$
Convencional	122,33	0,0386	0,2203	0,2589
LAG	6,0601	0,0032	0,0222	0,0254
NG	19,907	0,0028	0,1129	0,1157

^aÁrea superficial calculada pela equação de BET; Volume de microporos calculado pela equação t-Plot; ^cMeso/macro poros volume obtido pela subtração do valor de V_{micro} do V_{total} ; ^d Volume total de poros de adsorção em um ponto unico de $P/P_0 = 0,97$.

Figura 22 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas por método convencional (a), LAG (b) e NG (c).





Fonte: dados obtidos pelo autor. Isotermas comparadas com as apresentados por KAJAMA (2015).

4.7 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

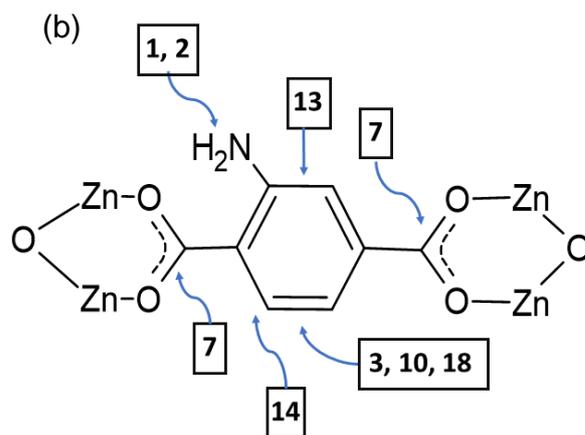
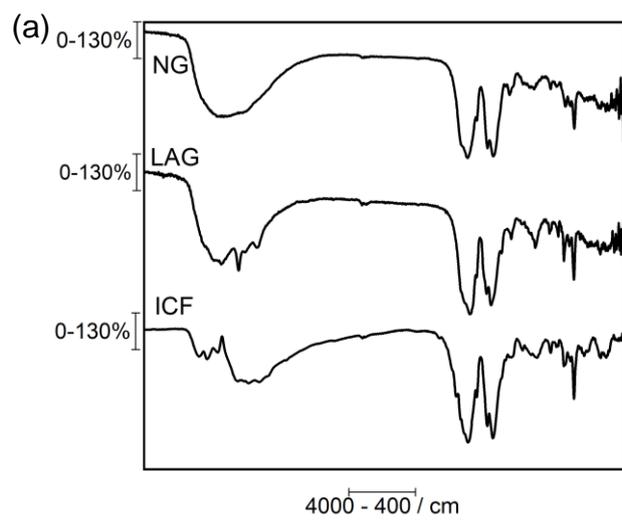
Na presente seção será apresentado o espectro de FTIR das amostras discutidas nas seções 4.3.1 (mecanoquímica via NG), 4.3.2 (mecanoquímica via LAG) e 4.4 (síntese convencional (solvotérmica)).

Os espectros de infravermelho obtidos nas análises estão apresentados na figura 23. Ambos os espectros indicam a formação do IRMOF-3, uma vez que a banda responsável pelas vibrações no plano dos grupos OH_{CA1} e OH_{CA2} (1316 cm^{-1}) não estão presente nos espectros das amostras analisadas, indicando a perda do hidrogênio do grupo hidroxila, que resultaria na formação do *cluster*.

Adicionalmente, as bandas do espectro de FTIR apresentam um pico intenso em aproximadamente 1500 cm^{-1} , uma forte indicação da coordenação do grupo carboxilato com os íons de zinco, além de ser possível verificar a presença de bandas na região de $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, responsáveis pelas vibrações do grupo NH_2 , indicando que a fração amina do ligante continua presente na estrutura após os procedimentos sintéticos e formação do IRMOF-3 (ABDELHAMEED et al., 2020).

A tabela 14, em associação à figura 23.b apresenta as bandas que são comuns entre o IRMOF-3 sintetizado pelas três metodologias diferentes. A figura 23.a associa-se as bandas apresentada na tabela com uma representação simplificada da estrutura do IRMOF-3.

Figura 23 – (a) espectro de FTIR das amostras obtidas nos diferentes métodos de síntese; (b) estrutura simplificada do IRMOF-3 com as bandas específicas relacionadas à tabela 14.



Fonte: dados obtidos pelo autor

Tabela 14 – Número de onda, bandas características e seus respectivos grupos funcionais das amostras sintetizadas: moagem pura (NG), moagem assistida (LAG), método convencional (IC) e FTIR do NH₂-BDC por motivos comparativos.

	Número de onda das bandas/cm ⁻¹					Bandas e grupos funcionais
	NG	LAG	IC	NH ₂ -BDC		
1	3402.60	3420.62	3587.10 3527.34 3446.74	3507.27	3270	Vibração do grupo -NH ₂ (KUMAR et al., 2018) Vibração de alongamento N-H (DEKA; EDIATI, 2016)
2	-----	3290.13	3215.55	3392.17		
3	-----	-----	-----	-----	3055	Alongamento CH (KARABACAK et al., 2010)
4	-----	-----	-----	2850.81	2887	Overtone/combinacion (KARABACAK et al., 2010)
5	-----	-----	-----	1681.92	1686	Alongamento C=O (KARABACAK et al., 2010)
6	-----	-----	-----	1588.36	1595	Vibração de alongamento assimétrico C-O (DEKA; EDIATI, 2016; ROSTAMNIA; MORSALI, 2014)
7	1539.24	1551.64	1567.46	1554.10		C=O do grupo carboxílico (KUMAR et al., 2018)
8	-----	-----	1501.13	1495.66	1500	Vibração de alongamento do C-C aromático (DEKA; EDIATI, 2016)
9	-----	-----	-----	1452.33	1453	Alongamento CC _{ring} Alongamento C-NH ₂ (KARABACAK et al., 2010)
10	1420.66	1428.44	1423.32	1495.66	1496	Flexão no plano CH Alongamento CC _{ring} (KARABACAK et al., 2010)
11	1378.16	1394.07	1381.56	-----	1369	Vibração de alongamento simétrico C-O (DEKA; EDIATI, 2016; ROSTAMNIA; MORSALI, 2014)
12	-----	1314.13	-----	1315.77	1316	Alongamento CC _{ring} Flexão no plano OH _{CA1} e OH _{CA2} (KARABACAK et al., 2010)
13	1254.93	1243.11	1242.58	1227.66	2000	Vibração C-N (DEKA; EDIATI, 2016)
14	769.53	772.97	772.46	781.87	763	Ligações C-H no anel benzênico (ULLAH et al., 2019)

4.8 - VISÃO GERAL

A tabela 15 apresenta um apanhado geral dos procedimentos aplicados no presente trabalho, com foco na descrição do método e pureza obtida naquelas condições.

Tabela 15 – Visão geral e resultado das sínteses realizadas no trabalho

Seção	Método	Condição excepcional	Pureza/%
4.2.1.1 Fonte de zinco	LAG	Acetato de zinco	97,47
4.2.1.1 Fonte de zinco	NG	Acetato de zinco	94,91
4.2.1.1 Fonte de zinco	LAG	Acetato hidróxido de zinco	95,05
4.2.1.1 Fonte de zinco	NG	Acetato hidróxido de zinco	66,41
4.2.1.2 Fonte de zinco	LAG	Hidróxido sulfato de zinco	97,50
4.2.1.3 Fonte de zinco	LAG	Carbonato hidróxido	-----
4.2.2.1 Proporção	LAG	Proporção 1:1	93,96
4.2.2.2 Proporção	LAG	Proporção 1:2	99,27
4.2.2.3 Proporção	LAG	Proporção 1:3	96,99
4.2.3.1 tempo de síntese	LAG	30 minutos	44,50
4.2.3.2 tempo de síntese	NG	30 minutos	36,13
4.2.3.3 tempo de síntese	LAG	120 minutos	95,67
4.2.3.4 tempo de síntese	NG	120 minutos	77,24
4.2.4.1 Frequência	LAG	9 Hz	93,21
4.2.4.2 Frequência	NG	9 Hz	-----
4.2.4.3 Frequência	LAG	30 Hz	98,14
4.2.4.4 Frequência	NG	30 Hz	45,59
4.2.4.4 Volume de solvente	LAG	0,5 mL de DMF	63,99
4.2.4.4 Volume de solvente	LAG	2,5 mL de DMF	86,44
4.3.1	NG	Mecanoquímica nas melhores condições	95,70
4.3.2	LAG	Mecanoquímica nas melhores condições	97,15
4.3.4	Conv.	Síntese solvotérmica	96,59

Fonte: dados obtidos pelo autor

5 - CONCLUSÃO

Os dados apresentados confirmam a produção do IRMOF-3 por métodos mecanoquímicos. Adicionalmente, foi possível explorar as técnicas termoanalíticas visando torná-las atrativas no que tange sua aplicação à produção de estruturas metalorgânicas.

Com foco na análise térmica, sua aplicação para a caracterização de estruturas metalorgânicas aparentou ser de grande importância, possibilitando encontrar informações como a presença de solvente nas estruturas, pureza, estabilidade térmica, produção de resíduos e os mecanismos de decomposição.

A síntese mecanoquímica exploratória possibilitou determinar as melhores condições para a aplicação dos métodos LAG e NG para a produção do IRMOF-3, e a aplicação da síntese resultou em um composto de alta pureza, que possibilitou sua caracterização por técnicas como a difração de raios-X e as análises de adsorção de nitrogênio.

O processo de ativação das estruturas sob baixa temperatura (150°C) e com o uso exclusivo de DMF não foi totalmente satisfatório, diferente da ativação com clorofórmio e aquecimento a temperatura superior a 200°C, que possibilitou a limpeza total dos poros do IRMOF-3.

Os produtos formados pela síntese solvotérmica se assemelha com os produtos gerados nas sínteses mecanoquímicas (LAG e NG), comprovando a eficácia do método para a produção do IRMOF-3.

6 - REFERÊNCIAS

- 1) ABDELHAMEED, Reda M.; EL-NAGGAR, Mohamed; TAHA, Mohamed; NABIL, Sara; YOUSSEF, Maha A.; AWWAD, Nasser S.; EL SAYED, Mardia T. Designing a sensitive luminescent probe for organophosphorus insecticides detection based on post-synthetic modification of IRMOF-3. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1199, p. 127000, 2020. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2019.127000. Acesso em: 4 dez. 2022.
- 2) AKHTER, Md Habban. Nanocomposite Hybrid Metal-Organic Framework in Drug Delivery and Theranostic application. [S. l.], 2018. DOI: 10.1080/21691401.2017.1366333. Disponível em:

- <https://www.pharmafocusasia.com/articles/nanocomposite-hybrid-metal-organic-framework-in-drug-delivery>. Acesso em: 6 set. 2022.
- 3) ALHAWI, Tamer; REHAN, Mohammad; YORK, David; LAI, Xiaojun. Hydrothermal synthesis of Zinc Carbonate Hydroxide nanoparticles. **Procedia Engineering**, [S. l.], v. 102, p. 356–361, 2015.
 - 4) ANDERSEN, J.; MACK, J. Mechanochemistry and organic synthesis: From mystical to practical. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 7, p. 1435–1443, 2018. DOI: 10.1039/c7gc03797j.
 - 5) ARDILA-FIERRO, Karen J.; HERNÁNDEZ, José G. Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 14, n. 10, p. 2145–2162, 2021. DOI: 10.1002/cssc.202100478.
 - 6) ARMATA, Nerina; CORTESE, Remedios; DUCA, Dario; TRIOLO, Roberto. Alkali-metal azides interacting with metal-organic frameworks. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 220–226, 2013. DOI: 10.1002/CPHC.201200752. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23161861/>. Acesso em: 7 set. 2022.
 - 7) BATTEN, Stuart R.; CHAMPNESS, Neil R.; CHEN, Xiao Ming; GARCIA-MARTINEZ, Javier; KITAGAWA, Susumu; ÖHRSTRÖM, Lars; O'KEEFFE, Michael; SUH, Myunghyun Paik; REEDIJK, Jan. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-11-20/MACHINEREADABLECITATION/RIS. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/PAC-REC-12-11-20/html>. Acesso em: 17 dez. 2022.
 - 8) BISWICK, Timothy; JONES, William; PACUŁA, Aleksandra; SERWICKA, Ewa; PODOBINSKI, Jerzy. Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ to ZnO . **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 330–335, 2009. DOI: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2008.06.018. Acesso em: 27 abr. 2022.
 - 9) BOIS, Derek R. Du; WRIGHT, Keenan R.; BELLAS, Michael K.; WIESNER, Nicholas; MATZGER, Adam J. Linker Deprotonation and Structural Evolution

- on the Pathway to MOF-74. *[S. l.]*, v. 29, p. 25, 2022. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03988. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c03988>. Acesso em: 7 fev. 2023.
- 10) BURY, Wojciech; JUSTYNIAK, Iwona; PROCHOWICZ, Daniel; ROLANOWORYTA, Anna; LEWIŃSKI, Janusz. Oxozinc carboxylate complexes: A new synthetic approach and the carboxylate ligand effect on the noncovalent-interactions-driven self-assembly. **Inorganic Chemistry**, *[S. l.]*, v. 51, n. 13, p. 7410–7414, 2012. DOI: 10.1021/ic300864n.
 - 11) CALEY, EARLE R.; RICHARDS, JOHN F. C. **Theophrastus on Stones**. [s.l.: s.n.]. v. 5 DOI: 10.5408/0022-1368-5.1.28.
 - 12) CHEN, Yongwei; WU, Houxiao; LIU, Zewei; SUN, Xuejiao; XIA, Qibin; LI, Zhong. Liquid-Assisted Mechanochemical Synthesis of Copper Based MOF-505 for the Separation of CO₂ over CH₄ or N₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 57, n. 2, p. 703–709, 2018. DOI: 10.1021/ACS.IECR.7B03712/SUPPL_FILE/IE7B03712_SI_001.PDF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.7b03712>. Acesso em: 5 fev. 2023.
 - 13) COLACINO, Evelina; DELOGU, Francesco; HANUSA, Timothy. Advances in Mechanochemistry. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, *[S. l.]*, v. 9, n. 32, p. 10662–10663, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c04390.
 - 14) DAREZERESHKI, Esmaeel; ALIZADEH, Mostafa; BAKHTIARI, Fereshteh; SCHAFFIE, Mahin; RANJBAR, Mohammad. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions. **Applied Clay Science**, *[S. l.]*, v. 54, n. 1, p. 107–111, 2011. DOI: 10.1016/j.clay.2011.07.023. Acesso em: 4 jul. 2021.
 - 15) DEKA, Pemta Tia; EDIATI, Ratna. Porous carbon materials synthesized using IRMOF-3 and furfuryl alcohol as precursor. **AIP Conference Proceedings**, *[S. l.]*, v. 1718, n. 1, p. 100002, 2016. DOI: 10.1063/1.4943346.
 - 16) DO, Jean Louis; FRIŠČIĆ, Tomislav. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **ACS Central Science**, *[S. l.]*, v. 3, n. 1, p. 13–19, 2017. DOI: 10.1021/ACSCENTSCI.6B00277. Acesso em: 3 jul. 2022.
 - 17) EDDAOUDI, Mohamed; KIM, Jaheon; ROSI, Nathaniel; VODAK, David; WACHTER, Joseph; O'KEEFFE, Michael; YAGHI, Omar M. Systematic design

- of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, [S. l.], v. 295, n. 5554, p. 469–472, 2002. DOI: 10.1126/SCIENCE.1067208/SUPPL_FILE/SUPPT1.EDDAOUDI.PDF. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1067208>. Acesso em: 16 jan. 2023.
- 18) FERNÁNDEZ-BERTRAN, José F. Mechanochemistry: An overview. **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 71, n. 4, p. 581–586, 1999. DOI: 10.1351/pac199971040581.
- 19) FRIŠČIĆ, Tomislav. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 20, p. 7599–7605, 2010.
- 20) FRIŠČIĆ, Tomislav; MOTTILLO, Cristina; TITI, Hatem M. Mechanochemistry for Synthesis. **Angewandte Chemie**, [S. l.], v. 132, n. 3, p. 1030–1041, 2020. DOI: 10.1002/ANGE.201906755. Acesso em: 30 jun. 2022.
- 21) GŁOWNIAK, Sylwia; SZCZEŚNIAK, Barbara; CHOMA, Jerzy; JARONIEC, Mietek. Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks. **Materials Today**, [S. l.], v. 46, p. 109–124, 2021. DOI: 10.1016/J.MATTOD.2021.01.008. Acesso em: 30 jun. 2022.
- 22) HORIKE, Satoshi; SHIMOMURA, Satoru; KITAGAWA, Susumu. Soft porous crystals. **Nature Chemistry** 2009 1:9, [S. l.], v. 1, n. 9, p. 695–704, 2009. DOI: 10.1038/nchem.444. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nchem.444>. Acesso em: 6 set. 2022.
- 23) HOWARD, Joseph L.; CAO, Qun; BROWNE, Duncan L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: What can it offer? **Chemical Science**, [S. l.], v. 9, n. 12, p. 3080–3094, 2018. DOI: 10.1039/c7sc05371a.
- 24) HUOT, Jacques et al. Mechanochemistry of metal hydrides: Recent advances. **Materials**, [S. l.], v. 12, n. 7, 2019. DOI: 10.3390/ma12172778.
- 25) IONASHIRO, Massao; CAIRES, Flávio Junior; GOMES, Danilo J. C. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz Editorial e Livraria, 2014.
- 26) JAMES, Stuart L. et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **Chem. Soc. Rev**, [S. l.], v. 41, p. 413–447, 2012. DOI: 10.1039/c1cs15171a. Disponível em: www.rsc.org/csr.

- 27) JULIEN, Patrick A. et al. In Situ Monitoring and Mechanism of the Mechanochemical Formation of a Microporous MOF-74 Framework. **J. Am. Chem. Soc.**, [S. l.], v. 138, p. 14, 2016. DOI: 10.1021/jacs.5b13038. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 4 jul. 2021.
- 28) KARABACAK, Mehmet; CINAR, Mehmet; UNAL, Zeliha; KURT, Mustafa. FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 982, n. 1–3, p. 22–27, 2010. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2010.07.033.
- 29) KAUR, Gagandeep; ANTHWAL, Apoorva; KANDWAL, Pankaj; SUD, Dhiraj. Mechanochemical synthesis and theoretical investigations of Fe (II) based MOF containing 4,4'-bipyridine with ordained intercalated p-aminobenzoic acid: Application as fluoroprobe for detection of carbonyl group. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 545, p. 121248, 2023. DOI: 10.1016/J.ICA.2022.121248. Acesso em: 18 jan. 2023.
- 30) KAUR, Jagdeep; KAUR, Gurmeet. Review on Flexible Metal-Organic Frameworks. **ChemistrySelect**, [S. l.], v. 6, n. 32, p. 8227–8243, 2021. DOI: 10.1002/SLCT.202101524. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/slct.202101524>. Acesso em: 6 set. 2022.
- 31) KUMAR, Amit; CHOWDHURI, Angshuman Ray; KUMARI, Archana; SAHU, Sumanta Kumar. IRMOF-3: A fluorescent nanoscale metal organic frameworks for selective sensing of glucose and Fe (III) ions without any modification. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 92, p. 913–921, 2018. DOI: 10.1016/j.msec.2018.07.039.
- 32) KUPPLER, Ryan J. et al. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 253, n. 23–24, p. 3042–3066, 2009. DOI: 10.1016/J.CCR.2009.05.019. Acesso em: 21 jul. 2022.
- 33) LAWSON, Harrison D.; PATRICK WALTON, S.; CHAN, Christina. Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective. **Cite This: ACS Appl. Mater. Interfaces**, [S. l.], v. 13, 2021. DOI: 10.1021/acsami.1c01089. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.1c01089>. Acesso em: 19 dez. 2022.

- 34) LI, Xiaochen; ZHANG, Zhihua; XIAO, Weiming; DENG, Shengjun; CHEN, Chao; ZHANG, Ning. Mechanochemistry-assisted encapsulation of metal nanoparticles in MOF matrices via a sacrificial strategy. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 7, n. 24, p. 14504–14509, 2019. DOI: 10.1039/C9TA03578H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/ta/c9ta03578h>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- 35) LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, [S. l.], v. 45, n. 8, p. 1686–1695, 2007. DOI: 10.1016/J.CARBON.2007.03.038. Acesso em: 30 nov. 2022.
- 36) LIU, Jiewei; CHEN, Lianfen; CUI, Hao; ZHANG, Jianyong; ZHANG, Li; SU, Cheng Yong. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014. DOI: 10.1039/C4CS00094C. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cs/c4cs00094c>. Acesso em: 6 set. 2022.
- 37) LV, Daofei et al. Efficient Mechanochemical Synthesis of MOF-5 for Linear Alkanes Adsorption. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [S. l.], v. 62, n. 7, p. 2030–2036, 2017. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00049.
- 38) MAI, Zehan; LIU, Dingxin. Synthesis and Applications of Isoreticular Metal–Organic Frameworks IRMOFs-n (n = 1, 3, 6, 8). **Crystal Growth and Design**, [S. l.], v. 19, n. 12, p. 7439–7462, 2019. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00879.
- 39) MAR, G. L.; TIMBRELL, P. Y.; LAMB, R. N. Factors Influencing the Chemical Vapor Deposition of Oriented ZnO Films Using Zinc Acetate. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 7, n. 10, p. 1890–1896, 1995. DOI: 10.1021/cm00058a020.
- 40) MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology. *Em: Gold Book*. 2. ed. [s.l: s.n.]. v. 2p. 889. DOI: 10.1351/goldbook.mt07141. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- 41) MOEZZI, Amir; CORTIE, Michael B.; MCDONAGH, Andrew M. Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide. **Dalton Transactions**, [S. l.], v. 42, p. 14432–14437, 2013. DOI: 10.1039/c3dt51638e. Disponível em: www.rsc.org/dalton.

- 42) MOGHADAM, Peyman Z.; LI, Aurelia; LIU, Xiao Wei; BUENO-PEREZ, Rocio; WANG, Shu Dong; WIGGIN, Seth B.; WOOD, Peter A.; FAIREN-JIMENEZ, David. Targeted classification of metal–organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). **Chemical Science**, [S. l.], v. 11, n. 32, p. 8373–8387, 2020. DOI: 10.1039/D0SC01297A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/sc/d0sc01297a>. Acesso em: 7 set. 2022.
- 43) PETTINARI, Claudio; MARCHETTI, Fabio; MOSCA, Nello; TOSI, Giovanni; DROZDOV, Andrei. Application of metal – organic frameworks. **Polymer International**, [S. l.], v. 66, n. 6, p. 731–744, 2017. DOI: 10.1002/PI.5315. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.5315>. Acesso em: 7 set. 2022.
- 44) POPOVIC, S.; MALJKOVIC, M.; MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D. Influence-of-synthesis-procedure-on-the-formation-and-properties-of-zinc-oxide_Musić_2002_Journal-of-Alloys-and-Compounds.pdf. [S. l.], v. 347, n. 3, p. 324–332, 2002.
- 45) PROCHOWICZ, Daniel; NAWROCKI, Jan; TERLECKI, Michał; MARYNOWSKI, Wojciech; LEWIŃSKI, Janusz. Facile Mechanochemistry of the Archetypal Zn-Based Metal-Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 57, n. 21, p. 13437–13442, 2018. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02026.
- 46) RAJ, A. Pahal; RAJA, C. Ramachandra. Studies on the synthesis, spectral, optical and thermal properties of L-Valine Zinc Sulphate: An organic inorganic hybrid nonlinear optical crystal. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 97, p. 83–87, 2012.
- 47) ROSTAMNIA, Sadegh; MORSALI, Ali. Size-controlled crystalline basic nanoporous coordination polymers of Zn₄O(H₂N-TA)₃: Catalytically study of IRMOF-3 as a suitable and green catalyst for selective synthesis of tetrahydrochromenes. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 411, p. 113–118, 2014. DOI: 10.1016/J.ICA.2013.12.002.
- 48) RUBIN PEDRAZZO, Alberto; TROTTA, Francesco; HOTI, Gjyljije; CESANO, Federico; ZANETTI, Marco. Sustainable mechanochemical synthesis of β-cyclodextrin polymers by twin screw extrusion. **Environmental Science and**

- Pollution Research**, [S. l.], v. 29, n. 1, p. 251–263, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-15187-5.
- 49) SHAN, Ning; TODA, Fumio; JONES, William. Mechanochemistry and co-crystal formation: Effect of solvent on reaction kinetics. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 2, n. 20, p. 2372–2373, 2002. DOI: 10.1039/b207369m.
- 50) SOCRATES, George. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. [s.l.: s.n.]. DOI: 10.1002/jrs.1238.
- 51) SONG, Rui Qi; XU, An Wn; DENG, Bin; LI, Quan; CHEN, Guang Yi. From layered basic zinc acetate nanobelts to hierarchical zinc oxide nanostructures and porous zinc oxide nanobelts. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 296–306, 2007. DOI: 10.1002/adfm.200600024.
- 52) SOUZA, Barbara E.; TAN, Jin Chong. Mechanochemical approaches towards the in situ confinement of 5-FU anti-cancer drug within MIL-100 (Fe) metal–organic framework. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 22, n. 27, p. 4526–4530, 2020. DOI: 10.1039/D0CE00638F. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ce/d0ce00638f>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- 53) STOCK, Norbert; BISWAS, Shyam. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012. DOI: 10.1021/CR200304E/ASSET/CR200304E.FP.PNG_V03. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr200304e>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- 54) STOLAR, Tomislav; PRAŠNIKAR, Anže; MARTINEZ, Valentina; KARADENIZ, Bahar; BJELIĆ, Ana; MALI, Gregor; FRIŠČIĆ, Tomislav; LIKOZAR, Blaž; UŽAREVIĆ, Krunoslav. Scalable mechanochemical amorphization of bimetallic Cu-Zn MOF-74 catalyst for selective CO₂ reduction reaction to methanol. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 3070–3077, 2021. DOI: 10.1021/ACSAMI.0C21265/SUPPL_FILE/AM0C21265_SI_001.PDF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.0c21265>. Acesso em: 18 jan. 2023.

- 55) TAKACS, Laszlo. The historical development of mechanochemistry. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 42, n. 18, p. 7649–7659, 2013. DOI: 10.1039/c2cs35442j.
- 56) TAN, Davin; GARCÍA, Felipe. Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 48, n. 8, p. 2274–2292, 2019. DOI: 10.1039/c7cs00813a.
- 57) TIRELI, Martina; JURIBAŠIĆ KULCSÁR, Marina; CINDRO, Nikola; GRACIN, Davor; BILIŠKOV, Nikola; BOROVIINA, Mladen; ĆURIĆ, Manda; HALASZ, Ivan; UŽAREVIĆ, Krunoslav. Mechanochemical reactions studied by in situ Raman spectroscopy: Base catalysis in liquid-assisted grinding. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 51, n. 38, p. 8058–8061, 2015. DOI: 10.1039/C5CC01915J. Acesso em: 1 maio. 2022.
- 58) ULLAH, Sami; BUSTAM, Mohamad Azmi; ASSIRI, Mohammed Ali; AL-SEHEMI, Abdullah; KAREEM, Firas A. Abdul; MUKHTAR, Ahmad; AYOUB, Muhammad; GONFA, Girma. **Synthesis and characterization of iso-reticular metal-organic Framework-3 (IRMOF-3) for CO₂/CH₄ adsorption: Impact of post-synthetic aminomethyl propanol (AMP) functionalization | Enhanced Reader**. 2019. Acesso em: 15 ago. 2021.
- 59) WEIDENTHALER, Claudia. Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. **Nanoscale**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 792–810, 2011. DOI: 10.1039/c0nr00561d.
- 60) WENGER, Samuel R.; KEARNS, Eleanor R.; MILLER, Kaleb L.; D’ALESSANDRO, Deanna M. Green, One-Step Mechanochemical Synthesis and Techno-economic Analysis of UiO-66-NH₂. **ACS Applied Energy Materials**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1021/ACSAEM.2C02460/ASSET/IMAGES/LARGE/AE2C02460_0006.JPG. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsaem.2c02460>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- 61) YAGHI, Omar M.; OCKWIG, Nathan W.; CHAE, Hee K.; EDDAOUDI, Mohamed; KIM, Jaheon. Reticular synthesis and the design of new materials. [S. l.], 2003. Disponível em: www.nature.com/nature. Acesso em: 19 dez. 2022.
- 62) YING, Ping; YU, Jingbo; SU, Weike. Liquid-Assisted Grinding Mechanochemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals. **Advanced**

- Synthesis and Catalysis**, [S. I.], v. 363, n. 5, p. 1246–1271, 2021. DOI: 10.1002/ADSC.202001245. Acesso em: 12 jul. 2022.
- 63) ZHOU, Hong Cai Joe; KITAGAWA, Susumu. Metal-Organic Frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, [S. I.], v. 43, n. 16, p. 5415–5418, 2014. DOI: 10.1039/c4cs90059f.
- 64) ZHOU, Hong-Cai; LONG, Jeffrey R.; YAGHI, Omar M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. **Chemical Review**, [S. I.], v. 112, p. 673–674, 2012.
- 65) ZHOU, Xi; ZHANG, Yi; YANG, Xiangui; ZHAO, Liangzhong; WANG, Gongying. Functionalized IRMOF-3 as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S. I.], v. 361–362, p. 12–16, 2012. DOI: 10.1016/j.molcata.2012.04.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.04.008>.

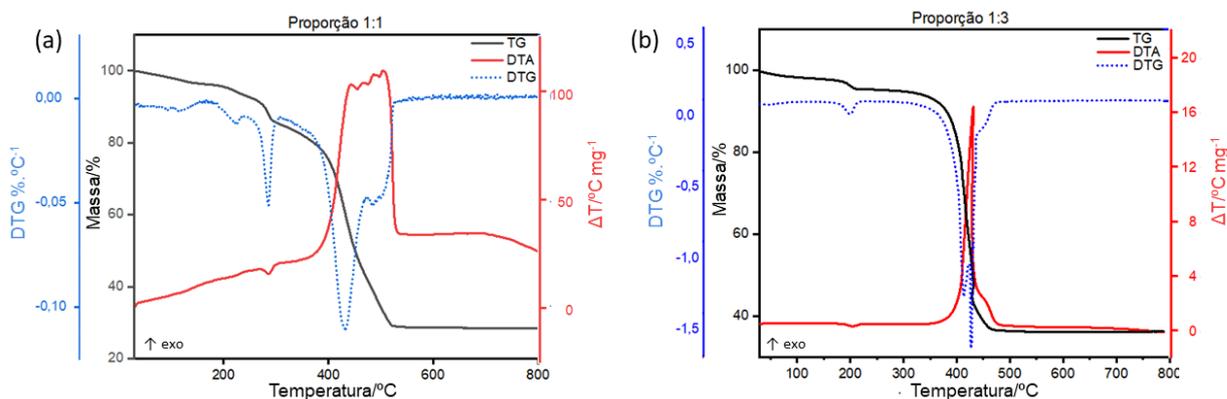
7 – APÊNDICE

Nesta seção serão discutidos resultados extras obtidos com o desenvolver do trabalho, com foco nos procedimentos de síntese que, de maneira geral, não resultaram em uma pureza satisfatória, mas que ainda possibilitaram um melhor entendimento acerca do processo de moagem.

APÊNDICE 1 – Proporção estequiométrica entre metal:ligante

Dentre as proporções estudadas, aquela que apresentou um melhor resultado é com a proporção 1:2. No entanto, as proporções 1:1 e 1:3 também foram estudadas e suas curvas termogravimétricas estão presentes nas figuras A1.

Figura A1 – Curvas TG/DTG-DSC das amostras sintetizadas na proporção 1:1 (a) e 1:3 (b)



Fonte: dados obtidos pelo autor.

As curvas TG apresenta diversas etapas de perda de massa, relacionadas principalmente pela presença de excessos ou contaminantes. A primeira etapa de perda de massa atribui-se principalmente à perda de compostos adsorvidos ao IRMOF-3 sintetizado, justificado pela presença de solventes ou espécies recém adsorvidas pelas estruturas porosas internas. A segunda etapa por sua vez, pode ser associada ao desprendimento de DMF adsorvido à estrutura enquanto a terceira etapa pode estar associada a perda de DMF absorvido. A quarta e quinta etapas se associam à decomposição térmica da MOF formada, correspondendo a uma perda de massa total de 56%. Cabe destacar que a pureza do composto foi calculada com base na etapa responsável pela decomposição térmica (etapas 4 e 5), já que as etapas iniciais se relacionam à presença de solvente. Assim, considerando a fórmula $Zn_4O(NH_2-BDC)_3$ para o IRMOF-3, e as últimas etapas de perda de massa (correspondentes à decomposição do composto) a pureza da MOF formado foi de aproximadamente 93% (ZHOU et al., 2012). Os dados termoanalíticos da amostra produzida na proporção 1:1 estão disponíveis na tabela A1.

Tabela A1 - Dados termoanalíticos da amostra feita com proporção 1:1

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
Proporção/1:1	1 ^a	30 – 167	3,77	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a	167 – 239	3,01	Perda de solvente absorvido
	3 ^a	235 – 298	7,96	Perda de DMF
	4 ^a	310 – 443	32,01	Decomposição térmica
	5 ^a	443 – 550	24,28	

Fonte: dados obtidos pelo autor.

Em relação à amostra produzida na proporção 1:3 (Figura A1.b), seus dados obtidos a partir das curvas TG/DTG-DTA do IRMOF-3 sintetizado por método mecanoquímico na proporção 1:3 (ZnO/NH₂-BDC) estão disponíveis na tabela A2. A decomposição da amostra produzida ocorre em três etapas de perda de massa, que se associa inicialmente pela remoção de moléculas adsorvidas a estrutura porosa, seguido do desprendimento de solvente absorvidos na segunda etapa. A decomposição térmica do IRMOF-3 sintetizado ocorre na terceira e última etapa, em um evento com perda de massa total de 58,25%, valor aplicado no cálculo de pureza

do composto de 97,00%. Além disto, observa-se um retorno da curva TG entre 426 – 450°C, associado principalmente à diferença de temperatura entre a amostra e o forno, evidente pelo evento exotérmico na curva DTA correspondente à última etapa de decomposição. Os MOF produzidos na variável estudada apresentam solventes em sua estrutura, como destacado pelas primeiras etapas da curva TG, indicando que o processo atrelado à limpeza das estruturas não foi concluído.

Tabela A2 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada na proporção 1:3

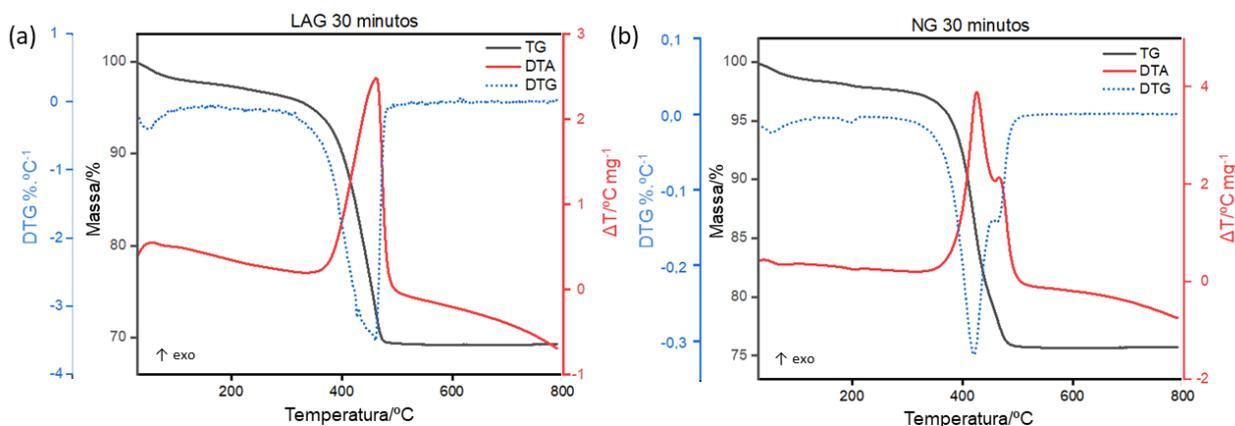
Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
Proporção/1:3	1 ^a	30 – 113	1,66	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a	170 – 219	2,63	Perda de solvente acoplado nos poros
	3 ^a	280 – 473	58,25	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

APÊNDICE 2 – Tempo de moagem

Nesta seção, serão apresentadas as amostras produzidas com tempo de moagem de 30 e 120 minutos sob os procedimentos de síntese LAG e NG. As curvas termogravimétricas dos compostos estão disponíveis nas figuras A2 e A3.

Figura A2 – Curvas TG/DTG-DTA das amostras sintetizadas via LAG (a) e NG (b) a 30 minutos de síntese



Fonte: dados obtidos pelo autor.

Em relação à amostra produzida via LAG (Figura A2.a), o procedimento que descreve a decomposição térmica do IRMOF-3 ocorre em duas etapas, que possivelmente podem ser associadas ao desprendimento de moléculas de solvente

adsorvidos à estrutura, para enfim ocorrer a degradação da MOF com a formação de ZnO como resíduo final, como apresenta os dados termoanalíticos apresentados na tabela A3.

Tabela A3 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 30 minutos por LAG

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
LAG/30 min	1 ^a	30 – 120	2,42	Perda de moléculas adsorvidos
	2 ^a	295 – 483	26,73	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

Os resultados apresentados demonstram que o IRMOF-3 obtido pela síntese LAG, sintetizada por um tempo de moagem de 30 minutos, apresentou uma pureza de aproximadamente 44,50%.

As curvas TG/DTG-DTA (figura A2.b) da síntese produzida via moagem pura em 30 minutos de moagem apresenta um total de duas etapas de perda de massa, e as informações associadas a ela estão disponíveis na tabela A4. Entretanto, a curva DTG indica a presença de ao menos uma etapa adicional de perda de massa, que ocorre sobreposta à segunda etapa de perda de massa na curva TG. Cabe ressaltar que nas condições utilizadas para a obtenção da curva TG, não foi possível separar as etapas para poder classificar os dados na tabela abaixo. Os eventos térmicos associados à primeira etapa de perda de massa, podem ser associados ao desprendimento de moléculas adsorvidos na estrutura, enquanto as etapas decorrentes se associam à decomposição térmica da MOF formado.

Tabela A4 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 30 minutos por NG

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
NG/30 min	1 ^a	30 – 214	2,14	Perda de moléculas de solvente adsorvidos
	2 ^a	299 – 502	21,70	Decomposição térmica

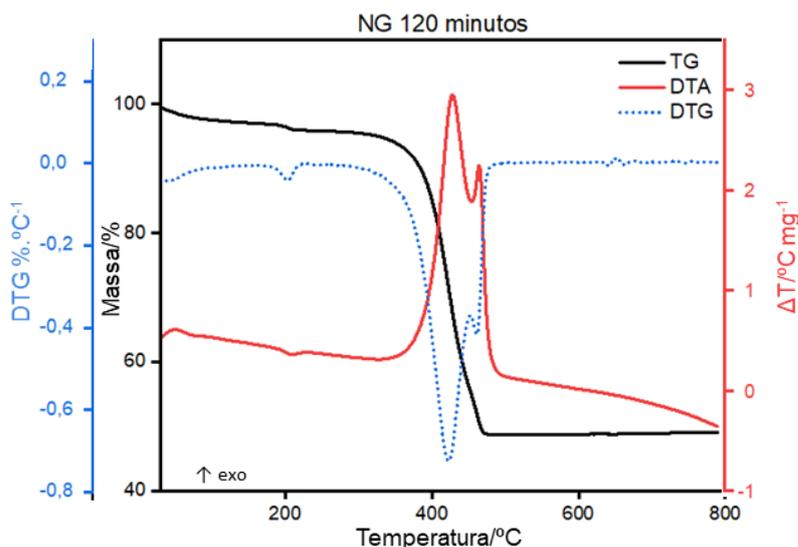
Fonte: dados obtidos pelo autor.

A partir dos dados obtidos é possível calcular a pureza da MOF sintetizado tendo como base a perda de massa teórica do composto (60,0%), sendo facilmente

comparada à decomposição do composto experimental (21,7%), obtendo uma pureza de aproximadamente 36,1%.

A curva termoanalítica da amostra produzida via síntese NG a 120 minutos de moagem está disponível na figura A3.

Figura A3 – Curva TG/DTG-DTA da amostra produzida via NG a 120 minutos



Fonte: dados obtidos pelo autor.

A tabela A5 por sua vez, apresenta os dados extraídos da curva TG/DTG-DTA (figura A3) obtida pela síntese mecanoquímica com abordagem NG com moagem de 120 minutos. A curva exibe um total de três etapas de perda de massa, que se inicia com o desprendimento de solventes que estavam fracamente adsorvidas ao material, seguido da perda de solvente que estavam retidos nos poros, para enfim ocorrer a termo decomposição do IRMOF-3 na terceira etapa. Vale a ressalva que as curvas DTA e DTG indicam a presença de uma quarta etapa de perda de massa que está sobreposta à terceira etapa, possivelmente responsável pela oxidação de material carbonizado resultante da decomposição. Não foi possível extrair os dados termoanalíticos da quarta etapa devido à sua ausência na curva TG.

Tabela A5 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada a 120 minutos por NG

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
NG/120 min	1 ^a	30 – 120	2,62	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a	184 - 220	0,88	Perda de solvente absorvido aos poros
	3 ^a + 4 ^a	317 - 473	46,39	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

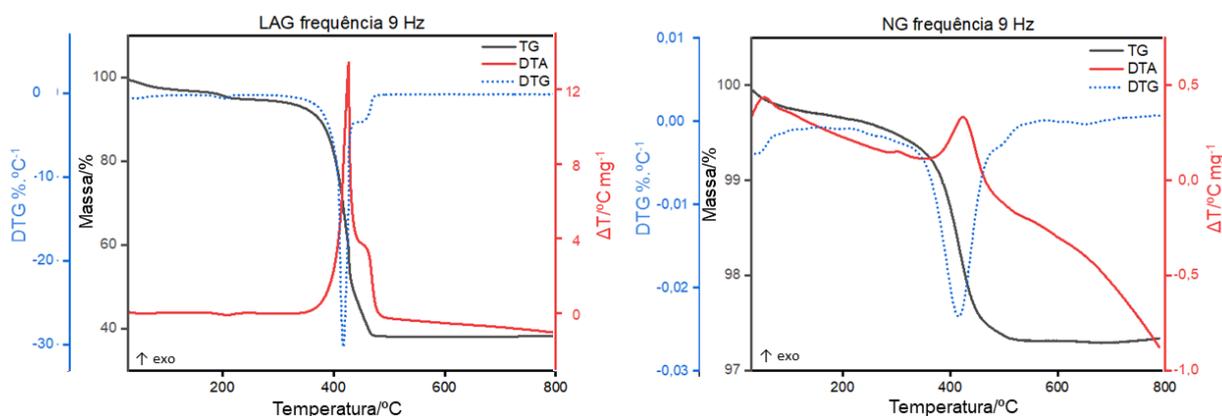
Em relação à pureza do IRMOF-3 formado nessa condição, o cálculo leva a um valor de aproximadamente 77%, inferior à pureza da MOF sintetizado sob as mesmas condições sintéticas, porém pelo método de moagem assistida por líquido.

APÊNDICE 3 – Frequência de moagem

Dentre os dados obtidos com o estudo da influência da frequência de moagem, aqueles que resultaram em um composto com menor pureza foram com a síntese LAG e NG a uma frequência de 9Hz e com a síntese NG a uma frequência de 30 Hz.

As curvas termogravimétricas dos compostos produzidos a 9Hz de frequência estão disponíveis na figura A4.

Figura A4 – curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado sob frequência de 9 Hz via LAG e NG



Fonte: dados obtidos pelo autor.

A curva TG/DTG-DTA do composto sintetizado via LAG a uma frequência de 9 Hz (figura A4.a) apresenta três etapas de perda de massa, iniciando pela perda de moléculas adsorvidas à estrutura, seguido do desprendimento de DMF que estava

presente nos poros do IRMOF-3 na segunda etapa, enquanto a decomposição térmica do IRMOF-3 ocorre na terceira e última etapa de perda de massa. Os dados termogravimétricos extraídos das curvas estão disponíveis na tabela A6.

Tabela A6 - Dados termoanalíticos da amostra de LAG feita a 9 Hz.

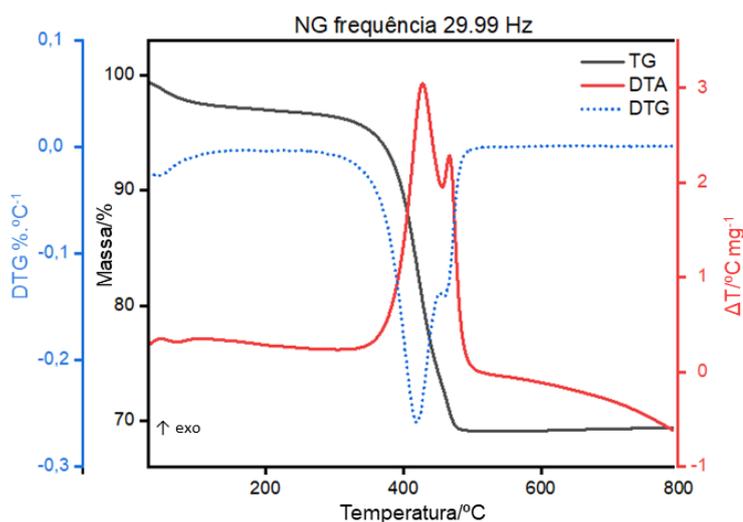
Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
LAG 9 Hz	1 ^a	30 – 107	2,79	Perda de solvente adsorvidos
	2 ^a	175 – 220	1,44	Perda de solvente absorvidos aos poros
	3 ^a	303 – 480	55,98	Decomposição Térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

O composto sintetizado possui pureza de aproximadamente 93%, levando em consideração a perda de massa teórica do IRMOF-3 de 60,06%, ao contrário do composto produzido via NG a 9Hz de frequência (Figura A4.b), que apresenta apenas uma etapa de perda de massa em sua curva TG, que ocorre entre 30 - 538 $^\circ\text{C}$ com perda de massa de aproximadamente 2,79%. Os dados apresentam que a amostra é composta majoritariamente de óxido de zinco (97%), possivelmente provindo do reagente que não sofreu transformação, indicando que a moagem pura é pouco eficiente para a síntese do IRMOF-3 nas condições utilizadas.

A figura A5 apresenta as curvas TG/DTG-DTA do composto produzido via NG a 30 Hz de frequência.

Figura A5 - Curvas TG/DTG-DTA da MOF sintetizado a frequência de 30 Hz via NG



Fonte: dados obtidos pelo autor.

Os dados termogravimétricos extraídos da curva TG/DTG-DTA da amostra obtida por moagem pura a uma frequência de 30 Hz estão apresentados na tabela A7. É possível observar a presença de duas etapas de perda de massa (figura A5), que se relacionam ao desprendimento de moléculas adsorvidas aos poros da estrutura, seguido da decomposição térmica do material. A curva DTG por sua vez, indica a presença de uma terceira etapa de perda de massa, que ocorre sobreposta à segunda etapa.

Tabela A7 - Dados termoanalíticos da amostra sintetizada por NG feita a 30 Hz

Variável	Etapas de perda de massa	$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Processo
NG 30 Hz	1 ^a	30 – 130	2,62	Perda de solvente adsorvido
	2 ^a + 3 ^a	285 – 494	27,38	Decomposição térmica

Fonte: dados obtidos pelo autor.

A pureza do composto sintetizado foi de aproximadamente 45,59%, significativamente maior que o composto produzido também por NG mas a uma frequência de 9 Hz, mas inferior que o IRMOF-3 sintetizado via LAG. Os dados confirmam que a síntese realizada a uma maior frequência de moagem (30 Hz) sob as condições de moagem assistida por líquido gera um composto com maior pureza. Observa-se que o processo de liberação de poros não foi concluído, evidenciado pelas etapas iniciais das curvas.