



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA



JADER BARBOSA DA SILVA FLOR

Síntese e funcionalização de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)
visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de
conversão de CO₂

Araraquara
2017

JADER BARBOSA DA SILVA FLOR

Síntese e funcionalização de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)
visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de
conversão de CO₂

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

F632s Flor, Jader Barbosa da Silva
Síntese e funcionalização de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de conversão de CO₂ / Jader Barbosa da Silva
Flor. – Araraquara : [s.n.], 2017
131 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Regina Célia Galvão Frem

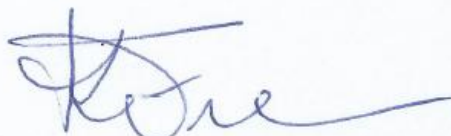
1. Materiais porosos. 2. Catálise heterogênea. 3. Adsorção. 4. Fotocatálise. 5. Dióxido de carbono. I. Título.

JADER BARBOSA DA SILVA FLOR

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 03 de maio de 2017.

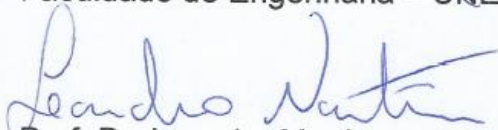
BANCA EXAMINADORA



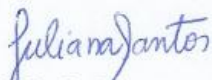
Prof^a Dr^a Regina Célia Galvão Frem (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP



Prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá – SP



Prof. Dr. Leandro Martins
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP



Prof^a Dr^a Juliana dos Santos de Souza
Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André – SP



Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas - SP

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Jader Barbosa da Silva Flor

Data de Nascimento: 19 de outubro de 1985

Naturalidade: Dourados – MS

Nacionalidade: Brasileiro

Filiação: Pai: Jaime Batista Flor Mãe: Dalva Barbosa da Silva Flor

Nome em citações bibliográficas: FLOR, J. B. S.; DA SILVA FLOR, JADER BARBOSA

Endereço profissional

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Rua Prof. Francisco
Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP: 14800-060 – Araraquara, SP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2011-2013: Mestrado em Química

Área de Concentração: Síntese e Caracterização de Substâncias.

Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS.

Dissertação: Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de Cobre (II) com o ligante DMPYS .

Orientadora: Profa. Dra. Simone Delezuk Inglez.

Bolsa: CAPES.

2006-2010: Licenciatura em Química.

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.

Monografia: Avaliação bibliográfica de *Calendula officinalis* (Asteraceae): espécie de interesse ao Sistema Único de Saúde – SUS.

Orientador: Prof. Dr. Alex Haroldo Jeller.

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

SAYÃO, FABIANA A.; DA SILVA FLOR, JADER BARBOSA; FREM, REGINA CÉLIA GALVÃO; STULP, SIMONE; CARDOSO, JULIANO C.; ZANONI, MARIA V. B. Nitrite Reduction Enhancement on Semiconducting Electrode Decorated with Copper(II) Aspirinate Complex. *Electrocatalysis*, v. 7, p. 486-494, 2016.

STÜLP, SIMONE; CARDOSO, JULIANO C.; DE BRITO, JULIANA FERREIRA; FLOR, JADER BARBOSA S.; FREM, REGINA CÉLIA GALVÃO; SAYÃO, FABIANA AVOILO; ZANONI, MARIA VALNICE BOLDRIN. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. *Electrocatalysis*, 2017. doi:10.1007/s12678-017-0367-9

Capítulo de livro

FREM, R. C. G.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; ARROYOS, G.; FLOR, J. B. S.; FÁVARO, M. A.; COURA, M. F. *The Fascinating Chemistry of MOFs*. IN: **Recent Advances in Complex Functional Materials. From Design to Application**. Editors: Longo, Elson; La Porta, Felipe de Almeida (Eds.) Springer, 2017. 615p. ISBN 978-3-319-53898-3

Resumos publicados em anais

FLOR, J. B. S.; FREM, R. C. G. Sólido de coordenação mesoporoso de cobre(II). In: 38^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia. Sólido de coordenação mesoporoso de cobre(II), 2015.

ANDRADE, G. R.; FLOR, J. B. S.; LARANJEIRA, G. B.; FAVARIN, L. R. V.; CASAGRANDE, G. A.; PIZZUTI, L.; INGLEZ, S. D. Síntese e caracterização de um complexo de cobre (II) com o novo ligante N-doador 1-aminoguanidino-3,5-dimetilpirazol. In: 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. Química sem Fronteiras, 2013.

FLOR, J. B. S.; LARANJEIRA, G. B.; CASAGRANDE, G. A.; INGLEZ, S. D. Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de cobre (II) com o ligante DMPYS. In: 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. Responsabilidade, Ética e Progresso social, 2012.

LARANJEIRA, G. B.; FLOR, J. B. S.. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos mononucleares de Cu(II) com ligante diimina e tiopirimidina. In: XIX Encontro de Química

da Região Sul é: A Contribuição da Química para o Desenvolvimento Tecnológico e Sustentável, 2012, Tubarão. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos mononucleares de Cu(II) com ligante diimina e tiopirimidina, 2012.

Apresentações de Trabalho

FLOR, J. B. S.; FREM, R. C. G.. Sólido de coordenação mesoporoso de cobre(II). In: 38º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. Sólido de coordenação mesoporoso de cobre(II), 2015.

FLOR, J. B. S.; LARANJEIRA, G. B.; CASAGRANDE, G. A.; INGLEZ, S. D. Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de cobre (II) com o ligante DMPYS. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. Responsabilidade, Ética e Progresso social, 2012.

Participação em eventos científicos

Participou como avaliador da 1º fase do XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, no período de 08 a 09 de setembro de 2016, na qualidade de Avaliador dos trabalhos apresentados na área de Exatas.

38º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado no período de 25 a 28 de maio 2015, Águas de Lindóia.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado no período de 28 a 31 de maio de 2012, Águas de Lindóia.

II Semana Integrada de Química (SEINQUI). 2009.

I Semana Integrada de Química UEMS-UFGD. 2008.

XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química e III Semana de Química. 2007.

Dedico este trabalho à minha mãe, Dalva Barbosa da Silva, pelo seu amor, carinho, apoio e que sempre fez tudo pra me ver feliz.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”.
Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, meu pai Jaime e madrasta Dete, meu padrasto Zé por sempre acreditar nos meus estudos, meus irmãos Rafaela e Gabriel, minha avó Anita, tia Raquel, Andréia, Fia, Nalva por todo apoio, amor, carinho e força para poder continuar na luta por meus sonhos.

A Profa. Dra. Regina Frem, uma segunda mãe aqui em Araraquara, que admiro muito pela paciência, compreensão, orientação, confiança, amizade, carinho, formação acadêmica, com quem nesses quatro anos aprendi muito.

Ao Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat) do Prof. Dr. Leandro Martins e o Pós-doc. Dr. Luiz Gustavo Possato, pela parceria e ensinamentos dos experimentos de catálise heterogênea.

Ao Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica da Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni, Prof^a. Dra. Simone Stülp, Pós-doc Dr. Juliano Carvalho Cardoso e a Doutoranda Juliana Ferreira de Brito, pela parceria e ensinamentos de fotocatalise e fotoeletrocatalise.

Ao técnico do laboratório Rafael, pela eficiência e rapidez nas medidas de infra ou qualquer problema que ele pudesse resolver. E também a Profa. Dra. Leila Aparecida Chiavacci e a sua aluna de doutorado Marina Paiva Abuçafy da Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Unesp Araraquara, pela tentativa dos ensaios de drug delivery. A Danubia Gava pelos difratogramas de raios –X pelo método do pó. Aos professores e funcionários Serginho e Valéria do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

Aos meus amigos de laboratório, Nathália (Naty), Gabriela (Gaby), Renata, Marcelo (Morto), Elaine, Guilherme (Gibbs), Guilherme Arroyos, Marcelo Fávaro, Fillipe, Carol, Thales, Ronan, Débora, Renan, Gislaine (Gi), Bruna, Mariana, Letícia pelas experiências científicas e de vida compartilhadas. Obrigado de coração!

Aos órgãos de fomento, Capes e Fapesp pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos Ronaldo Revejes, José Luiz, Nerilson Marques, Ronaldo Júnior, Marcos Vinícius e Rafael Ciola, pelo companheirismo, altas conversas, trocas de experiências, pela diversão nas festas da Unesp, Sanca, Sampa e Rio... Amo vocês!

RESUMO

Neste projeto foram sintetizados e caracterizados materiais porosos conhecidos como *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) que abrangem uma área da química que tem experimentado um crescimento muito grande nas duas últimas décadas. MOFs são compostos cristalinos contendo espaços potencialmente vazios (poros) construídos a partir de íons ou clusters metálicos interconectados por espaçadores orgânicos. Além da diversidade estrutural e topológica, estes materiais têm enorme potencial para muitas aplicações. Dentro desse contexto, o objetivo central do trabalho foi a preparação de MOFs de cobre(II) e zinco(II) e investigação da potencialidade de aplicação em catálise heterogênea. Dentre outros materiais, a MOF **MOF-INZ** foi preparada pela primeira vez a partir da funcionalização da **HKUST-1** via processo PSM (*Pos-Synthetic Modification*) pela coordenação da isoniazida nos centros coordenativamente insaturados (*CUSs*) do íon cobre(II) do material precursor ativado. A utilização desse material como catalisador em reações de cicloadição de CO₂ frente ao epóxido de propileno resultou em 95% de conversão do reagente em carbonato de propileno (após 72 horas, em presença de TBAI). A última etapa do trabalho consistiu na preparação das MOFs **ZIF-8** e **HKUST-1** em escala nanométrica, usando moduladores de concentração, e no desenvolvimento de uma técnica muito elegante para a formação de filmes finos sobre nanotubos de dióxido de titânio (com diâmetros da ordem de 50-100 nm). Os materiais híbridos preparados foram então submetidos a reações foto- e fotoeletrocatalíticas de redução de CO₂. As MOFs adsorvidas nos eletrodos nanoestruturados mostraram atividades significativamente mais altas em comparação com o eletrodo não modificado. Sob irradiação de luz e na presença de ácido ascórbico, o compósito **Ti/TiO₂-ZIF-8** gerou cerca de 30 mmol/L de etanol e 2 mmol/L de metanol em fase gasosa, enquanto que reações fotoeletrocatalíticas de redução de CO₂ produziram 104 mmol/L e 17 mmol/L desses mesmos produtos, respectivamente. Do que seja do nosso conhecimento, essa é a primeira vez que a redução fotoeletrocatalítica desse importante gás causador do efeito estufa é realizada sobre materiais baseado em MOFs e abre uma frente de pesquisa bastante promissora no que tange a introdução dessa importante classe de materiais porosos no design de fotoeletrocatalisadores para reações gasosas.

Palavras Chave: *Metal-Organic Frameworks* (MOFs). Catálise heterogênea. Cicloadição de CO₂. Fotocatálise e Fotoeletrocatalise de redução de CO₂.

ABSTRACT

In this project, porous materials known as Metal-Organic Frameworks (MOFs) were synthesized and characterized, which cover a chemistry area that has experienced a very large growth in the last two decades. MOFs are crystalline compounds containing potentially empty spaces (pores) constructed from ions or metal clusters interconnected by organic spacers. In addition to structural and topological diversity, these materials have enormous potential for many applications. In this context, the main objective of the work was the preparation of copper (II) and zinc (II) MOFs and the investigation of the potentiality of application in heterogeneous catalysis. Among other materials, MOF MOF-INZ was prepared for the first time from the functionalization of HKUST-1 via PSM (Post-Synthetic Modification) process by the coordination of isoniazid to the coordinated unsaturated (CUSs) centers of the copper (II) activated precursor. The use of this material as a catalyst in CO₂-cycloaddition reactions to propylene epoxide resulted in 95% conversion of the reactant into propylene carbonate (after 72 hours in the presence of TBAD). The last stage of the work consisted in the preparation of the ZIF-8 and HKUST-1 MOFs at nanoscale using concentration modulators and the development of a very elegant technique for the formation of thin films on titanium dioxide nanotubes (with diameters in the order of 50-100 nm). The prepared hybrid materials were then submitted to photo- and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions. The MOFs adsorbed on the nanostructured electrodes showed significantly higher activities compared to the unmodified electrode. Under light irradiation and in the presence of ascorbic acid, the Ti / TiO₂-ZIF-8 composite generated about 30 mmol / L of ethanol and 2 mmol / L of methanol in the gas phase, while photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions produced 104 Mmol / L and 17 mmol / L of these same products, respectively. To our knowledge, this is the first time that the photoelectrocatalytic reduction of this important greenhouse gas is carried out on materials based on MOFs and opens a very promising research front regarding the introduction of this important class of porous materials in the design of photoelectrocatalysts for gaseous reactions.

Keywords: Metal-Organic Frameworks (MOFs). Heterogeneous catalysis. CO₂ cycloaddition. Photocatalysis and Photoelectrocatalysis of CO₂ reduction.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
CCUS	Captura, utilização e sequestro de CO ₂
CUSs	Sítios metálicos coordenativamente insaturados
DRIFT	Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difração de raios-X
EtOH	Etanol
FC	Fotocatálise
FEC	Fotoeletrocatalise
FT	Fotólise
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier
H₃BTC	Ácido trimésico (ácido 1, 3, 5-benzenotricarboxílico)
HKUST-1_00	MOF HKUST-1 sintetizada com modulador (acetato de sódio)
IV	Infravermelho
LBL	<i>Layer-by-layer</i>
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo
MeOH	Metanol
MOF-INZ	MOF HKUST-1 pós-funcionalizada com o ligante isoniazida
NT	Nanotubo
PSM	<i>Pos-Synthetic Modification</i>
SBU	<i>Secondary Building Units</i>
TBAI	Iodeto de tetrabutilamônio
Ti/TiO₂-ZIF-8	Eletrodo de nanotubos de TiO ₂ modificado com a ZIF-8
Ti/TiO₂/HKUST-1_00	Eletrodo de nanotubos de TiO ₂ modificado com a HKUST-1_00
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Publicação de MOFs em diversas áreas e aplicações de 2000 a 2015 (a) MOFs, (b) MOFs como materiais luminescentes, (c) MOFs para armazenamento de gás, (d) MOFs como materiais magnéticos, (e) MOFs *drug delivery* e (f) MOFs como catalisador. 21
- Figura 2** - Um exemplo de um polímero de coordenação 1D. Púrpura: Co; azul: N; refazer; cinza: C; branco: H. 22
- Figura 3** - Um exemplo de ligações cruzadas, formando uma rede de coordenação, a fraca coordenação trifluorometano-sulfonato aniões não são mostrados. Cinza claro: Ag; azul: N; cinza: C; verde: H. 22
- Figura 4** - Ilustração dos blocos de construção e estrutura de MOFs. 23
- Figura 5** - (a) Componentes de polímeros de coordenação. (b) Os designs podem ser construídos através da utilização diferentes conectores e adaptadores lineares. ... 24
- Figura 6** - Exemplos de ligantes utilizados no design das MOFs. 25
- Figura 7** - Montagem de MOFs pela interação entre íons metálicos tetraédricos e espaçadores orgânicos resultando em estruturas metal-bipiridina flexíveis com topologia adamantóide. Todos os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (Em (a), M, laranja; C, cinzento, N, azul. 26
- Figura 8** - Principais SBUs: (a) triângulo, (b) quadrado planar, (c) tetraedro, (d) octaedro e (e) prisma trigonal. 26
- Figura 9** - Exemplos de MOFs: Esquerda: O MOF-5 baseado no do grupo de Yaghi, onde cada $[Zn_4O]$ unidade é coordenado por seis benzeno-1,4-dicarboxilato. Direita: HKUST-1 é formado por unidades de dímeros de cobre (II) (*paddlewheel*) ligados pelos ligantes benzeno-1,3,5-tricarboxilatos. Os átomos de hidrogênio não são mostrados. Cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza: C. 27
- Figura 10** - Representação conceitual de síntese e hierárquica estrutura de MOF-500. MOF-500 é construído a partir de quatro níveis distintos de hierarquia estrutural. A progressão de um nível para os próximos ocorre com a adição de um componente linking. 28
- Figura 11** - Representação esquemática dos blocos de construção da HKUST-1. Dois íons Cu^{2+} e quatro ligantes benzeno-1,3,5-tricarboxilato são ligados para dar origem à estrutura 3D final. A imagem mostra a coordenação típica dos sítios de cobre na SBU do tipo *paddlewheel*. Moléculas de água ligadas diretamente a Cu^{2+} são representadas apenas por um átomo de oxigênio. Cu^{2+} é preto; O é cinza escuro e C é cinza claro. 29
- Figura 12** - Estrutura da HKUST-1. A esfera azul indica o tamanho do poro (0,4 nm) das gaiolas tetraédricas, enquanto as esferas amarela e vermelha mostram as dimensões dos poros maiores (1,1 nm). 30
- Figura 13** - Representação esquemática das alterações ocorridas nos sítios de cobre após a desidratação. 30
- Figura 14** - Modificação via coordenação de etilenodiamina em sítios metálicos insaturados da HKUST-1 visando aumento da adsorção de CO_2 da MOF. 31
- Figura 15** - Mapa de estabilidade do vapor para várias MOFs. A posição da estrutura para uma determinada MOF representa sua estabilidade estrutural máxima via medidas de difração de raios-X. A energia de ativação para a substituição do ligante por uma molécula de água foi determinada por modelagem molecular e está em $kcal\ mol^{-1}$ 32
- Figura 16** - Padrões de difração de raios X em pó: (preto) HKUST-1 recém-preparado; e (azul) cristais de HKUST-1 embebidos em água durante 48 h. 33

Figura 17 - Padrões de DRX de pó para HKUST-1 (1) e as amostras imersas em soluções aquosas de NaOH durante 30 minutos à temperatura ambiente.	34
Figura 18 - Coordenação metal-ligante para (a) ligante carboxilato onde o ângulo M-BDC-M é de cerca de 120° resultando em uma SBU octaédrica; (b) ligante imidazolato onde o ângulo M-Im-M é 145° resultando numa SBU tetraédrica. C: cinza, O: azul, N: vermelho, Metal: laranja.	34
Figura 19 - (a) Si ₂ O em zeólitas. (b) Zn ₂ (2-metilimidazolato), mIM, em ZIF-8 (sod). (c) Zn ₂ (Benzimidazolato), bIM, em ZIF-11 (rho). (d), Zn ₂ (5-clorobenzimidazolato), CbIM, em ZIF-95 e ZIF-100 (topologias previamente desconhecidas).	35
Figura 20 - Estruturas cristalinas de ZIFs agrupadas de acordo com sua topologia (símbolo de três letras). A gaiola maior em cada ZIF é mostrada com ZnN ₄ em poliedros azul e CoN ₄ em poliedros rosa. A esfera amarela indica o poro na estrutura. Os átomos de H são omitidos por razões de clareza (C, preto, N, verde, O, vermelho, Cl, rosa).	36
Figura 21 - Os padrões de raios-X para amostras de ZIF-8 medidos durante os testes de estabilidade. (a) Refluxo em benzeno a 80 ° C durante até 7 dias. (b) Refluxo em metanol a 65 ° C por até 7 dias. (C) Refluxo em água a 100 ° C durante até 7 dias. (d) Refluxo em solução aquosa de NaOH durante até 1 dia.	37
Figura 22 - (a) Isotermas de adsorção de N ₂ a 77 K, (b) volume de poro, (c) diâmetro de poro e (d) área superficial de diversas ZIFs.	38
Figura 23 - Síntese da ZIF-67 com diferentes tamanhos. (a) Esquema mostrando os procedimentos sintéticos; (b) informação da estrutura do cristal obtido. <i>Inset</i> : distribuição de tamanho de partícula.	40
Figura 24 - Duas vias de reação possíveis para a nucleação e crescimento de nanocristais de ZIF-8.	41
Figura 25 - Imagem MEV fornecendo uma visão geral dos nanocristais de ZIF-8. <i>Inset</i> : distribuição do tamanho dos nanocristais.	42
Figura 26 - Método de modulação de coordenação para construção de NMOFs.	43
Figura 27 - Método de modulação de coordenação: (a) Estruturas cristalinas das MOFs; (b) fórmulas estruturais dos ligantes; (c) moduladores utilizados para cada exemplo; (d) imagens MEV das micro- e nanopartículas.	44
Figura 28 - Síntese de cristais de HKUST-1 e fabricação de filmes finos altamente orientados via <i>spin coating</i>	45
Figura 29 - (a) Representação esquemática de DRMs utilizados para a nucleação da MOF-5 sobre uma superfície de silício. Os DRM extraídos do meio de cultura são primeiro secos num substrato, que é subsequentemente imerso numa solução precursora de MOF-5 baseada em dietilformamida (DEF); (b-d) imagens de microscópio óptico de um monocristal de MOF-5 truncado crescido num leito de DRMs (barra de escala, 100 µm).	46
Figura 30 - Abordagem LBL para a produção de filmes finos de Fe(pz)[Pt (CN) ₄] proposto por Otsubo et al.	47
Figura 31 - (a) Diagrama esquemático da deposição layer-by-layer de ânions BTC ³⁻ e íons Cu ²⁺ sobre suporte de alumina; (b) coordenação do ligante carboxílico na superfície da alumina.	48
Figura 32 - (a) Imagens AFM do suporte sem sementes; (b) após dois ciclos; (c) quatro ciclos e (d) oito ciclos.	49
Figura 33 - Imagens MEV: (a-c) Superfície do substrato com camadas de HKUST-1 preparadas com concentrações crescentes de ligante e de metal, respectivamente; (d) secção transversal do filme (c).	50
Figura 34 - Esquema conceitual do CCUS.	51

Figura 35 - Equação que representa a reação de cicloadição de CO ₂ com epóxidos.	53
Figura 36 - Mecanismo de reação de cicloadição de CO ₂ proposto para um epóxido por um catalisador com pares ácido-base (A, B; ácido, base).	54
Figura 37 - Potenciais das bandas de condução e de valência de fotocatalisadores semicondutores em relação aos níveis de energia dos pares redox em água.	56
Figura 38 - Imagem de microscopia óptica dos monocristais verdes obtidos.	61
Figura 39 - Imagem dos cristais formados por difusão.	62
Figura 40 - Reator catalítico.	63
Figura 41 - Reator fotoeletroquímico.	65
Figura 42 - Esquema do crescimento via LBL do filme da ZIF-8 na superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ . (a) coordenação da glicina na superfície do eletrodo via três principais modos de coordenação (ponte bidentado, quelante bidentado e monodentado); coordenação da glicina ao zinco através do grupo amino; (b) imersão do eletrodo de Ti/TiO ₂ funcionalizado num meio reacional contendo zinco e imidazol para a formação do composto Ti/TiO ₂ - ZIF-8.	67
Figura 43 - (a) Estrutura do aspirinato de cobre (II); (b) fórmula estrutural do ligante ácido 2,6-dicarboxipiridínico.	70
Figura 44 - Espectros vibracionais no infravermelho do composto [Cu(C ₇ H ₃ NO ₄)(H ₂ O) ₂], ligante livre ácido 2,6-dicarboxipiridínico e composto precursor [Cu ₂ (asp) ₄].	71
Figura 45 - Estrutura molecular esperada para o composto [Cu ₂ (C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (asp) ₂].	72
Figura 46 - (a) Estrutura molecular do composto [Cu(C ₇ H ₃ NO ₄)(H ₂ O) ₂] _n ; (b) empacotamento cristalino visto ao longo da direção <i>a</i> do polímero com ligações de hidrogênio entre cadeias.	73
Figura 47 - Espectros na região do IV dos ligantes livres imidazol, ácido 2,6-piridinodicarboxílico e do composto [Cu ₂ (C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (C ₃ H ₃ N ₂) ₂].	74
Figura 48 - Estrutura molecular do composto [Cu ₂ (C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (C ₃ H ₃ N ₂) ₂].4H ₂ O. <i>Inset</i> : diagrama ORTEP.	75
Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto [Cu ₂ (C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (C ₃ H ₃ N ₂) ₂].4H ₂ O.	76
Figura 50 - Espectros vibracionais no infravermelho do ligante H ₃ BTC e da MOF HKUST-1.	77
Figura 51 - Padrão de difração de raios-X de pó para o HKUST-1 simulado e para o HKUST-1 obtido no laboratório, antes e após o processo de ativação.	78
Figura 52 - Amostras de HKUST-1 (a) como amostra recém-preparada e (b) amostra ativada.	79
Figura 53 - Padrão de difração de raios-X de pó para o HKUST-1-ativado, diclofenaco de sódio livre e pellets após encapsulação por 3 e 8 dias.	80
Figura 54 - Espectros no infravermelho do HKUST-1-ativado, do diclofenaco sódico livre e dos pellets obtidos após 3 e 8 dias de encapsulação do fármaco.	80
Figura 55 - Degradação reversível da estrutura da HKUST-1 em meio aquoso.	81
Figura 56 - Imagens MEV-FEG do HKUST-1.	82
Figura 57 - Imagens MEV-FEG: a) HKUST-1/diclofenaco com tempo de contato de 3 dias; b) HKUST-1/diclofenaco com tempo de contato de 8 dias.	83
Figura 58 - Microanálise por EDS: (a) HKUST-1/diclofenaco com tempo de contato de 3 dias; (b) HKUST-1/diclofenaco com tempo de contato de 8 dias.	83
Figura 59 - Espectros na região do infravermelho do ligante isoniazida, do HKUST-1-ativado, e após a funcionalização com isoniazida (MOF-INZ).	85

Figura 60 - (a) Estrutura do HKUST-1 em uma visão bidimensional ao longo da direção (100); (b) SBU do tipo <i>paddlewheel</i> mostrando em verde os sítios livres de coordenação; (c) SBU do tipo <i>paddlewheel</i> após a funcionalização com o ligante isoniazida.	85
Figura 61 - Padrões de difração de raios-X de pó da HKUST-1, antes e após a ativação, do simulado e do material obtido após a funcionalização do HKUST-1- ativado (MOF-INZ).	87
Figura 62 - Reator para adsorção de CO ₂ em MOFs para posterior medida DRIFT.	88
Figura 63 - Espectros DRIFTS da MOF-INZ, antes e após interação com CO ₂ , a temperatura ambiente, com unidades de medida em Kubelka-Monk.	89
Figura 64 - Cromatograma do solvente diclorometano.	90
Figura 65 - Cromatograma do padrão óxido de propileno.	90
Figura 66 - Cromatograma do padrão carbonato de propileno.	90
Figura 67 - Cromatograma obtido da reação catalítica de cicloadição CO ₂ -epóxido realizada com o tempo de 24 h utilizando somente a MOF-INZ.	91
Figura 68 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO ₂ -epóxido realizada com o tempo de 24 h utilizando somente o co-catalisador (TBAI).	91
Figura 69 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO ₂ -epóxido realizada com o tempo de 24 h utilizando o catalisador MOF-INZ + o co-catalisador TBAI.	91
Figura 70 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO ₂ -epóxido realizada com o tempo de 72 h utilizando somente a MOF-INZ.	92
Figura 71 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO ₂ -epóxido realizada com o tempo de 72 h utilizando somente o co-catalisador (TBAI).	92
Figura 72 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO ₂ -epóxido realizada com o tempo de 72 h utilizando o catalisador MOF-INZ + o co-catalisador TBAI.	92
Figura 73 - HKUST-1 após a funcionalização com o ligante isoniazida: MOF-INZ.	93
Figura 74 - Esquema da reação de cicloadição de CO ₂	95
Figura 75 - Mecanismo proposto para a inserção de CO ₂ catalisada pela espécie ácida (A) no epóxido na presença de um brometo de tetraalquilamônio.	96
Figura 76 - Padrão de difração de raios-X de pó para a MOF-INZ, MOF-INZ pós catálise e MOF-INZ/TBAI pós catálise.	97
Figura 77 - Espectros na região do infravermelho do carbonato de propileno, da MOF-INZ e dos dois materiais obtidos após o processo catalítico (MOF-INZ e MOF-INZ/TBAI) sem lavagem e sem ativação prévia.	98
Figura 78 - Espectros na região do infravermelho da MOF-INZ e dos dois materiais obtidos após o processo catalítico (MOF-INZ e MOF-INZ/TBAI) com lavagem e com ativação prévia.	99
Figura 79 - Padrões de difração de raios-X de pó para o ZIF-8 e HKUST-1_00 (simulado e experimental).	100
Figura 80 - Imagens MEV-FEG do eletrodo de nanotubos TiO ₂ adsorvidos com (a) ZIF-8 e (b) HKUST-1_00.	101
Figura 81 - Microanálise por EDS dos eletrodos de nanotubos TiO ₂ adsorvidos com (a) ZIF-8 e (b) HKUST-1_00.	102
Figura 82 - Definição da imagem por contraste dos eletrodos constituídos por nanotubos TiO ₂ adsorvidos com as MOFs (a) ZIF-8 e (b) HKUST-1_00.	103
Figura 83 - Espectros DRIFTS de CO ₂ (g) adsorvido no ZIF-8 em temperatura ambiente com unidades de medida em Kubelka-Monk.	104
Figura 84 - Espectros DRIFT de CO ₂ (g) adsorvido no HKUST-1_00 em temperatura ambiente com unidades de medida em Kubelka-Monk.	105
Figura 85 - Reator para adsorção de CO ₂ na ZIF-8 e no eletrodo Ti/TiO ₂ -ZIF-8.	106

Figura 86 - Espectros na região do infravermelho da ZIF-8 sem CO ₂ e ZIF-8 com CO ₂	108
Figura 87 - Representação do centro de massa de: a) moléculas de CO ₂ adsorvidas em ZIF-8 a 303 K e 5 bar; b) localização dos sítios para interação máxima de van der Waals na ZIF-8; c) projeção das interações eletrostáticas de uma carga positiva (+1) sobre a área superficial acessível.. Átomos: Zn (cinza), C (Ciano), N (azul) e H (branco).....	109
Figura 88 - Espectros na região do infravermelho do eletrodo Ti/TiO ₂ e Ti/TiO ₂ -ZIF-8 na presença de CO ₂	111
Figura 89 - Fotocorrente claro e escuro de eletrodos Ti/TiO ₂ /HKUST-1_00 em meio de Na ₂ SO ₄ , com (verde) e sem (preto) a presença de CO ₂ ; e Ti/TiO ₂ em meio de Na ₂ SO ₄ , com (azul) e sem (vermelho) a presença de CO ₂	113
Figura 90 - Voltamogramas, sob atmosfera de CO ₂ , dos nanotubos (NT) de Ti/TiO ₂ e Ti/TiO ₂ -ZIF-8 na presença e na ausência de ácido ascórbico (AA) 0,2 molL ⁻¹ , com um eletrólito composto por Na ₂ SO ₄ 0,1 molL ⁻¹ pH 6,8.....	114
Figura 91 - Esquema representativo de um semicondutor sob irradiação ultravioleta.....	115
Figura 92 - Ilustração esquemática da célula fotoeletrocatalítica separada por membrana de troca de prótons para a redução de CO ₂	116
Figura 93 - Ilustração esquemática de diferentes etapas na redução fotocatalítica de CO ₂ com H ₂ O sobre um fotocatalisador heterogêneo. As linhas pontilhadas indicam os potenciais termodinâmicos para oxidação da água e redução de CO ₂ em CO, CH ₄ e CH ₃ OH.	116
Figura 94 - Mecanismo proposto para a formação dos produtos gerados pelas reações de foto/fotoeletrocatalise.	120
Figura 95 - Imagens MEV-FEG dos nanotubos de TiO ₂ adsorvidos com a ZIF-8, antes (a) e após (b) a fotoeletrocatalise.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e solventes com suas especificações.	59
Tabela 2 - Condições catalíticas na reação de cicloadição de CO ₂ em óxido de propileno.....	64
Tabela 3 - Atribuição dos principais modos vibracionais (cm ⁻¹) do ligante livre e dos compostos [Cu(C ₇ H ₃ NO ₄)(H ₂ O) ₂] e [Cu ₂ (asp) ₄].....	71
Tabela 4 - Análise elementar para o composto teórico [Cu ₂ (C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (asp) ₂] e o obtido [Cu(C ₇ H ₃ NO ₄)(H ₂ O) ₂].....	72
Tabela 5 - Atribuição dos principais modos vibracionais (cm ⁻¹) dos ligantes livres imidazol, ácido 2,6-piridinodicarboxílico e da MOF [Cu ₂ (C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (C ₃ H ₃ N ₂) ₂].....	75
Tabela 6 - Atribuição dos modos vibracionais do ligante H ₃ BTC e no HKUST-1.....	77
Tabela 7 - Tabela 7 -Atribuição dos modos vibracionais do HKUST-1, do ligante isoniazida e do MOF-INZ.....	86
Tabela 8 - Conversão de CO ₂ a carbonato de propileno.....	95
Tabela 9 - Atribuição dos modos vibracionais da ZIF-8, na ausência e na presença de CO ₂	107
Tabela 10 - Atribuição dos modos vibracionais da ZIF-8 sem CO ₂ e ZIF-8 com CO ₂	110
Tabela 11 - Produtos líquidos obtidos na redução de CO ₂	118
Tabela 12 - Produtos obtidos na redução de CO ₂ no <i>headspace</i>	119

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	<i>Metal-Organic Frameworks</i> (MOFs): um breve histórico.....	20
1.2	Terminologias, definições e nomenclatura	21
1.3	Classificação das MOFs	25
1.4	<i>Metal-Organic Framework</i> HKUST-1.....	29
1.5	<i>Zeolitic imidazolate framework</i> ZIF-8.....	34
1.6	Modificação do tamanho de partícula das MOFs por rápida nucleação e crescimento e/ou pelo uso de moduladores de coordenação.....	38
1.6.1	Rápida nucleação e crescimento.....	38
1.6.2	Modulação de coordenação	42
1.7	Formação de filmes finos de <i>Metal-Organic Frameworks</i>	44
1.8	<i>Metal-Organic Frameworks</i> com aplicações na captação, sequestro e utilização de CO ₂	50
1.8.1	Cicloadição de CO ₂ usando MOF como catalisador heterogêneo	52
1.8.2	Uso das MOFs na Redução Foto/Fotoeletrocatalítica de CO ₂	54
2	OBJETIVOS	58
2.1	Objetivo geral	58
2.2	Objetivos específicos	58
3	PARTE EXPERIMENTAL	59
3.1	Reagentes e solventes para síntese das MOFs	59
3.2	Sínteses	59
3.2.1	Tentativas de obtenção de MOFs inéditos de Cu(II) a partir da Aspirina.....	59
3.2.1.1	Extração do ácido acetilsalicílico da Aspirina	59
3.2.1.2	Síntese do Aspirinato de cobre(II).....	60
3.2.1.3	Reação do Aspirinato de cobre (II) com o ligante ácido 2,6-dicarboxipiridinico.....	60
3.2.2	Obtenção de um MOF misto de Cu(II), via síntese por difusão, a partir do sistema Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O/imidazol/2,6-piridinodicarboxílico.....	61
3.2.3	Síntese ⁶⁵ do [Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃].xH ₂ O (HKUST-1)	62
3.2.4	Funcionalização ⁶⁶ do HKUST-1 com isoniazida: obtenção do MOF-INZ.....	62
3.3	Aplicações	63
3.3.1	Ensaio de encapsulação do fármaco diclofenaco sódico.....	63
3.3.2	Ensaio catalítico de cicloadição de CO ₂ em óxido de propileno.....	63
3.3.3	Ensaio fotocatalítico de redução de CO ₂	64
3.3.3.1	Preparação de nanotubos de TiO ₂	64
3.3.3.2	Eletrodo de TiO ₂ modificado com MOF (HKUST -1_00).....	65
3.3.3.3	Eletrodo ^{38,50} de TiO ₂ modificado com ZIF-8	66
3.3.4	Estratégias experimentais para a redução de CO ₂ utilizando eletrodo nanoestruturado de TiO ₂ modificado com ZIF-8 e HKUST-1_00.....	67
3.4	Caracterizações	68
3.4.1	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):	68
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS):	68
3.4.3	DRX de pó:.....	68
3.4.4	Cromatografia gasosa:	68
3.4.5	Medidas eletroquímica:	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	Síntese e caracterização de MOFs de Cu(II)	70

4.1.1	Reação do aspirinato de cobre (II) com o ligante ácido 2,6-dicarbóxi-piridínico	70
4.1.2	Reação do $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ com os ligantes imidazol e 2,6-piridinodicarboxílico	73
4.2	HKUST-1 em sistemas de liberação de fármaco	76
4.2.1	Espectroscopia vibracional no IV	76
4.2.2	Difração de raios-X de pó	78
4.2.3	Ensaio de encapsulamento do fármaco diclofenaco sódico	79
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	82
4.3	MOF-INZ (HKUST-1 funcionalizada com isoniazida) como catalisador heterogêneo na cicloadição de CO_2	84
4.3.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	84
4.3.2	Difração de raios-X de pó	86
4.3.3	Espectroscopia DRIFTS para avaliação da interação de CO_2 com a MOF-INZ	87
4.3.4	Testes catalíticos de cicloadição de CO_2 ao óxido de propileno usando a MOF-INZ	89
4.3.4.1	Quantificação do Carbonato de Propileno	94
4.4	Uso de MOFs na redução foto/fotoeletrocatalítica de CO_2	99
4.4.1	Difração de raios-X de pó para as MOFS ZIF-8 e HKUST-1-00	99
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 modificados com ZIF-8 e HKUST-1-00	100
4.4.3	Microanálise qualitativa com espectroscopia por energia dispersiva	101
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução: definição da imagem por contraste	102
4.4.5	Espectroscopia DRIFT para avaliação da interação de CO_2 com o ZIF-8	103
4.4.6	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, na ausência e na presença de CO_2	105
4.4.7	Caracterização eletrônica	112
4.4.8	Estratégias experimentais para a redução de CO_2 utilizando eletrodos nanoestruturados de TiO_2 modificados com ZIF-8	115
4.4.9	Comparação por MEV-FEG dos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 modificados com ZIF-8, antes e depois de seu uso em Fotocatálise (FC) e Fotoeletrocatalise (FEC)	121
5	CONCLUSÕES	122
6	PERSPECTIVAS	123
	REFERÊNCIAS	124

1 INTRODUÇÃO

Sólidos cristalinos porosos tem atraído continuamente o interesse na comunidade científica devido sua aplicação em petroquímica, farmacêutica, catalítico, ambiental e tecnológica¹. O desenvolvimento de zeólitos foi uma revolução na química de estado sólido, e aluminossilicatos cristalinos porosos que são encontrados em numerosas aplicações na indústria atualmente. Mais recentemente, outra classe de materiais chamou a atenção de cientistas da universidades e indústrias: *metal-organic frameworks* (mofs), também chamados de polímeros de coordenação porosos. Eles são constituídos por moléculas orgânicas de multifuncionalizados que são ligados por unidades inorgânicas para formar sólidos porosos com uma geometria regular e as vezes previsível¹. A síntese, caracterização, e aplicação de mof em campos de forte crescimento são devido a suas propriedades únicas, e, como resultado, um aumento exponencial do número de publicações observado nas últimas décadas. a química e versatilidade estrutural deles torna-se potencialmente esses materiais grandes candidatos para encontrar novas aplicações^{1,2}.

1.1 *Metal-Organic Frameworks* (MOFs): um breve histórico

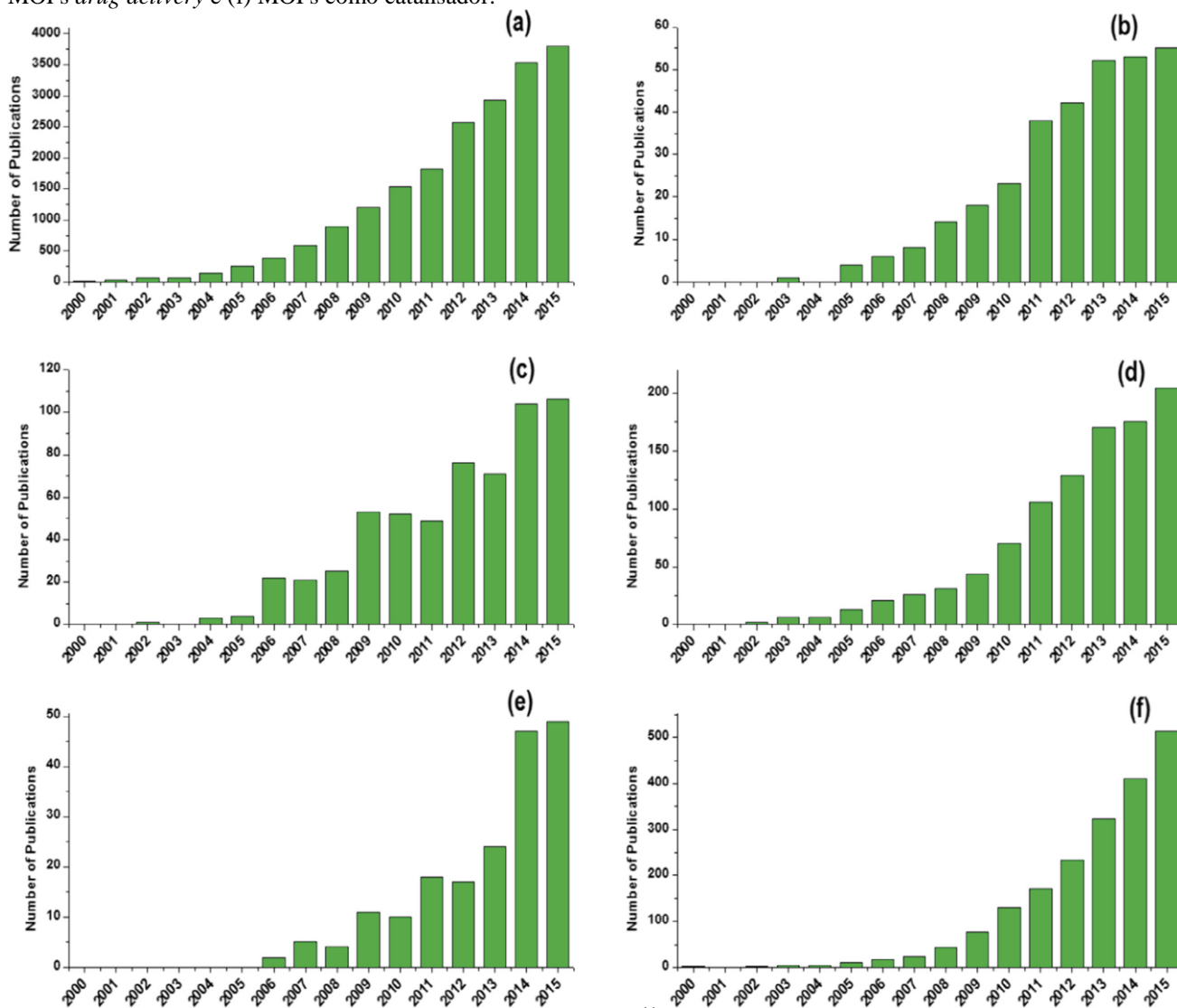
Os primeiros relatos na literatura sobre os MOFs (*Metal Organic Frameworks*) ou falando mais amplamente, polímeros de coordenação que são conhecidos há décadas datam de 1950 e início dos anos³ 1960. Primeiramente, em 1954, Wells introduziu o conceito de estruturas cristalinas inorgânicas, onde os íons metálicos, agindo como nós, ligam-se entre si através de um espaçador (*spacer*), tais como as moléculas orgânicas multidentadas dos polímeros de coordenação⁴.

No entanto pouca atenção foi dada ao tema até que em 1994 e o termo “*Metal Organic Framework*” surgiu na literatura de periódicos apenas em 1995 nos trabalhos do grupo de Yaghi, ressaltando-se que nenhum dos trabalhos citados mostrou dados de porosidade e pouco foco tenha sido dado para aplicações catalíticas⁴. Um grande avanço no estudo dos polímeros de coordenação ocorreu quando começou a se desenvolver materiais com porosidade permanente, estáveis termicamente e quimicamente e sem a presença de moléculas visitantes⁴.

Assim como Yaghi⁵ e colegas de trabalho, Robson e colaboradores^{6,7}, Kitagawa et al.,^{8,9} seguido por Ferey et al.¹⁰ continuaram impulsionando esse amplo campo de pesquisa. Durante a última década, muita pesquisa tem sido realizada sobre MOFs e o número de publicações neste campo (Figura 1) está aumentando ano a ano devido não só ao interesse por sua diversidade estrutural e topológica, como também a suas diversas aplicações praticamente

em quase todas as áreas do conhecimento científico como armazenamento ou separação de gases, catálise, magnetismo, luminescência e *drug delivery*, entre outras¹¹.

Figura 1 - Publicação de MOFs em diversas áreas e aplicações de 2000 a 2015 (a) MOFs, (b) MOFs como materiais luminescentes, (c) MOFs para armazenamento de gás, (d) MOFs como materiais magnéticos, (e) MOFs *drug delivery* e (f) MOFs como catalisador.



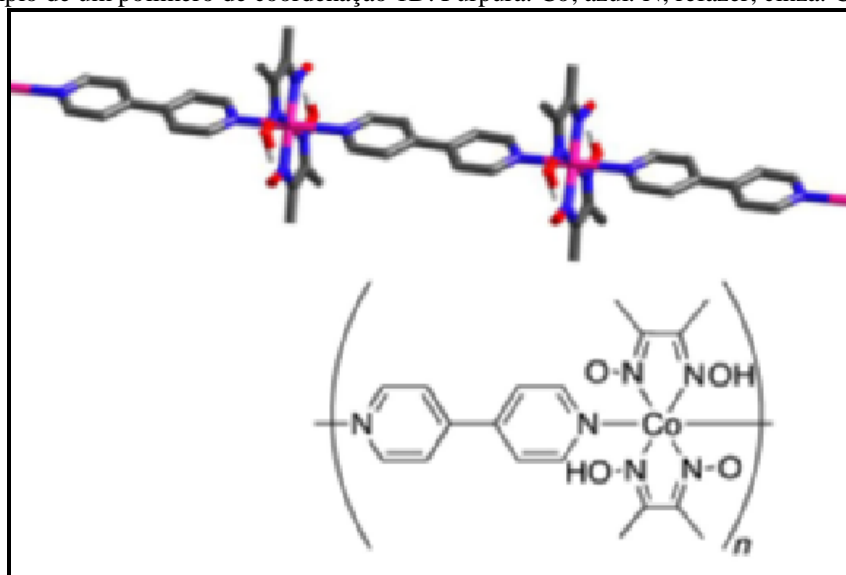
Fonte: Gangui et al.¹¹

1.2 Terminologias, definições e nomenclatura

Dentro das recomendações da IUPAC podemos definir polímeros de coordenação, rede de coordenação e *Metal-Organic Frameworks*^{12,13}:

Polímero de coordenação: é um composto de coordenação com repetições das unidades de coordenação estendendo em 1,2 ou 3 dimensões^{12,13} (ver Figura 2).

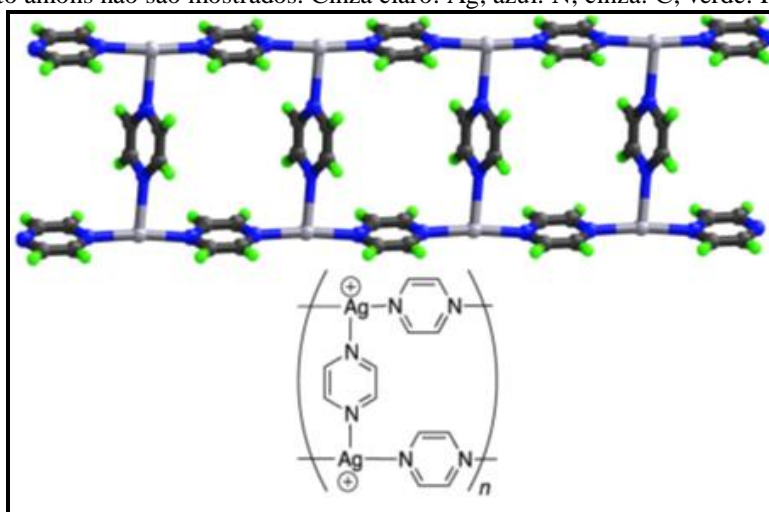
Figura 2 - Um exemplo de um polímero de coordenação 1D. Púrpura: Co; azul: N; refazer; cinza: C; branco: H.



Fonte: Batten et al.¹²

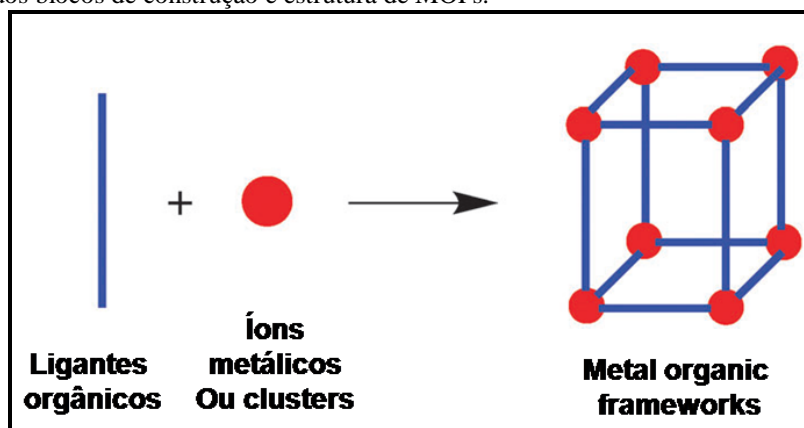
Rede de coordenação: é um composto de coordenação que se estende, através das repetições das unidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões (ver Figura 3)^{12,13}.

Figura 3 - Um exemplo de ligações cruzadas, formando uma rede de coordenação, a fraca coordenação trifluorometano-sulfonato ânions não são mostrados. Cinza claro: Ag; azul: N; cinza: C; verde: H.



Fonte: Batten et al.¹²

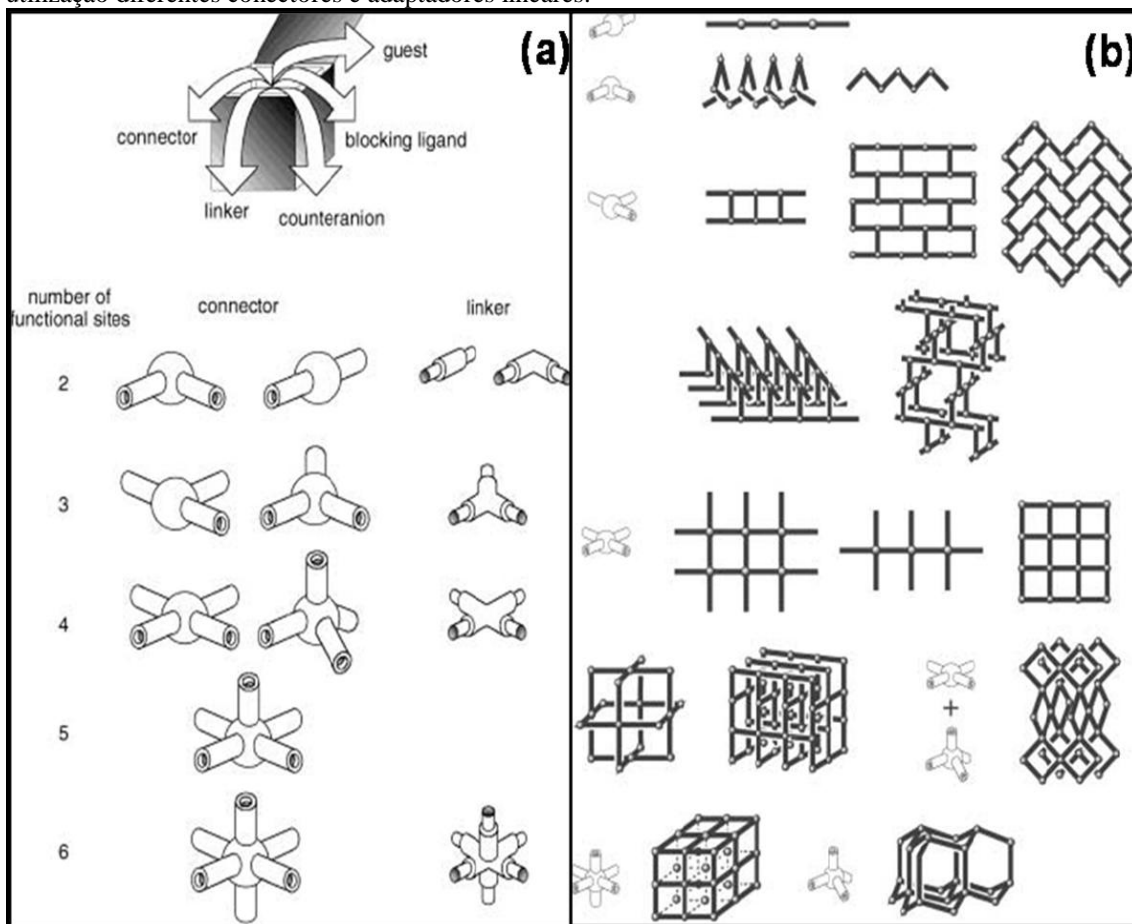
Metal-Organic Frameworks (MOFs): São compostos cristalinos construídos a partir de íons metálicos¹⁴ ou clusters¹⁵ interconectados por espaçadores orgânicos contendo espaços vazios (poros)^{12,13} (ver Figura 4).

Figura 4 - Ilustração dos blocos de construção e estrutura de MOFs.

Fonte : Dhakshinamoorthy; Garcia.¹⁶

Várias combinações entre conectores (metal ou clusters) e ligantes proporcionam estruturas cristalinas e oferecem um número quase infinito de combinações, enorme flexibilidade, tamanho de poro, forma e estrutura, e muitas oportunidades de funcionalizações¹⁶. As características importantes dos conectores e adaptadores são o número e a orientação de seus locais de ligação (números e geometrias de coordenação)¹⁶. Íons metálicos de transição são muitas vezes utilizados como conectores versáteis na construção de polímeros de coordenação¹⁷. Dependendo do metal e do seu estado de oxidação, os números de coordenação podem variar de 2 a 12, dando origem a diversas geometrias, que podem ser lineares, em forma de T ou Y, tetraédrica, quadrado-planar, quadrado-piramidal, trigonal-bipiramidal, octaédrica, trigonal-prismático e pentagonal-bipiramidal¹⁷ (ver Figura 5).

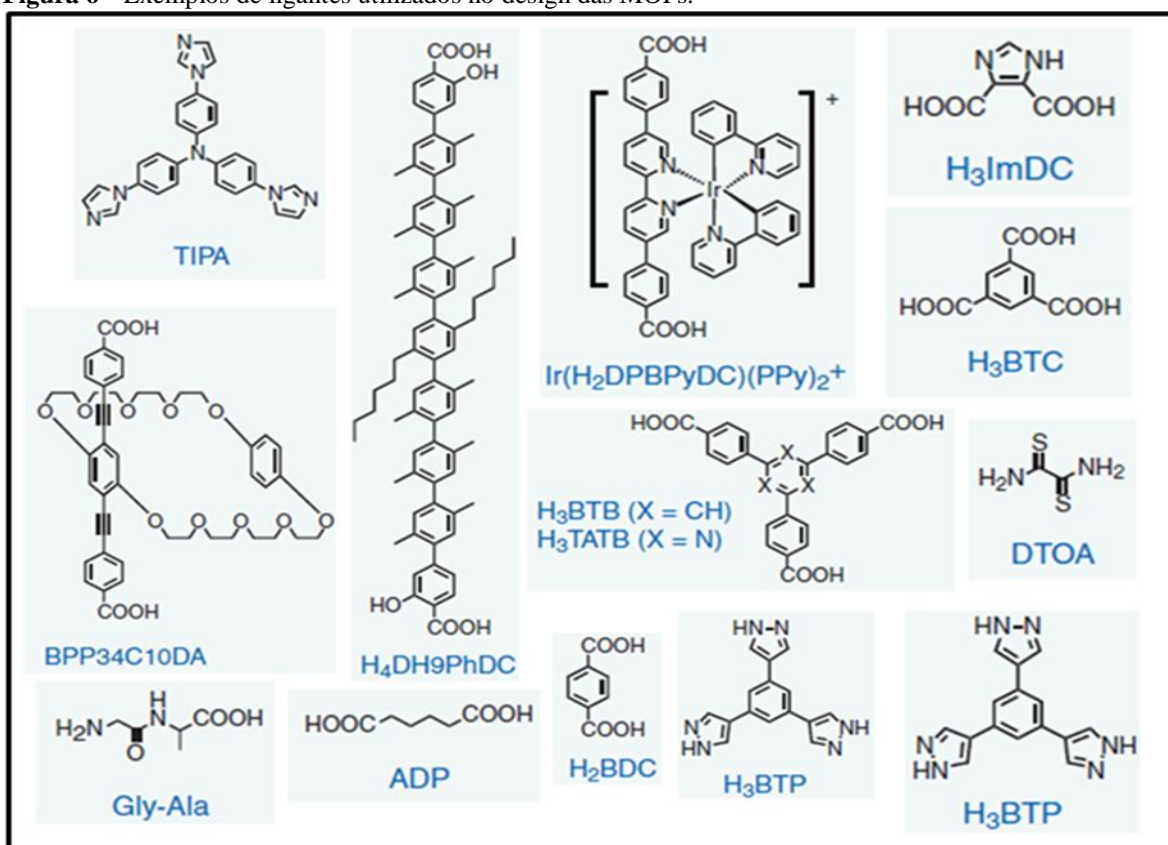
Figura 5 - (a) Componentes de polímeros de coordenação. (b) Os designs podem ser construídos através da utilização diferentes conectores e adaptadores lineares.



Fonte: Kitagawa; Kitaura; Noro.¹⁷

Dentro da construção das MOFs o ligante orgânico escolhido permite uma ampla variedade de sítios de coordenação com direcionalidade devido a sua forma estrutural¹⁷ (ver Figura 6).

Figura 6 - Exemplos de ligantes utilizados no design das MOFs.

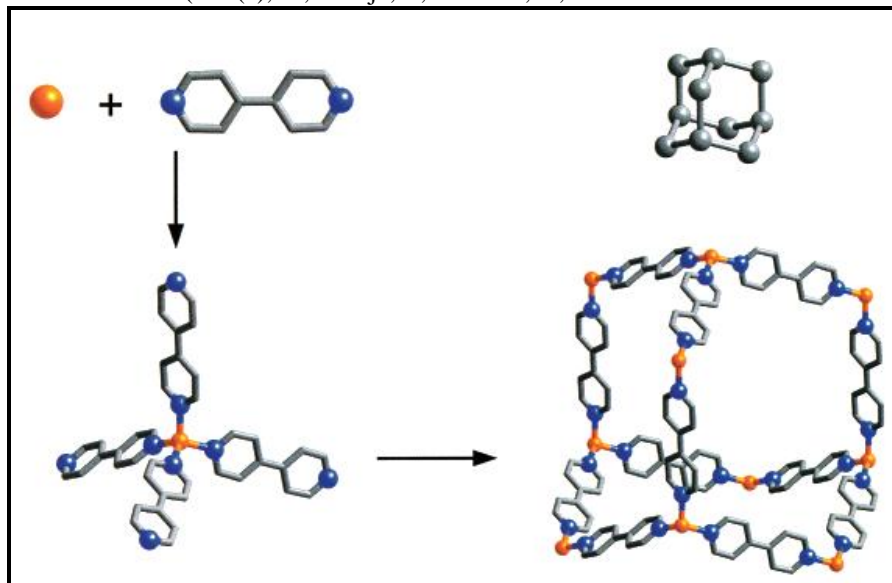


Fonte: Furukawa et al.²

1.3 Classificação das MOFs

As MOFs de primeira geração envolvem compostos nos quais íons de metais de transição servem como nós que são conectados por ligantes multifuncionais¹⁸. Ligantes simples como a 4,4'-bipiridina (considerada “a ligação carbono-carbono da engenharia cristalina” segundo Zaworotko)¹⁹ e carboxilatos vêm sendo intensivamente utilizados como espaçadores em escala nanométrica. A interação da 4,4'-bipiridina com centros metálicos de diferentes geometrias de coordenação permitiu a construção de protótipos de MOFs apresentando estruturas de diversas topologias como do tipo adamantóide, grade quadrada, escada, bicamada, entre outras (ver Figura 7).

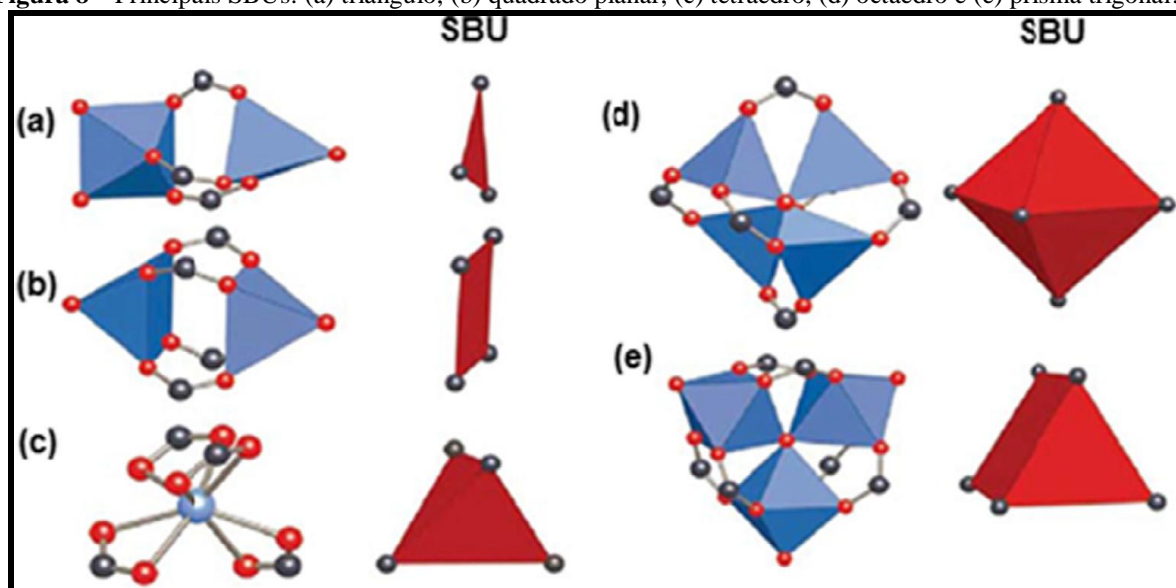
Figura 7 - Montagem de MOFs pela interação entre íons metálicos tetraédricos e espaçadores orgânicos resultando em estruturas metal-bipiridina flexíveis com topologia adamantóide. Todos os átomos de hidrogénio foram omitidos para maior clareza. (Em (a), M, laranja; C, cinzento, N, azul).



Fonte: Eddaoudi et al.¹⁸

Contudo, essa metodologia se limita as tentativas de evacuar ou trocar moléculas-hóspede alojadas dentro dos poros (o próprio solvente, inclusive) que geralmente leva ao colapso da estrutura do hospedeiro. Assim, no início da década de 2000, Yaghi e colaboradores^{14,18,20-21} propuseram uma metodologia levando ao MOFs de segunda geração na qual ao invés de um único íon metálico no vértice da rede, têm-se complexos ou clusters de íons metálicos contendo espaçadores multidentados, aos quais os autores deram o nome de *secondary building units (SBUs)* (ver Figura 8).

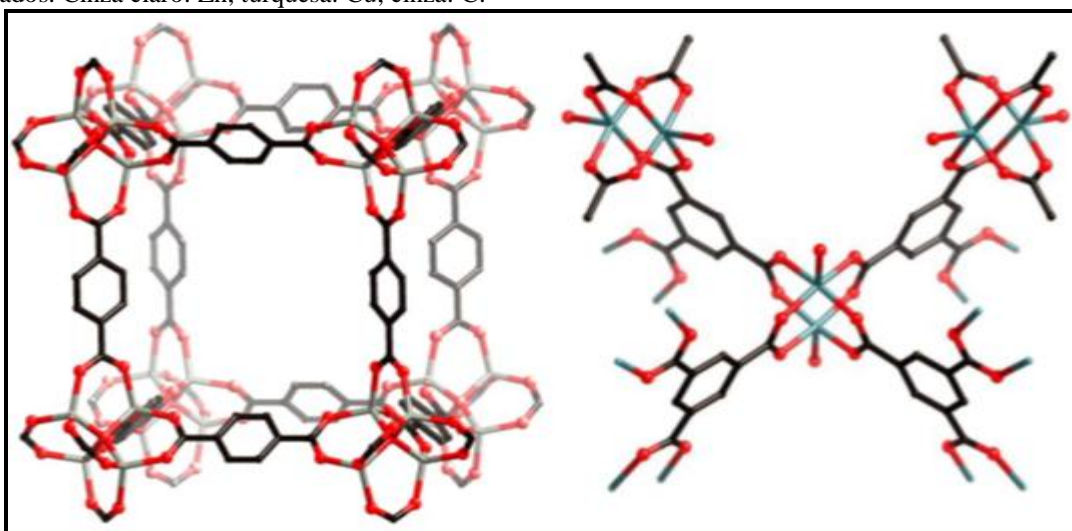
Figura 8 – Principais SBUs: (a) triângulo, (b) quadrado planar, (c) tetraedro, (d) octaedro e (e) prisma trigonal.



Fonte: Gangu et al.¹¹

Esses blocos de construção são suficientemente rígidos porque os íons metálicos estão presos em suas posições pelos ligantes; eles servem, então, como grandes vértices que podem ser unidos por espaçadores orgânicos rígidos para produzir redes estendidas de alta estabilidade estrutural. Estes materiais têm alta capacidade de adsorção, áreas superficiais específicas e volumes de poros¹⁶ (ver Figura 9).

Figura 9 - Exemplos de MOFs: Esquerda: O MOF-5 baseado no do grupo de Yaghi, onde cada $[Zn_4O]$ unidade é coordenado por seis benzeno-1,4-dicarboxilato. Direita: HKUST-1 é formado por unidades de dímeros de cobre (II) (*paddlewheel*) ligados pelos ligantes benzeno-1,3,5-tricarboxilatos. Os átomos de hidrogênio não são mostrados. Cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza: C.



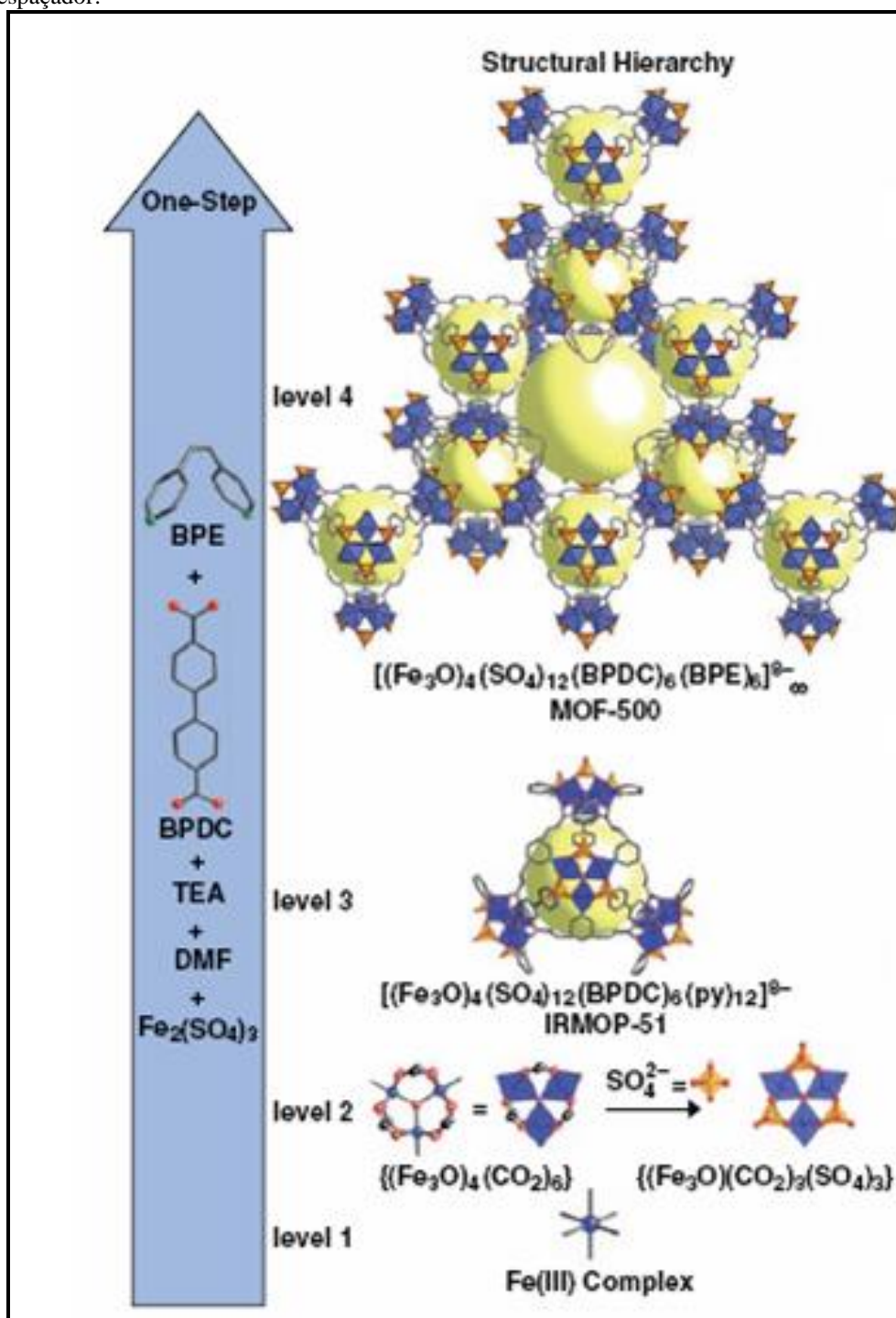
Fonte: Batten et al.¹²

A porosidade das MOFs é muito mais elevada do que as zeólitas¹⁶. Em contraste com outros materiais nano-estruturados, muitas MOFs exibem uma flexibilidade notável ao responder à presença do hospede e/ou de estímulos externos⁴. Naturalmente, a estabilidade estrutural desse tipo de material é uma preocupação constante, sendo que técnicas de caracterização muitas vezes são utilizadas tanto após a síntese quanto após o aquecimento e/ou vácuo, para comprovar a manutenção das propriedades da MOF após a remoção de moléculas hospede, por exemplo⁹. As MOFs preenchem uma lacuna entre catalisadores organometálicos superficiais não porosos, zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos, com poros que podem variar de microporos a mesoporos⁴. A porosidade da MOF pode ser comprovada por técnicas de adsorção, sendo a adsorção de N_2 a 77 K, tanto pelo método volumétrico quanto gravimétrico, a mais indicada⁴.

A partir de *building blocks* tem também sido utilizada para a criação de *metal-organic polyhedra* discretos (*MOPs*). Essa classe de compostos consiste de metalomoléculas discretas, de estrutura fechada, denominado MOFs de terceira geração, esses blocos de construção maiores e de alta simetria são usados para a construção dessa classe de materiais porosos²². A síntese da MOF-500 (ver Figura 10) ilustra como uma reação "one-pot" pode se obter um

sólido com quatro diferentes níveis de complexidade cristalino (definido por elementos estruturais de tamanho crescente, com composições distintas, estruturas e poros)²².

Figura 10 - Representação conceitual de síntese e hierárquica estrutura de MOF-500. MOF-500 é construído a partir de quatro níveis distintos de hierarquia estrutural. A progressão de um nível para os próximos ocorre com a adição de um espaçador.

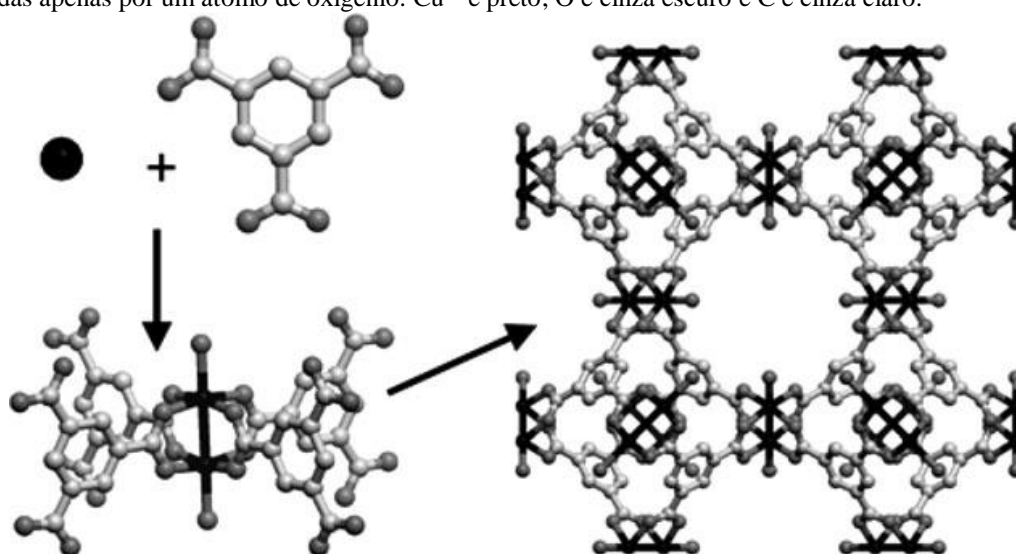


Fonte: Sudik et al.²²

1.4 Metal-Organic Framework HKUST-1

Trata-se de uma MOF de cobre, relatada pela primeira vez em 1999 por Chui et al.²³, e recebeu o símbolo **HKUST-1** por ser a primeira MOF sintetizada na *Hong Kong University of Science and Technology*. Como pode ser observado na Figura 11, o material é constituído por íons de cobre (II) que formam SBUs quadradas ($\text{Cu}_2(\text{COO})_4$) do tipo *paddlewheel*, onde cada íon metálico é coordenado a quatro oxigênios, provenientes do ligante benzeno-1,3,5-tricarboxilato (H_3BTC , ácido trimésico) e moléculas de água nos sítios axiais²⁴.

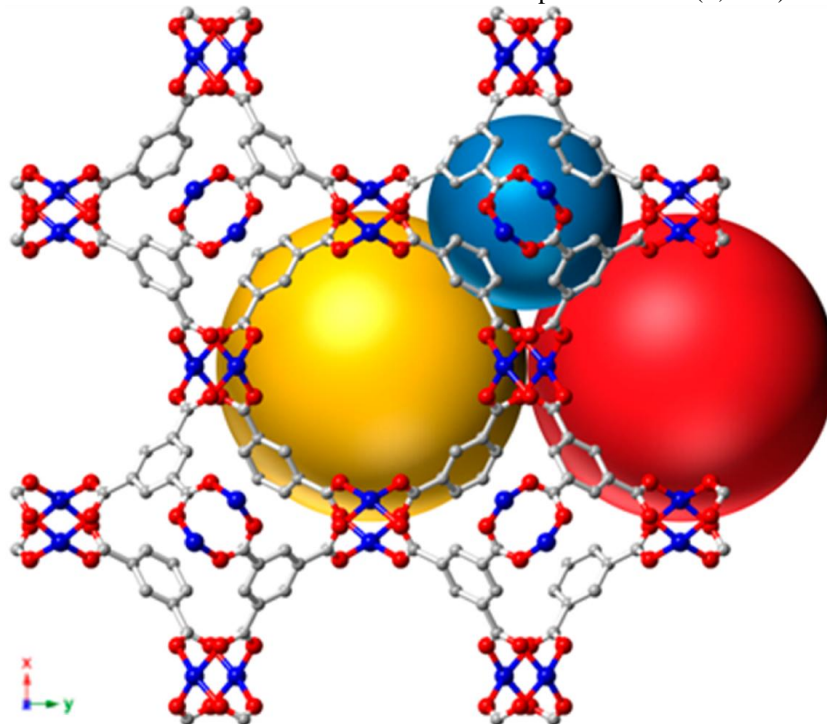
Figura 11 - Representação esquemática dos blocos de construção da **HKUST-1**. Dois íons Cu^{2+} e quatro ligantes benzeno-1,3,5-tricarboxilato são ligados para dar origem à estrutura 3D final. A imagem mostra a coordenação típica dos sítios de cobre na SBU do tipo *paddlewheel*. Moléculas de água ligadas diretamente a Cu^{2+} são representadas apenas por um átomo de oxigénio. Cu^{2+} é preto; O é cinza escuro e C é cinza claro.



Fonte: Bordiga et al.²⁴

Essa MOF possui propriedades físicas e químicas típicas de um polímero de coordenação de estrutura aberta altamente poroso, com cristais de morfologia octaédrica (ver Figura 56 da p. 81)²⁴. Na Figura 12, pode ser observado que o material apresenta poros tridimensionais abertos (9 Å por 9 Å) com três tipos de gaiolas: tetraédrica (0,4 nm), cuboctaédrica média (1,0 nm) e o grande poro cuboctaédrico²⁵ (1,1 nm). Os poros contêm até 10 moléculas de água adicionais por fórmula unitária. O material tem um grau razoável de estabilidade térmica (~ 250 °C) e uma ótima capacidade para a funcionalização química das paredes do poro²⁴ (ver a seguir).

Figura 12 - Estrutura da **HKUST-1**. A esfera azul indica o tamanho do poro (0,4 nm) das gaiolas tetraédricas, enquanto as esferas amarela e vermelha mostram as dimensões dos poros maiores (1,1 nm).

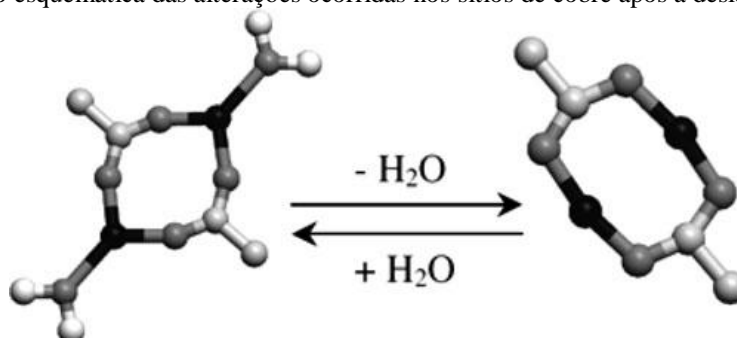


Fonte: Wu et al.²⁵

A presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons metálicos de cobre possibilita através do processo de ativação obter uma vacância no sítio de coordenação metálico de cobre que pode resultar em potenciais atividades catalisadoras²⁶.

Ao desidratar a primeira esfera de coordenação dos sítios de Cu^{2+} , há um encurtamento da distância Cu-Cu e a distorção das ligações Cu-O, como mostra a Figura 13. E com isso, há o surgimento de dois sítios de coordenação insaturados que estão voltados para a parte interna dos poros da estrutura²⁴.

Figura 13- Representação esquemática das alterações ocorridas nos sítios de cobre após a desidratação.



Fonte: Bordiga et al.²⁴

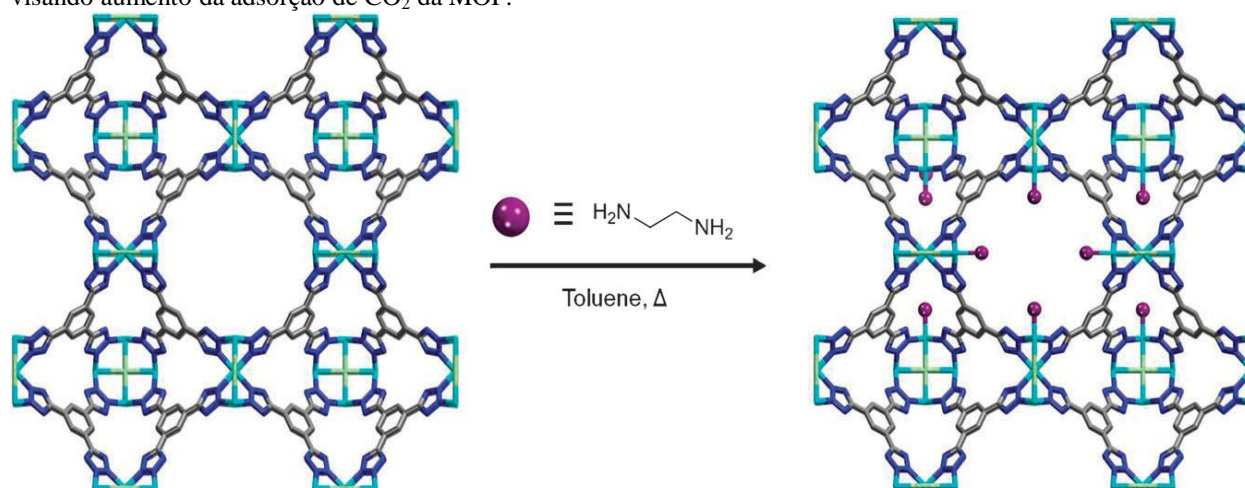
Assim, após um procedimento de ativação apropriado, as moléculas de água podem ser removidas dos sítios de coordenação de Cu^{2+} sem perda da cristalinidade e da porosidade²⁴. Esta propriedade é extremamente importante, uma vez que sítios de

coordenação insaturados (algumas vezes também chamados de *open metal sites*) estarão disponíveis para ligantes adicionais, tais como moléculas gasosas²⁴, ou processos de funcionalização do tipo PSM (*Pos-Synthetic Modification*)²⁷. Num sistema desidratado, o ambiente local promovido pelos tetracarboxilatos bimetálicos expostos são as espécies mais favorecidas que contribuem para as propriedades de sorção do material. De fato, embora a estrutura seja eletricamente neutra, existem cargas parciais positivas sobre os íons de cobre no cristal polimérico sendo compensadas por cargas parciais negativas localizadas nas unidades carboxilato²⁴. Estas propriedades de adsorção da **HKUST-1** são dadas não só por interações inespecíficas do tipo van der Waals, que no entanto desempenham um papel relevante em pressões de gases elevadas, mas também específicas devido à espécie Cu^{2+} . Sítios insaturados de Cu^{2+} , ligados a carga parcialmente negativa dos grupos carboxilatos, constituem uma espécie de par iônico na superfície, onde tanto a parte catiônica quanto a parte aniônica desempenham um papel na adsorção de moléculas²⁴.

A presença combinada desses sítios voltados para a parte interna dos poros e uma topologia caracterizada por uma sequência de estruturas cúbicas e tetraédricas parece ser o ponto-chave para as propriedades de adsorção muito promissoras frente a uma grande variedade de adsorventes. O interesse nesta área é amplo, variando de aplicações ambientais para a separação de gases, sensores (NO , CO_2 , CO) até armazenamento²⁴ de H_2 .

Dentro desse contexto, e visando uma melhor captação de CO_2 , o **HKUST-1** foi alvo neste trabalho de uma funcionalização PSM, de modo a promover a coordenação de uma amina bidentada nos sítios coordenativamente insaturados de cobre. A molécula escolhida foi a isoniazida, como será apresentado no decorrer da Tese. A Figura 14 mostra a imobilização de moléculas de etilendiamina nessa matriz porosa via PSM, realizada por Cohen et al²⁷.

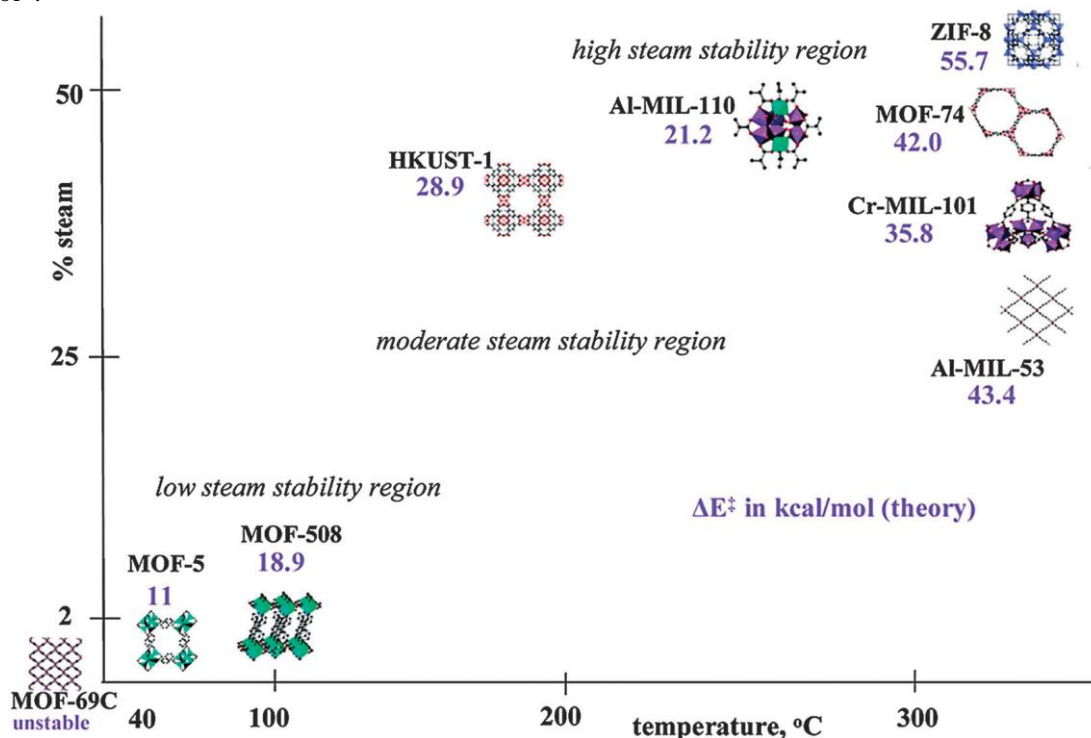
Figura 14 - Modificação via coordenação de etilendiamina em sítios metálicos insaturados da **HKUST-1** visando aumento da adsorção de CO_2 da MOF.



Fonte: Tanabe; Cohen.²⁷

A estabilidade das MOFs em água é uma preocupação constante, ao se pensar em aplicações como armazenamento de CO₂. Várias MOFs podem adsorver uma grande quantidade de água e nem todas as moléculas de água podem ser dessorvidas devido à quimisorção²⁸. A estabilidade hidrotérmica da **HKUST-1** está localizada praticamente no meio do “mapa de estabilidade do vapor”, como ilustra a Figura 15. Este método mecânico-quântico é usado para calcular as energias de ativação para as reações entre moléculas de água e ligações metal-óxido²⁹. Os resultados sugerem que a força da ligação entre o cluster metálico e o ligante em ponte (*linker*) é importante para determinar a estabilidade hidrotérmica das MOFs²⁹.

Figura 15 - Mapa de estabilidade do vapor para várias MOFs. A posição da estrutura para uma determinada MOF representa sua estabilidade estrutural máxima via medidas de difração de raios-X. A energia de ativação para a substituição do ligante por uma molécula de água foi determinada por modelagem molecular e está em kcal mol⁻¹.

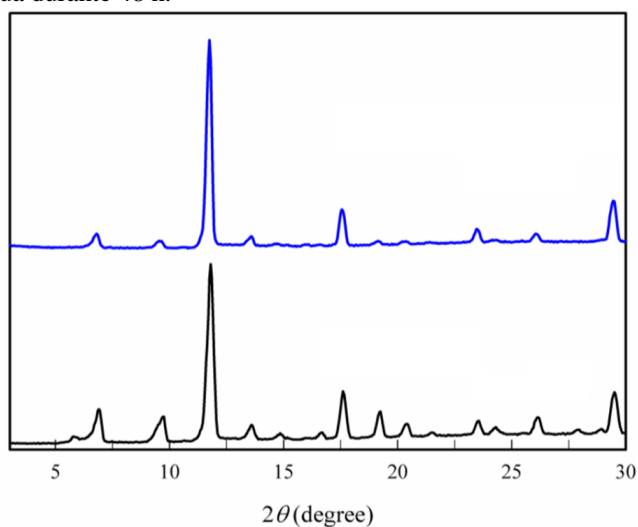


Fonte: Liu et al.²⁹

Além disso, **HKUST-1** também mostrou ser estável a uma atmosfera de O₂ a temperatura ambiente, embora a sua cristalinidade tenha sido reduzida em ambientes úmidos. A capacidade de adsorção de CO₂ foi progressivamente reduzida após exposição cíclica ao vapor de água com umidade relativa de 30%²⁹. O **HKUST-1** pode ser propenso a perder sua capacidade de adsorver dióxido de carbono após repetidas medidas de isotermas da mistura²⁸ H₂O/CO₂.

Choi et al.²⁸ revelaram que, por sua posição no mapa de estabilidade (ver Figura 15), a **HKUST-1** é uma boa candidata para utilização em hidrólise ajustada; se uma MOF é muito instável ou muito estável em água, sua velocidade de hidrólise passa ser muito difícil de ser controlada. De fato, em um teste preliminar, o material pode ser estável em água pura pelo menos durante dois dias²⁸. Como mostra a Figura 16, o padrão de difração de raios-X da amostra armazenada em água durante 48 h permaneceu quase o mesmo²⁸.

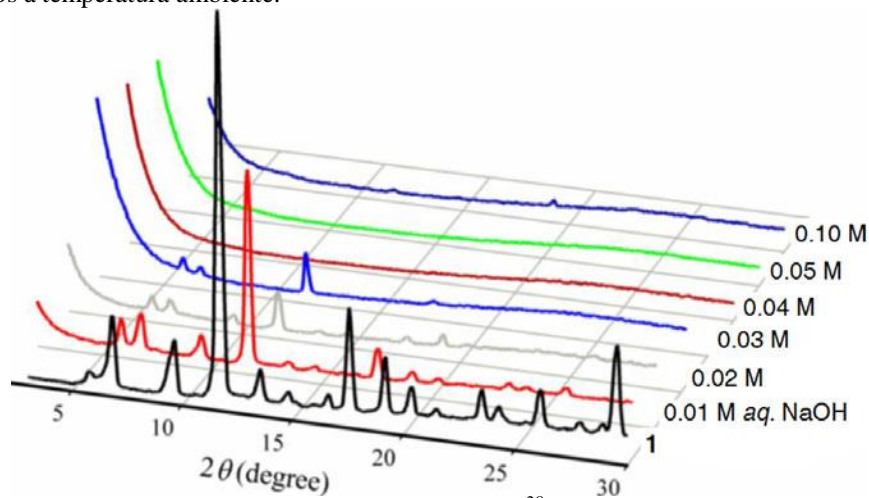
Figura 16- Padrões de difração de raios X em pó: (preto) **HKUST-1** recém-preparado; e (azul) cristais de **HKUST-1** embebidos em água durante 48 h.



Fonte: Choi et al.²⁸

Assim, para acelerar as reações de hidrólise, as soluções aquosas de NaOH foram utilizadas em vez de água pura. **HKUST-1** recém-preparado (100 mg) foi imerso em soluções de NaOH (17,5 mL) com diferentes concentrações, 30 min à temperatura ambiente. Após coletar as amostras, lavou-se com EtOH e secou-se ao ar, sendo a sua cristalinidade examinada utilizando difração de raios-X²⁸. Em contraste com o caso da água pura, as intensidades dos picos observados nos difratogramas das amostras diminuíram com o aumento da concentração de NaOH. Em particular, as amostras imersas em soluções mais concentradas da base não produziram picos de difração intensos, sugerindo que **HKUST-1** tornou-se amorfo nessas condições²⁸ (ver Figura 17).

Figura 17 - Padrões de DRX de pó para **HKUST-1** (1) e as amostras imersas em soluções aquosas de NaOH durante 30 minutos à temperatura ambiente.

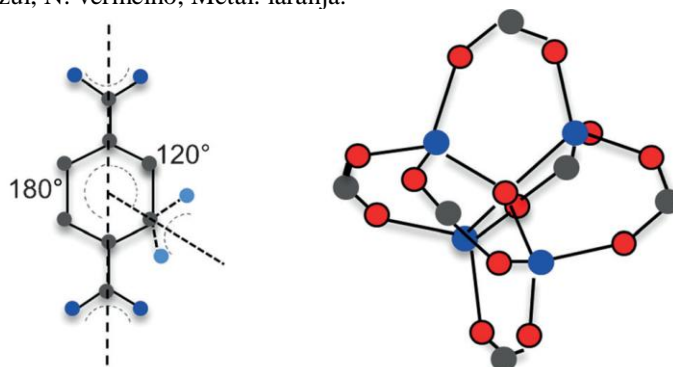


Fonte: Choi et al.²⁸

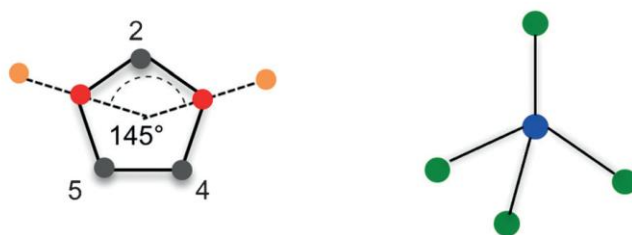
1.5 Zeolitic imidazolate framework ZIF-8

A importância industrial das zeólitas fez com que as sínteses das MOFs com topologias zeolíticas fossem um objetivo desafiador. A maioria das estruturas das MOFs inicialmente preparadas continham o ligante linear benzenodicarboxilato (BDC) ou o angulares, benzenotricarboxilato (BTC) (ligações com ângulos de 120°). Ao mudar os ligantes orgânicos para o anel de 5 membros como imidazol, alterou-se o ângulo de ligação acessível³⁰ como mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Coordenação metal-ligante para (a) ligante carboxilato onde o ângulo M-BDC-M é de cerca de 120° resultando em uma SBU octaédrica; (b) ligante imidazolato onde o ângulo M-Im-M é 145° resultando numa SBU tetraédrica. C: cinza, O: azul, N: vermelho, Metal: laranja.



(a) Bonding Angle and SBU for Carboxylate linkers

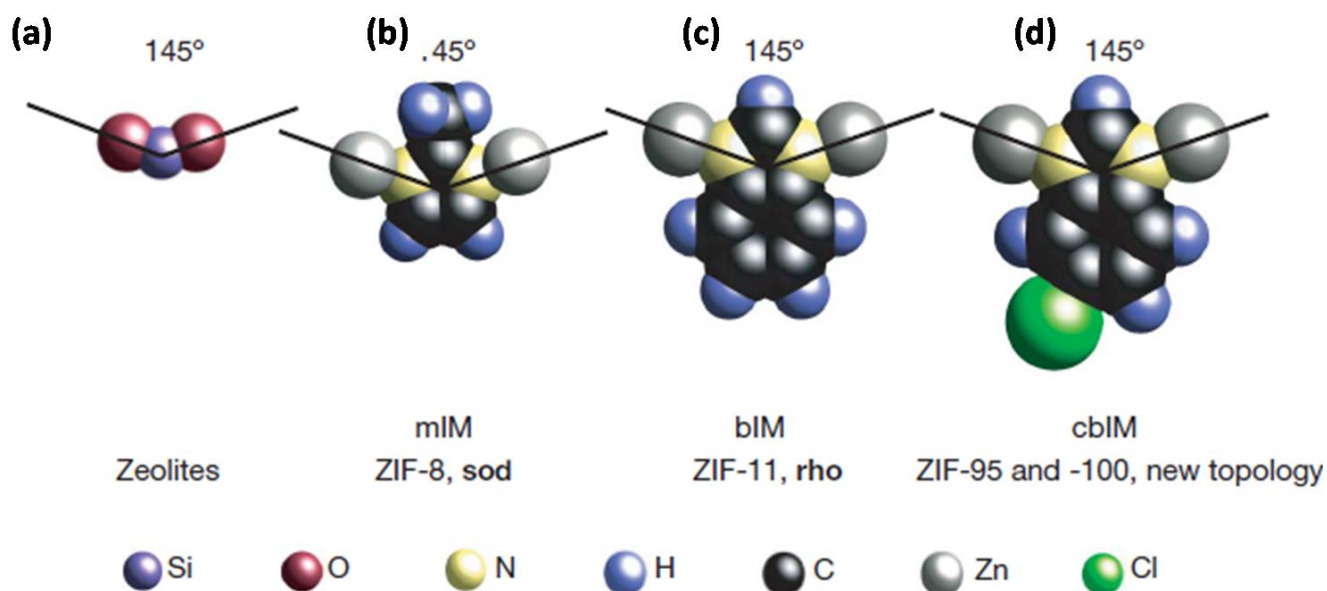


(b) Bonding Angle and SBU for Imidazolate linkers

Fonte: Pimentel et al.³⁰

O estudo destes materiais baseados em imidazolato ganhou significância quando o grupo de Chen³¹ em 2003 observou que o ângulo de ligações do ligante imidazolato ao se coordenar ao centro metálico era de 145°. Este ângulo é semelhante aos ângulos de ligação encontrados entre ligações Si-O-Si em zeólitas³⁰. Além disso, o material era poroso após a troca e/ou evacuação de solventes³⁰. A unidade de construção de imidazolato permitiu então que várias outras topologias de zeólitas fossem sintetizadas com base na similaridade entre os ângulos de ligação³⁰. A partir de então, esses materiais foram chamados de *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs), constituindo-se em uma subfamília das MOFs³¹. Estes materiais levaram à distinção com relação as MOFs existentes com descoberta da incrível estabilidade térmica e química das ZIFs, merecendo uma convenção de nomenclatura distinta de outras MOFs³⁰. Mais de 150 estruturas do tipo ZIFs foram sintetizadas, incorporando diferentes tipos de grupos funcionais e possibilitando uma variedade diversificada de topologias e funcionalidades químicas dentro de suas estruturas³⁰. A Figura 19 mostra as estruturas das ZIFs tridimensionalmente construídas a partir de íons metálicos tetraédricos (por exemplo, Zn, Co) conectados em ponte por grupos imidazolato (IM)³⁰. Como já mencionado, é importante observar a similaridade entre o ângulo M-IM-M e o ângulo Si-O-Si (145°) das zeólitas.

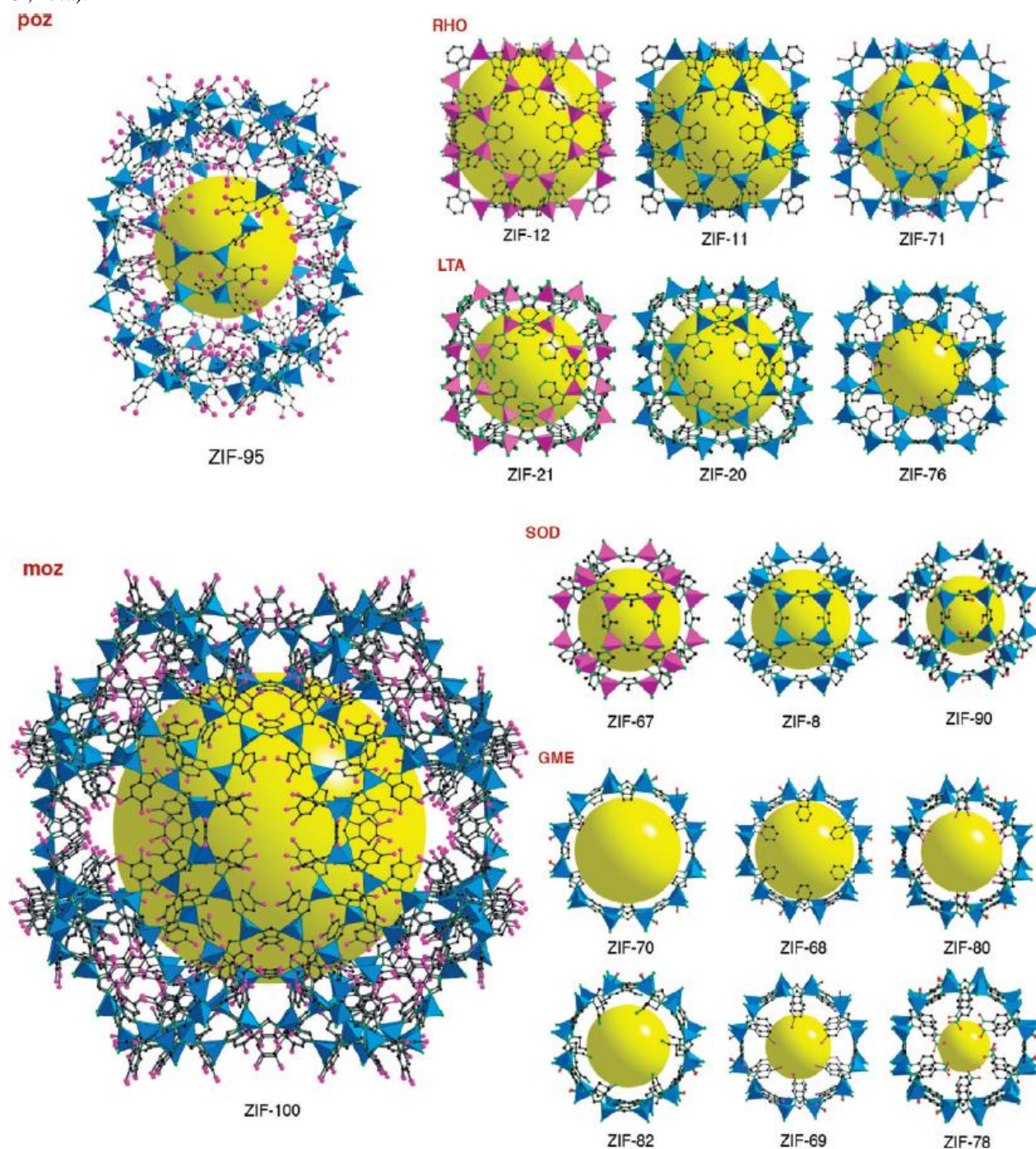
Figura 19 - (a) Si₂O em zeólitas. (b) Zn₂(2-metilimidazolato), mIM, em **ZIF-8 (sod)**. (c) Zn₂(Benzimidazolato), bIM, em **ZIF-11 (rho)**. (d), Zn₂(5-clorobenzimidazolato), CbIM, em **ZIF-95** e **ZIF-100** (topologias previamente desconhecidas).



Fonte: Wang et al.³²

Em virtude da flexibilidade com a qual diferentes metais e ligantes podem ser variados, uma grande variedade de ZIFs, com topologias tetraédricas do tipo das zeólitas, tem sido preparadas. Combinando sais metálicos com ligantes imidazólicos (ImH) em solução, foi feito um grande número de ZIFs cristalinos; alguns destes possuem topologias encontradas em zeólitas³³ (ver Figura 20).

Figura 20 - Estruturas cristalinas de ZIFs agrupadas de acordo com sua topologia (símbolo de três letras). A gaiola maior em cada ZIF é mostrada com ZnN_4 em poliedros azul e CoN_4 em poliedros rosa. A esfera amarela indica o poro na estrutura. Os átomos de H são omitidos por razões de clareza (C, preto, N, verde, O, vermelho, Cl, rosa).

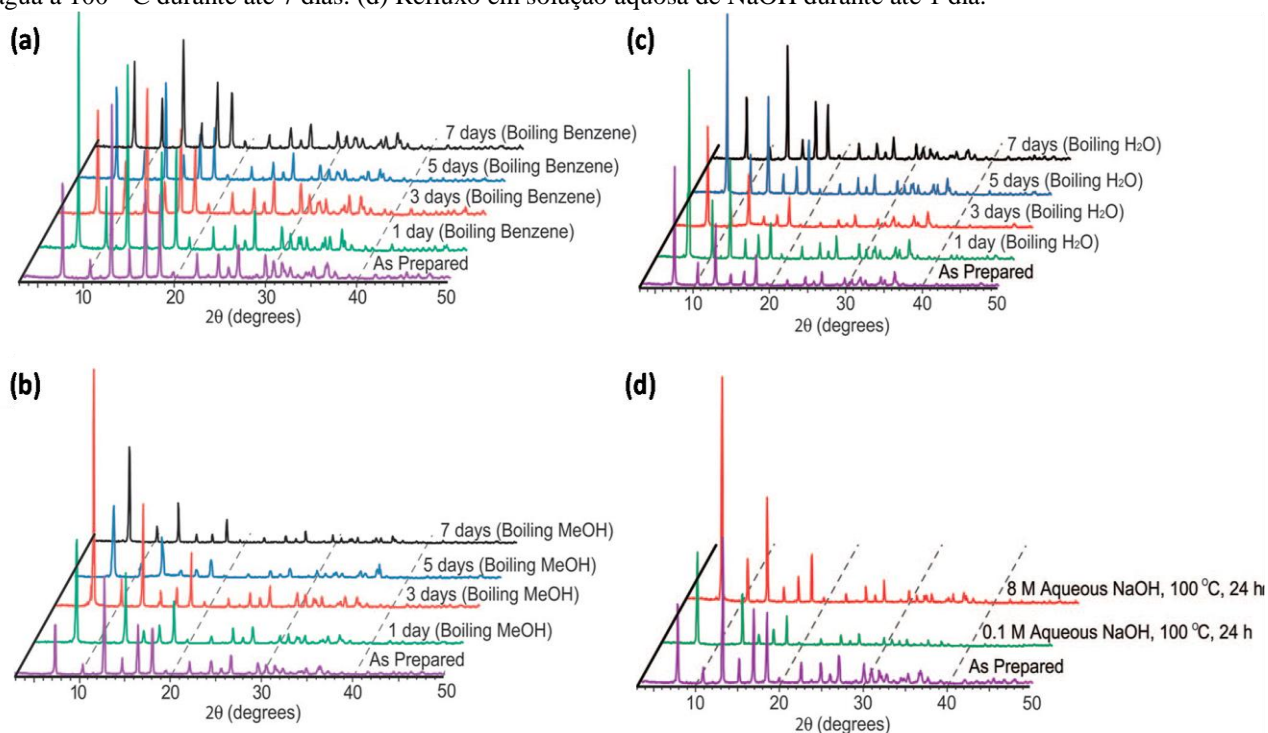


Fonte: Phan et al.³³

A estrutura de muitas MOFs pode levar à hidrólise da rede, destruindo irreversivelmente a estrutura mesmo quando expostas a quantidades mínimas de umidade. Dentro do “mapa de estabilidade do vapor” das MOFs, as estruturas das ZIFs são consideradas de estabilidade alta²⁹ (ver Figura 15); isso é significativo porque em geral, a estabilidade de um material em água é uma propriedade fundamental, uma vez que esse solvente está geralmente presente, mesmo que em pequenas quantidades em qualquer amostra³⁴. **ZIF-8** é um dos compostos mais estudados e ao contrário de outras MOFs, o material possui excepcional estabilidade térmica e quando em refluxo na presença de solventes orgânicos, água e soluções aquosas alcalinas³⁴.

A estabilidade química da **ZIF-8** foi relatada por Park et al.³⁴ nas temperatura de ebulição de solventes como benzeno, metanol, água, e hidróxido de sódio aquoso³³ (ver Figura 21). As amostras do material foram imersas no solvente desejado durante 1 a 7 dias à temperatura ambiente, 50 ° C, e à temperatura de ponto de ebulição de cada meio³⁴. Durante este processo, as amostras foram observadas pelos padrões de raios-X coletados e mantiveram a sua cristalinidade total e eram claramente impermeáveis aos solventes orgânicos durante 7 dias³⁴. A estrutura cristalina também foi mantida em água a 50 ° C durante esse mesmo período³⁴. A **ZIF-8** foi assim monitorada e mostrada inalterada por até 24 horas em 0,1 e 8 mol/L de hidróxido de sódio aquoso³⁴ a 100 °C.

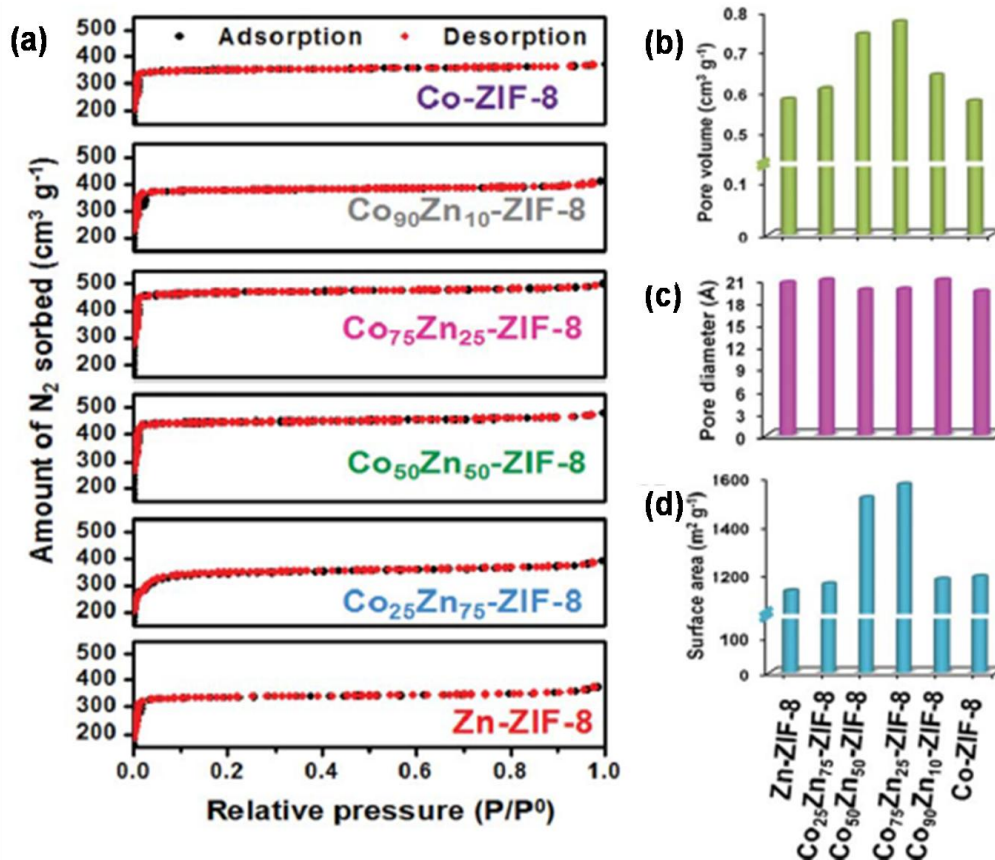
Figura 21 - Os padrões de raios-X para amostras de **ZIF-8** medidos durante os testes de estabilidade. (a) Refluxo em benzeno a 80 ° C durante até 7 dias. (b) Refluxo em metanol a 65 ° C por até 7 dias. (c) Refluxo em água a 100 ° C durante até 7 dias. (d) Refluxo em solução aquosa de NaOH durante até 1 dia.



Fonte: Park et al.³⁴

A elevada estabilidade da **ZIF-8** tem atraído grande interesse devido a gama de aplicações às quais pode ser submetida³³. Este material exibe uma elevada área superficial (ver Figura 22), estabilidade térmica até 420 °C e abertura dos poros relativamente estreita (cerca de 3,4 Å). No entanto, quando na presença de moléculas hóspedes, a estrutura do material se flexibiliza com a reorientação dos ligantes imidazolatos.

Figura 22 - (a) Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, (b) volume de poro, (c) diâmetro de poro e (d) área superficial de diversas ZIFs.



Fonte: Kaur et al.³⁵

1.6 Modificação do tamanho de partícula das MOFs por rápida nucleação e crescimento e/ou pelo uso de moduladores de coordenação

1.6.1 Rápida nucleação e crescimento

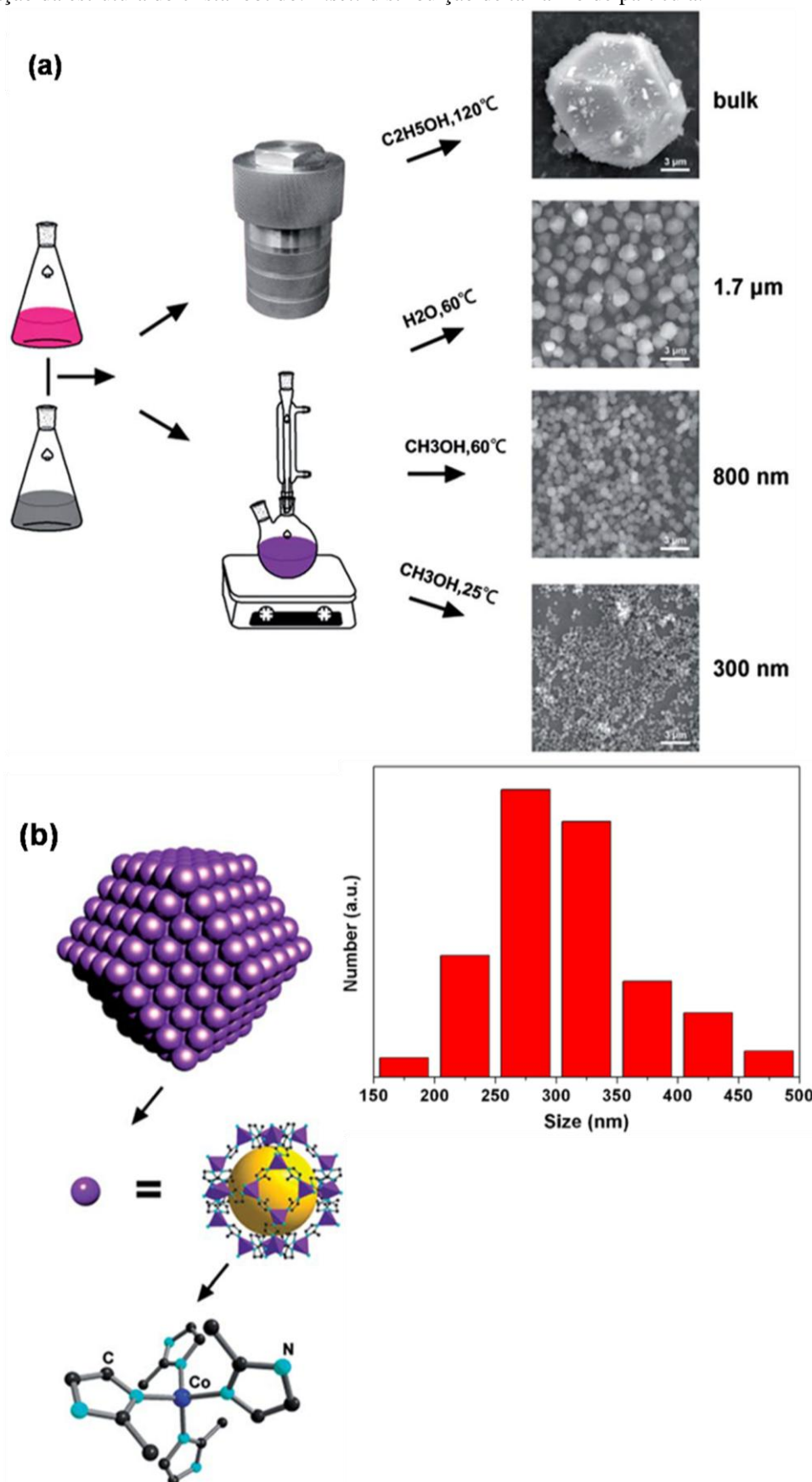
Atualmente, a síntese de novas MOFs é guiada pela escolha de cátions metálicos e ligantes orgânicos com preferências de coordenação conhecidas que se reúnem com algum grau de previsibilidade em uma determinada estrutura tridimensional, que pode permitir a posterior modificação por métodos pós-sintéticos³⁶. Uma limitação deste tipo de concepção de síntese da MOF é definida pela compreensão limitada dos mecanismos moleculares de nucleação e cristalização dessa classe de materiais porosos³⁶. O conhecimento detalhado dos fundamentos físico-químicos de nucleação e crescimento de MOFs também poderia permitir

um melhor controle sobre o tamanho e forma do cristal, uma questão que é de particular relevância no campo emergente de escala nanométrica para MOFs³⁶. No entanto, existem ainda poucos estudos teórico/experimentais sobre os mecanismos de cristalização de MOFs³⁶.

Na preparação de nanopartículas de tamanho controlado, moduladores tais como polímeros ou surfactantes são usados, e isto é também aplicável na síntese das MOFs³⁶. No entanto, para determinadas aplicações, a remoção completa destes moduladores é essencial, mas difícil de alcançar³⁶. Sendo assim, outros métodos, como microondas e ultra-som também podem ser usados para produzir MOFs em escala nanométrica; entretanto, o processo ainda é complicado e requer um consumo de energia considerável³⁶.

Outra possibilidade foi desenvolvida por um grupo de pesquisadores que obtiveram cristais monodispersos das MOFs com tamanhos em escala nanométrica, simplesmente alterando o solvente e a temperatura de reação. Desse modo, obtiveram partículas do **ZIF-67** com diferentes tamanhos³⁶, conforme mostra a Figura 23.

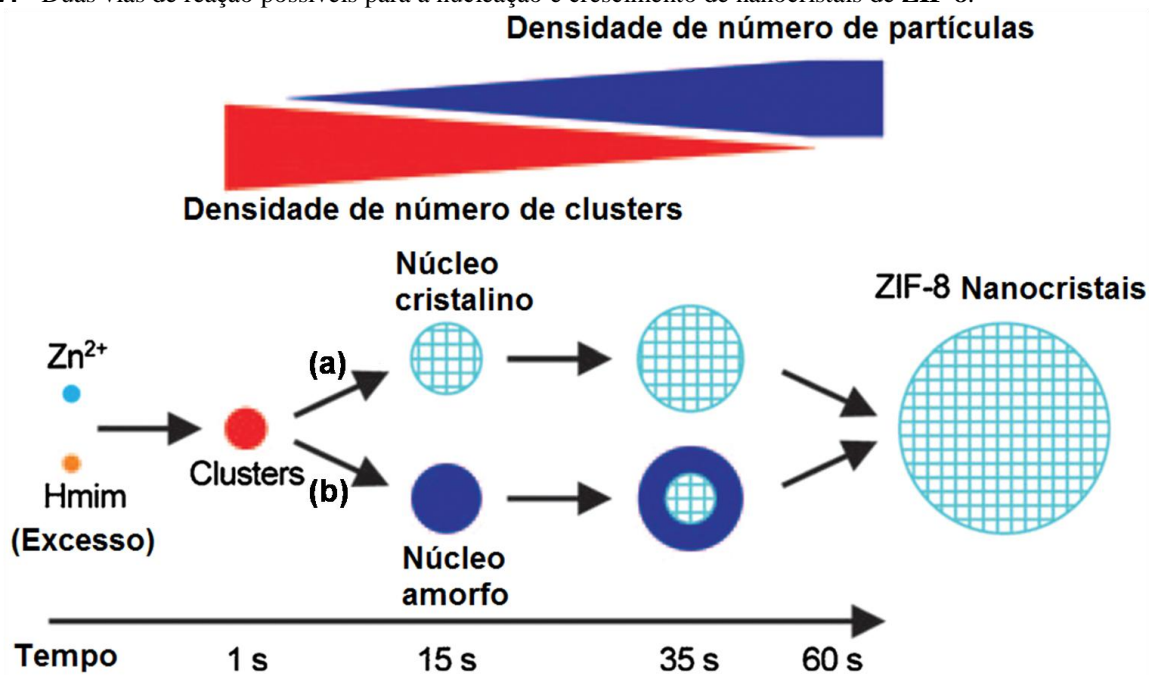
Figura 23 - Síntese da ZIF-67 com diferentes tamanhos. (a) Esquema mostrando os procedimentos sintéticos; (b) informação da estrutura do cristal obtido. *Inset*: distribuição de tamanho de partícula.



Fonte: Wei Xia, Jinghan Zhu, Wenhan Guo, Li An.³⁶

Nanocristais de MOFs também foram obtidos utilizando-se um excesso do ligante em ponte 2-imidazol (HMIM) em relação ao sal de zinco, originalmente usado para aumentar a taxa de nucleação³⁷. No entanto, estudos revelaram que a formação da partícula ocorreu por um processo de nucleação comparativamente lento, ocorrendo junto como crescimento rápido da partícula, numa escala tempo tão curta (poucos segundos) que não foi possível monitorar detalhes dos eventos da cristalização. Esse excesso de ligante é importante, contrariamente aos protocolos relatados para produzir microcristais grandes, que usam o sal de zinco e o *linker* Hmim em uma razão molar³⁷ igual a 1: 2, por exemplo. Porém, quando se utilizou $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Hmin e metanol numa razão molar de aproximadamente 1: 8: 700 obteve-se bons resultados³⁸ formando nanocristais, cujo mecanismo de nucleação e crescimento está esquematizado na Figura 24.

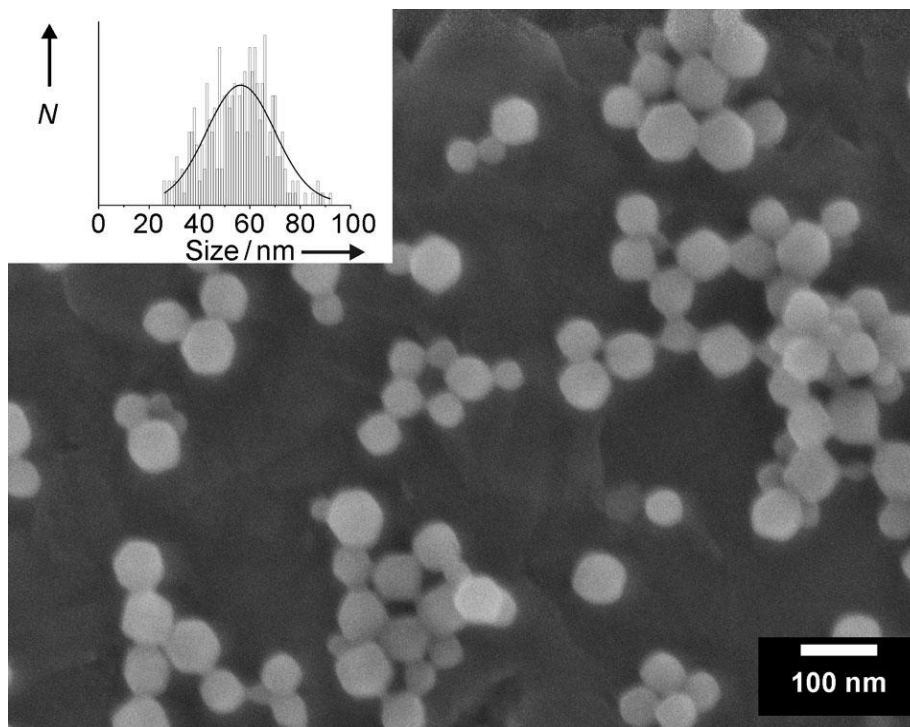
Figura 24 - Duas vias de reação possíveis para a nucleação e crescimento de nanocristais de **ZIF-8**.



Fonte: Cravillon et al.³⁹

O protótipo **ZIF-8** foi sintetizado rapidamente à temperatura ambiente, fornecendo nanocristais com tamanhos³⁹ que podem variar de aproximadamente 20 a 100 nm, com uma forma dodecaédrica rômica (ver Figura 25).

Figura 25 - Imagem MEV fornecendo uma visão geral dos nanocristais de ZIF-8. Inset: distribuição do tamanho dos nanocristais.



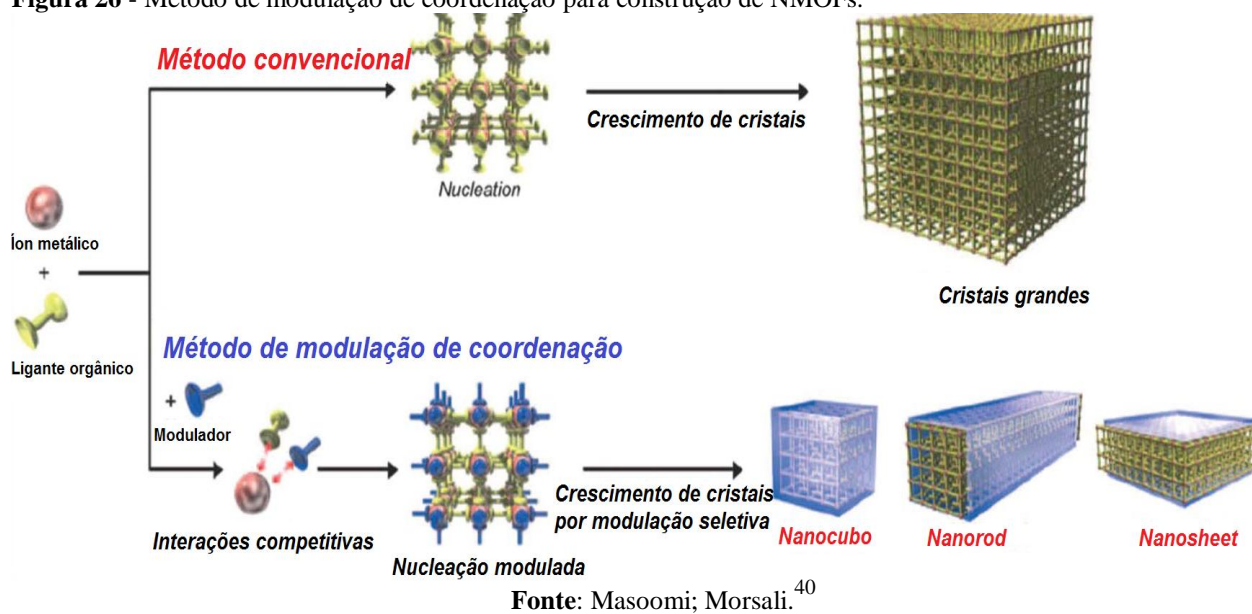
Fonte: Cravillon et al.³⁸

1.6.2 Modulação de coordenação

O método de modulação de coordenação, é um método bem estabelecido para a fabricação de nanopartículas metálicas ou semicondutoras, e foi adaptado para a fabricação de MOFs nanométricos (NMOFs)⁴⁰. Este método é muito eficiente para controlar o tamanho e a forma dos cristais e utiliza uma estratégia de modular o equilíbrio de coordenação pela adição de agentes contendo a mesma funcionalidade química que os ligantes espaçadores polidentados⁴⁰. Esses agentes podem ser um ligante monodentado auxiliar que atua em competição com o ligante multidentado pelos sítios metálicos⁴⁰.

A Figura 26 esquematiza uma comparação entre o método convencional e o método de modulação de coordenação para a obtenção de cristais de MOFs de tamanhos – e até formas - diferenciados.

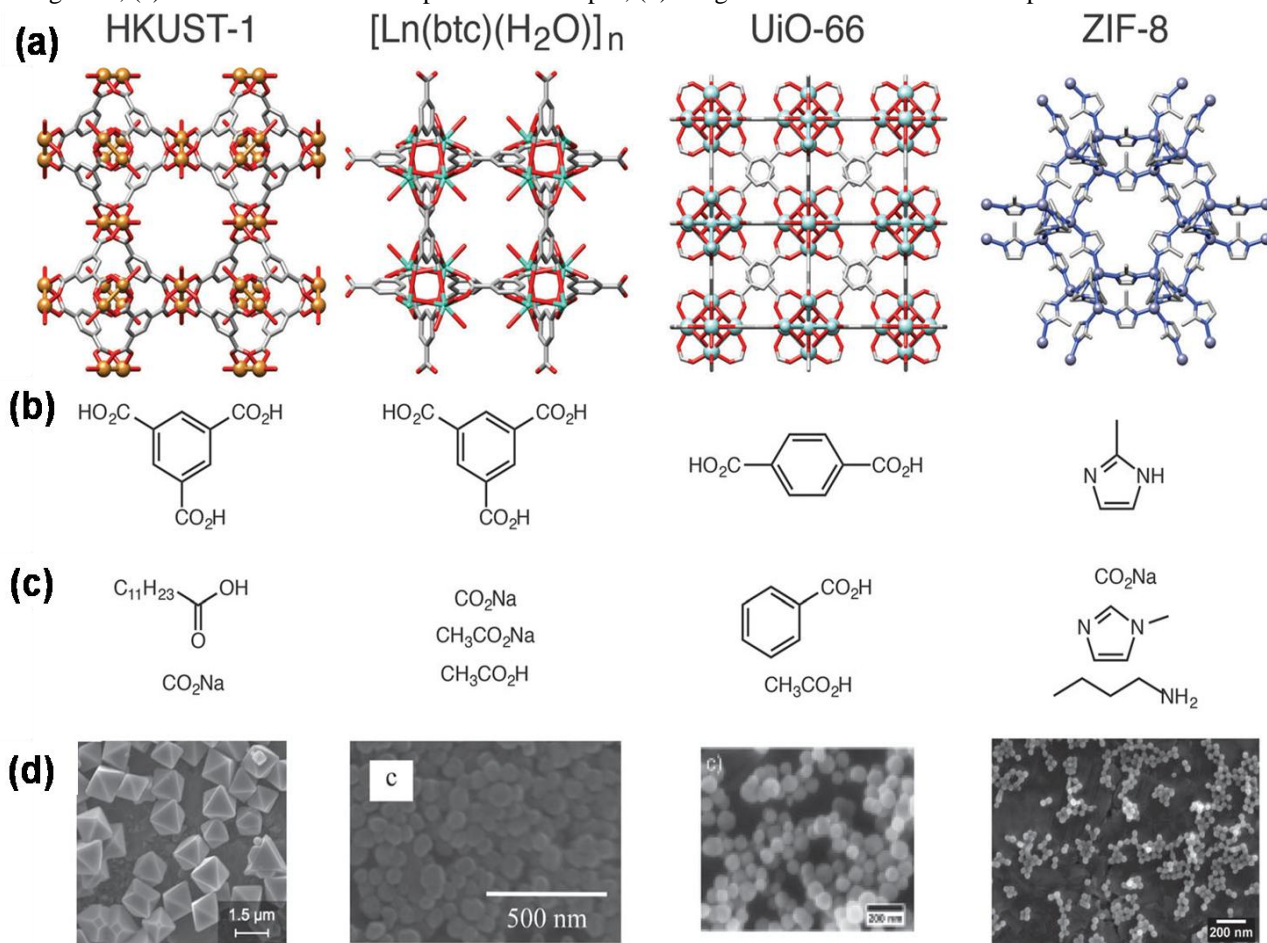
Figura 26 - Método de modulação de coordenação para construção de NMOFs.



Moduladores de coordenação podem também ser usados para a construção de ZIFs. A **ZIF-8**, por exemplo, pode ser preparada em escala nanométrica empregando um excesso do ligante bidentado HMIM e vários ligantes monodentados auxiliares simples, com diferentes funcionalidades químicas (carboxilato, N-heterociclo, alquilamina, etc.)⁴⁰. A funcionalidade dos ligantes monodentados pode ser atribuída ao efeito de modulação do modulador na formação do complexo e desprotonação durante a nucleação e crescimento do cristal⁴⁰.

A Figura 27 mostra exemplos de MOFs que foram sintetizadas utilizando o método de modulação de coordenação.

Figura 27 - Método de modulação de coordenação: (a) Estruturas cristalinas das MOFs; (b) fórmulas estruturais dos ligantes; (c) moduladores utilizados para cada exemplo; (d) imagens MEV das micro- e nanopartículas.



Fonte: Mcguire; Forgan.⁴¹

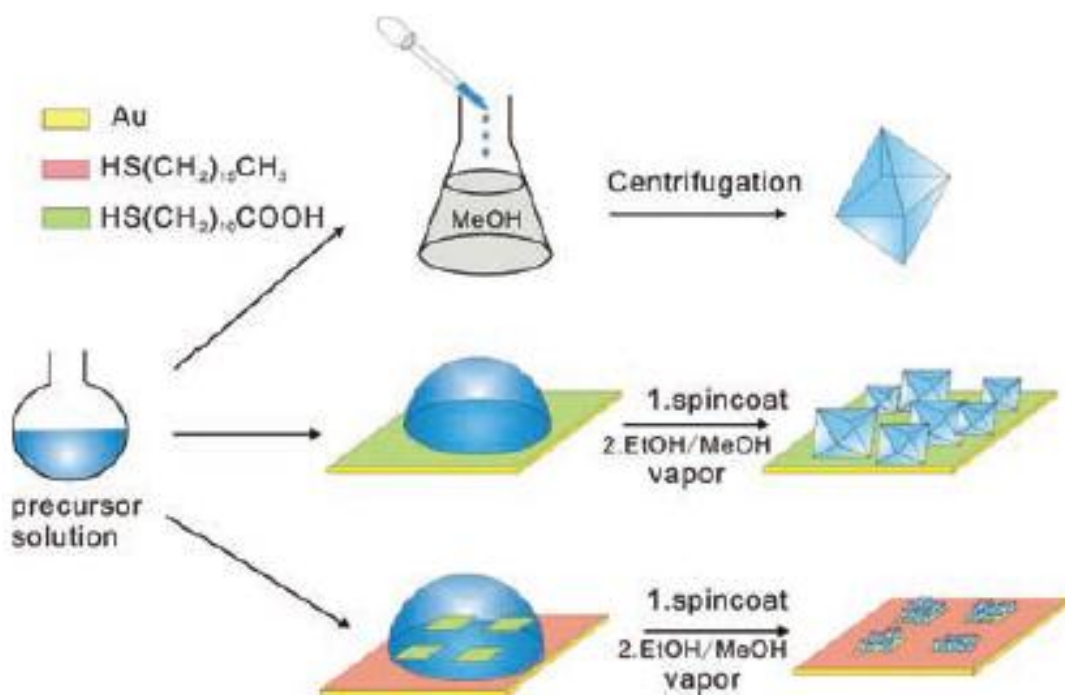
1.7 Formação de filmes finos de *Metal-Organic Frameworks*

Metal-Organic Frameworks (MOFs) possuem um elevado grau de cristalinidade, estabilidade térmica alta, e uma área superficial muito alta⁴². Apesar destas vantagens, as MOFs são tipicamente formadas na forma de pó cristalino que limita o modo como a MOF pode ser usada¹. Vários substratos têm sido utilizados para a formação de filmes, incluindo sílica, alumina porosa, grafite, TiO₂ e superfícies orgânicas⁴²⁻⁴³. O crescimento de filmes finos desses materiais sobre substratos funcionais, portanto, pode levar a novos avanços em dispositivos e compósitos à base de MOFs⁴². Portanto, novas rotas de síntese combinando materiais, como substratos, e as propriedades intrínsecas de seus constituintes orgânicos e inorgânicos, podem apresentar novas propriedades e ampliar as aplicações⁴³. Em muitas aplicações potenciais destes materiais, filmes finos de elevada qualidade depositados sobre uma superfície de substrato específico com um controle preciso de espessura e adesão do tipo quimiossorção seriam necessários⁴³.

Assim, podemos considerar que para o crescimento de MOFs em substratos, há pelo menos dois desafios importantes: (i) a deposição ou crescimento de filmes finos sobre substratos, idealmente de forma densa, homogênea e orientada, e (ii) a preparação de nanocristais de MOF funcionalizados por superfície, forma e tamanho⁴⁴. Em busca desse controle do tamanho e da morfologia dos cristais de MOFs sobre a superfície ou poros dos substratos pode-se utilizar agentes estabilizantes, moduladores de coordenação ou técnicas específicas de síntese, tais como o aquecimento por microondas, síntese por ultrassom e síntese hidrotérmica⁴⁴.

Um dos métodos mais simples de crescimento de MOFs sobre superfícies é o de fabricação de filmes finos altamente orientados denominado *dip-coating*. Este método consiste em fabricação de filmes finos pela evaporação da solução precursora adicionada sobre o substrato⁴⁵ como mostra na Figura 28.

Figura 28 - Síntese de cristais de **HKUST-1** e fabricação de filmes finos altamente orientados via *spin coating*.



Fonte: Zhuang et al.⁴⁵

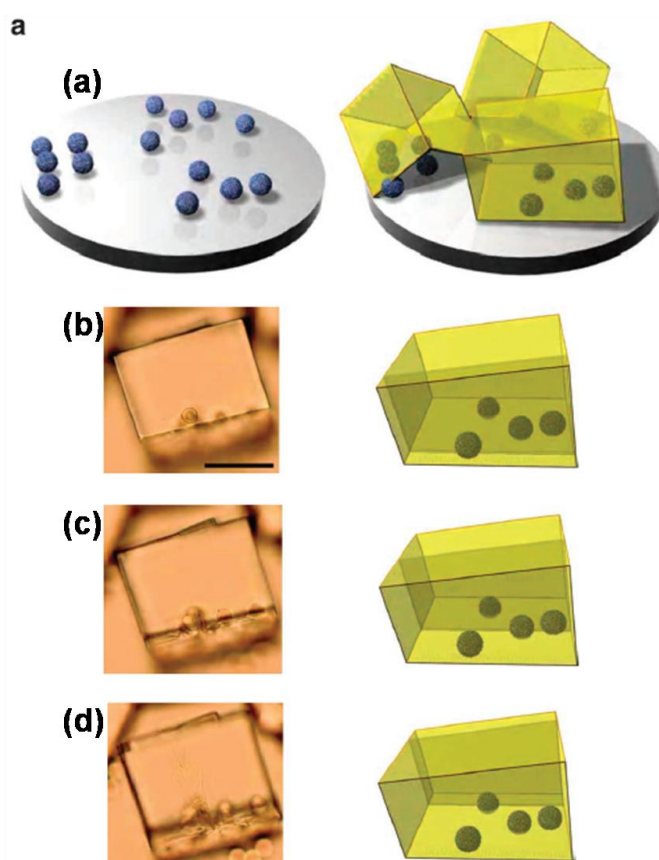
Nas camadas finas das soluções precursoras sobre lâminas de vidro, a nucleação e o crescimento são induzidos por exposição a vapores de metanol ou etanol, uma vez que a difusão dos vapores resulta em um processo suficientemente lento de cristalização⁴⁵.

Uma abordagem sintética alternativa consiste na modificação *in situ* de um substrato. Este método depende somente de uma única etapa e em geral, as sementes são primeiramente cristalizadas e ancoradas diretamente no substrato e na seqüência, o substrato é imerso no meio reacional contendo o sal metálico e o ligante para o crescimento da MOF⁴⁶. Os cristais

da MOF são cultivados a partir destas sementes e, gradualmente uma película contínua da MOF é formada⁴⁶. Este método apesar de simples tem algumas limitações que levam a um menor grau de controle sobre a nucleação inicial de sementes da MOF, que por vezes, resulta na formação de fissuras na membrana. Isso se deve ao controle da morfologia e espessura do filme formado sobre o substrato no qual os cristais da MOF obtidos por este método apresentam uma ligação mais fraca entre substrato e a MOF, limitando assim sua aplicação⁴⁶.

Um método semelhante consiste em usar sementes de nucleação, como micropartículas de α -hopeite (análoga ao mineral rosa do deserto, DRM) para o crescimento de filmes da **MOF-5**. As partículas do tipo DRM são depositadas diretamente sobre um substrato de alumina ou de silício, como mostra a Figura 29. A utilização de DRMs para nuclear MOFs não só promove a formação da MOF mais rapidamente em solução, mas também permite a formação da MOF com controle da morfologia e sobre qualquer superfície química⁴⁶.

Figura 29 - (a) Representação esquemática de DRMs utilizados para a nucleação da **MOF-5** sobre uma superfície de silício. Os DRM extraídos do meio de cultura são primeiro secos num substrato, que é subsequentemente imerso numa solução precursora de **MOF-5** baseada em dietilformamida (DEF); (b-d) imagens de microscópio óptico de um monocristal de **MOF-5** truncado crescido num leito de DRMs (barra de escala, 100 μ m).

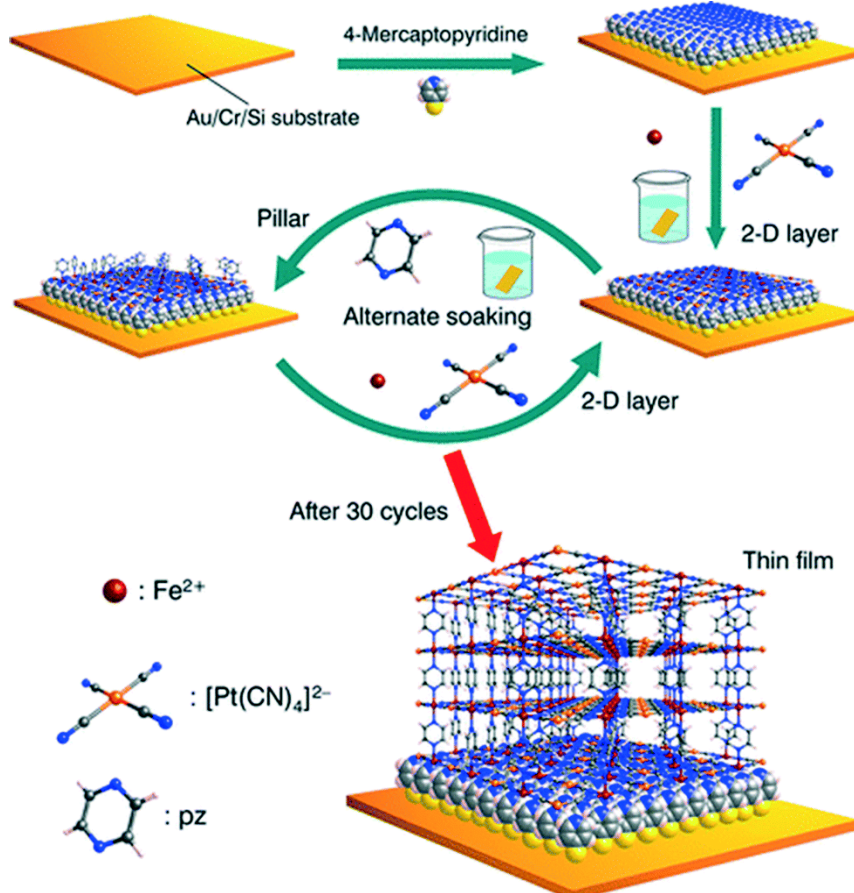


Fonte: Falcaro et al., 2011.⁴⁶

O método de crescimento secundário consiste na síntese e deposição de cristais de nucleação sobre o substrato, seguida do crescimento de um filme fino constituído por partículas da MOF⁴⁷. A parte mais importante deste método é a sementeura uniforme dos cristais de semente sobre o suporte para a posterior formação da membrana⁴⁷. Em comparação com o método de formação da membrana *in situ*, a nucleação e crescimento do cristal no método de crescimento secundário são duas etapas separadas, e portanto, taxas de nucleação e interações químicas com os substratos não são tão importantes⁴⁷. No entanto, o método de crescimento secundário apresenta alguns problemas como o fato de as membranas de MOFs serem altamente dependentes dos substratos, os quais determinam as taxas de nucleação e de crescimento⁴⁷.

Outra abordagem é a formação de filmes da MOF do tipo Hofmann $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (pz = pirazina) sobre substrato Au/Cr/Si utilizando o método *layer-by-layer* (LBL). O substrato foi inicialmente embebido em uma solução de 4-mercaptopiridina e alternadamente tratado com soluções⁴⁸ de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, e pz [12]. Em particular, a orientação do filme fino foi altamente controlada, em ambas as direções horizontal e vertical em relação ao substrato⁴⁸ como mostrado na Figura 30.

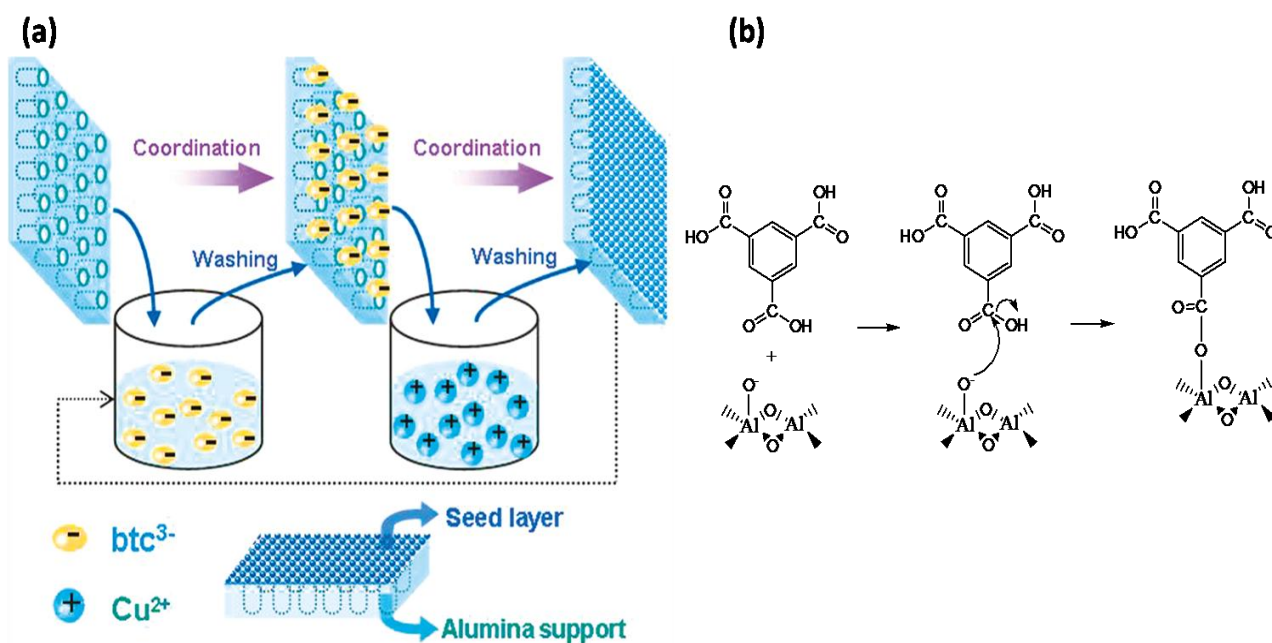
Figura 30 - Abordagem LBL para a produção de filmes finos de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ proposto por Otsubo et al.



Fonte: Otsubo et al., 2012.⁴⁸

Este método é o principal método utilizado para o crescimento de MOFs em substratos⁴⁷. Através desse método pode ser obtida a síntese das MOFs em diferentes substratos com superfícies funcionalizadas com diferentes grupos funcionais como COOH, OH e piridina; dessa forma, é possível alcançar o crescimento controlado e altamente orientado de um filme homogêneo⁴⁷. Outro exemplo consiste em mergulhar o substrato como Al_2O_3 em solução de etanol contendo o ligante H_3BTC ; assim, as moléculas de H_3BTC na superfície do substrato interagem por ligações covalentes com os grupos hidroxilas da alumina⁴⁹ como mostrado na Figura 38b. Em seguida, lava-se o suporte com etanol para remover o excesso de ligante. Posteriormente⁵⁰, este substrato é tratado com uma solução etanólica de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e novamente este substrato de alumina é lavado com etanol para remover o excesso de íons Cu^{2+} ; este processo é mostrado esquematicamente na Figura 31.

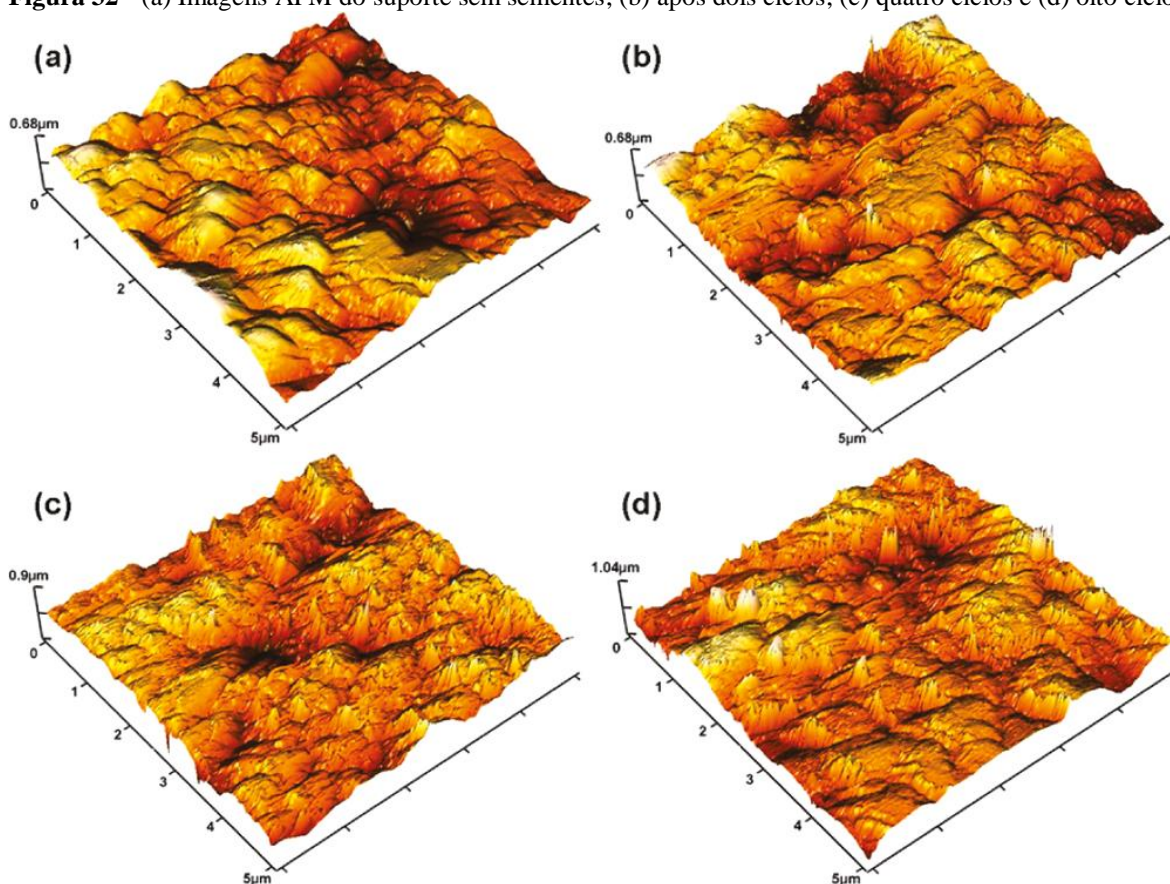
Figura 31 - (a) Diagrama esquemático da deposição layer-by-layer de ânions BTC^{3-} e íons Cu^{2+} sobre suporte de alumina; (b) coordenação do ligante carboxílico na superfície da alumina.



Fonte: Nan et al.⁵⁰

O número de camadas depositadas da MOF pode ser estudado usando Microscopia de Força Atômica (AFM). A Figura 32 ilustra a evolução morfológica (a - d) da superfície do substrato de Al_2O_3 semeado⁵⁰.

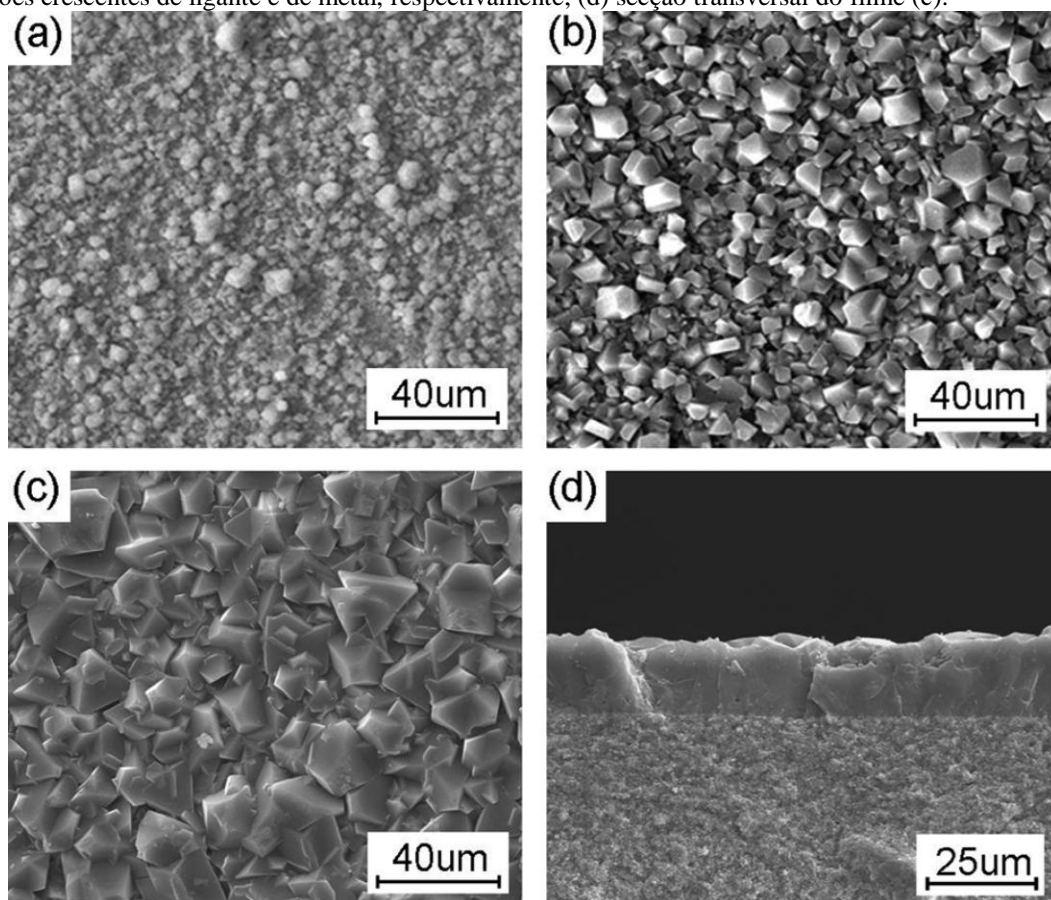
Figura 32 - (a) Imagens AFM do suporte sem sementes; (b) após dois ciclos; (c) quatro ciclos e (d) oito ciclos.



Fonte: Nan et al.⁵⁰

A partir desta técnica de semeadura que foi aplicada primeiramente para a produção de uma camada de semente uniforme da MOF **HKUST-1** sobre o suporte de alumina porosa, pode-se crescer outro filme de maior espessura através do método de crescimento secundário⁶⁰ Os suportes de alumina foram colocados então em uma solução com diferentes concentrações do ligante ácido benzeno-tricarboxílico (H_3BTC) e do sal metálico, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, e levados para tratamento hidrotérmico; assim o crescimento do filme, a partir das camadas de **HKUST-1** já presentes originalmente no suporte de alumina, foi investigado⁵⁰ por Microscopia Eletrônica de Varredura, como mostrado na Figura 33.

Figura 33 - Imagens MEV: (a-c) Superfície do substrato com camadas de HKUST-1 preparadas com concentrações crescentes de ligante e de metal, respectivamente; (d) secção transversal do filme (c).



Fonte: Nan et al.⁵⁰

1.8 *Metal-Organic Frameworks* com aplicações na captação, sequestro e utilização de CO₂

Após um grande crescimento econômico mundial, a procura global de recursos energéticos aumentou de forma contínua e dramática, dando origem a preocupações globais urgentes sobre a sustentabilidade das reservas de combustível e dos problemas ambientais, incluindo alterações climáticas, derretimento dos glaciares e aumento do nível do mar⁵¹. O desenvolvimento de tecnologias renováveis, seguras, limpas e sustentáveis de armazenamento e conversão de energia tornou-se um tópico de pesquisa de grande importância⁵¹. Esforços consideráveis têm sido dedicados à mitigação da forte dependência de combustíveis fósseis e à solução de problemas ambientais⁵¹. Nos Estados Unidos, um dos maiores emissores de poluentes mundiais, mais de 60% das emissões antropogênicas de CO₂ são atribuídas a fontes estacionárias, que incluem usinas de energia, produção de cimento, siderurgia, refinarias, petroquímicas, usinas de processamento de gás e instalações que consomem combustíveis fósseis. Essas fontes são geograficamente identificáveis com estimativas de emissão confiáveis nos Estados Unidos⁵². As emissões das fontes estacionárias podem ser reduzidas pela captura de CO₂ em massa e, em seguida, isolando-o da atmosfera por meio da utilização

e do armazenamento geológico (também conhecido como sequestro)⁵². Esse esquema de contenção de CO₂ a longo prazo é amplamente conhecido como captura, utilização e sequestro de CO₂ (CCUS)⁵² e é ilustrado na Figura 34.

Figura 34 - Esquema conceitual do CCUS.



Fonte: Hasan et al.⁵²

Em uma cadeia CCUS, o CO₂ é primeiramente capturado a partir da fonte de emissão e, em seguida, comprimido e transportado via *pipeline* (gasodutos) para um local onde é utilizado para benefícios econômicos, ou injetado para seqüestro⁵². O CCUS tem o potencial de reduzir em 20% as emissões de CO₂ relacionadas com a energia⁵². O CCUS é, de fato, um caminho lógico para uma energia mais limpa, reduzindo a captura de carbono de fontes convencionais, não convencionais e híbridas, incluindo carvão, petróleo, gás natural encanado, metano de hulha, aterro sanitário, biomassa, resíduos sólidos urbanos, gás de xisto e areias betuminosas⁵². Até meados de 2012, pelo menos 254 projetos CCUS estão em operação ou em estágios de planejamento e desenvolvimento no mundo todo⁵².

A possibilidade de utilização de CO₂ como material de partida para a síntese de produtos químicos oferece uma alternativa atraente para os compostos atualmente derivados do petróleo e os esforços para converter CO₂ em produtos químicos úteis inevitavelmente centram-se em catalisadores de metais de transição⁵³. Além disso, os esforços para aumentar o rendimento de hidrogênio em reações de deslocamento de gás de água também se concentram em interações de dióxido de carbono com catalisadores de metal de transição⁵³. Por todas estas razões, uma compreensão mais ampla da química de coordenação do CO₂ está sendo procurada por pesquisadores de todo o mundo⁵³. Assim os químicos organometálicos, de coordenação e os cientistas de superfície têm tentado encontrar catalisadores metálicos eficazes para a ativação e redução⁵³ de CO₂.

O uso de materiais apropriados que sejam capazes de capturar seletivamente CO₂ e facilitar a conversão catalítica pode ser uma tecnologia viável para ser empregada diretamente nas fontes de emissão, ou talvez possa ser usada em conjunto com outras tecnologias de captura do gás⁵⁴. Este gás de efeito estufa pode ser convertido em produtos de alto valor agregado através de fixação química, hidrogenação, fotocatalise e eletrocatalise⁵⁴. No entanto,

a utilização de CO₂ é limitada pela elevada estabilidade química da ligação C=O (entalpia de ligação +805 kJ mol⁻¹), necessitando assim de alto fornecimento de energia para o rompimento da ligação. Atualmente, estão sendo dedicados esforços significativos no sentido de usar materiais catalíticos com uma área superficial elevada e alta capacidade de adsorção de CO₂ para facilitar a conversão de CO₂ com eficiência energética⁵⁴. Sob essa perspectiva, as MOFs tornam-se atraentes não só por apresentar altas áreas superficiais e presença de poros para a captação do gás como também por poder atuar como catalisador heterogêneo⁵⁴.

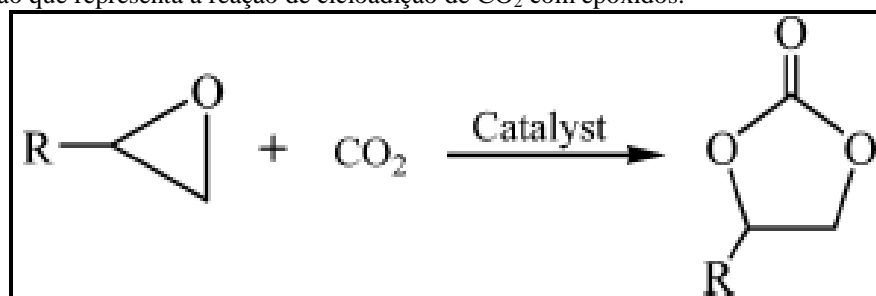
Nas últimas duas décadas, as MOFs foram estudadas para adsorção seletiva de gás, onde mostraram que superam outros materiais, tais como zeólitas, sílica e óxidos metálicos, em termos de capacidades de adsorção⁵⁴ de CO₂. Essas altas capacidades de adsorção são atribuídas à sua alta porosidade e área superficial, bem como a interação química entre moléculas de CO₂ e centros metálicos ou ligantes orgânicos dentro das MOFs⁵⁴. A afinidade pela quimisorção de CO₂ inspirou a pesquisa sobre as MOFs com capacidade de catalisar e converter a molécula⁵⁴ de CO₂. Propriedades das MOFs podem ser selecionadas através da escolha criteriosa de íons metálicos e ligantes orgânicos, além da possibilidade de modificação dos grupos funcionais da parte orgânica e dos sítios metálicos coordenativamente insaturados (CUSs) cataliticamente ativos, e ajustando a morfologia para maximizar a área superficial e/ou aumentar a separação de carga⁵⁴.

1.8.1 Cicloadição de CO₂ usando MOF como catalisador heterogêneo

A reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos é uma reação que possui uma economia de 100% de átomos, ou seja, a eficiência de átomos, que é a eficiência de conversão de um processo químico em termos de todos os átomos envolvidos e os produtos desejados produzidos, é máxima⁵⁵. Assim, trata-se de um dos mais eficientes exemplos de fixação artificial⁵⁵ de CO₂. Esta química é vantajosa em comparação com a síntese tradicional, que normalmente envolve o gás fosgênio (COCl₂) altamente tóxico e corrosivo⁵⁵. Devido a estas vantagens, a cicloadição de CO₂ em epóxidos tem sido extensivamente estudada⁵⁵.

Sob essa perspectiva, a reação de CO₂ através da cicloadição em epóxidos (ver Figura 35) tem sido uma rota comercial verde gerando carbonatos cíclicos, que são compostos com importantes aplicações nas indústrias, como solventes polares apróticos, eletrólitos em baterias de íons de Li, monômeros para a síntese de polímeros, agentes desengordurantes, resinas, limpeza e cosméticos⁵⁵.

Figura 35 - Equação que representa a reação de cicloadição de CO₂ com epóxidos.



Fonte: Beyzavi et al.⁵⁵

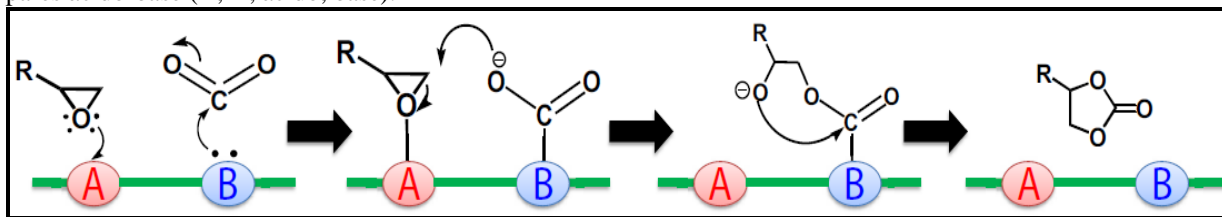
Assim, um grande número de catalisadores homogêneos e heterogêneos foi desenvolvido nas últimas décadas e atualmente vem se estudando catalisadores bi-funcionais com um ácido/base de Lewis, ou ácido de Lewis com um nucleófilo, para melhor o efeito catalítico⁵⁵.

A ideia de testar MOFs para esse fim está baseada no fato de que nesse tipo de composto de dois componentes, os sítios metálicos atuam como ácido de Lewis (ativando o epóxido), enquanto o ligante orgânico confere a presença de sítios básicos adjacentes (facilitando a interação com o CO₂ que tem natureza ácida)⁵⁵. Devido à sua natureza cristalina, área superficial excepcionalmente elevada e à estrutura de poros regular, as MOFs ganharam atenção como potenciais alternativas de catalisadores em reações de cicloadição⁵⁵ de CO₂.

Os sítios metálicos coordenativamente insaturados (CUSs) ou parcialmente coordenados são sítios ácidos de Lewis facilmente disponíveis para ativar epóxidos, enquanto o ligante orgânico pode ser funcionalizado com sítios básicos de Lewis ou íons metálicos adicionais para aumentar a atividade catalítica⁵⁵.

A Figura 36 ilustra o mecanismo proposto para essa reação. Na maioria dos casos, no entanto, o uso de um co-catalisador, tal como halogeneto de tetra-alquilamônio é necessário na reação para se obter um rendimento mais elevado em condições relativamente brandas⁵⁵. Encorajado por essa hipótese, a comunidade científica começou a explorar a diversidade das MOFs com ligantes funcionais como potenciais catalisadores para esse tipo de reação⁵⁵. Até o momento, algumas MOFs com ligantes funcionais têm sido estudados quanto à sua atividade catalítica na reação de cicloadição⁵⁵ de CO₂. Entre eles, os ligantes com grupo amina é um dos grupos funcionais mais estudado nestas MOFs utilizadas como catalisadores⁵⁵. Como os sítios metálicos nas MOFs são ácidos de Lewis, a introdução de ligantes com grupos funcionais base de Lewis tais como amina (-NR₂) resulta em um catalisador com pares ácido-base⁵⁵.

Figura 36 - Mecanismo de reação de cicloadição de CO₂ proposto para um epóxido por um catalisador com pares ácido-base (A, B; ácido, base).



Fonte: Beyzavi et al.⁵⁵

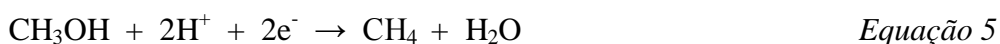
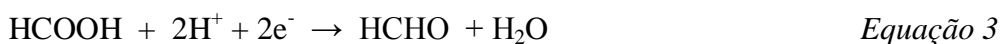
1.8.2 Uso das MOFs na Redução Foto/Fotoeletrocatalítica de CO₂

O primeiro registro sobre a redução fotoeletrocatalítica de dióxido de carbono data de 1978 em um trabalho publicado por Halmann⁵⁶. Neste experimento, a célula eletroquímica usada era composta de cátodo de GaP (semicondutor do tipo-p), ânodo de carbono e um eletrólito aquoso tamponado por meio do qual o dióxido de carbono foi borbulhado⁵⁶. Quando o cátodo foi iluminado (lâmpada de mercúrio) e uma voltagem aplicada, foi detectada a produção de corrente elétrica e as análises dos produtos gerados mostraram a presença de ácido fórmico, formaldeído e metanol⁵⁶.

A partir de então, a utilização de diferentes compostos semicondutores para ampliar as atividades catalíticas do material frente à irradiação na região da luz visível tem sido uma busca constante. Usando fotoeletrodos do tipo-p tais como p-GaAs e p-InP em uma solução saturada de CO₂ em Na₂SO₄, Halmann e colaboradores⁵⁶ conseguiram promover a redução de CO₂ a metanol. Similarmente, a formação de metanol juntamente com ácido fórmico e formaldeído foi reportada por Blajeni e colaboradores⁵⁷ usando cristais de p-GaP e p-GaAs como fotoânodos. Eggins e colaboradores promoveram a fotoredução de CO₂ utilizando a região do visível, na presença de CdS em solução aquosa de cloreto de tetrametilamônio, obtendo ao final da reação, ácido glioxílico, ácido fórmico, ácido acético e formaldeído⁵⁸. Fugiwara e colaboradores⁵⁹ investigaram o uso de nanocristais de ZnS na região do visível e notaram que o excesso de íons metálicos proporcionou um aumento da resposta fotocatalítica, atribuído à formação de vacâncias de enxofre na estrutura que estariam atuando como sítios catalisadores para a redução de CO₂.

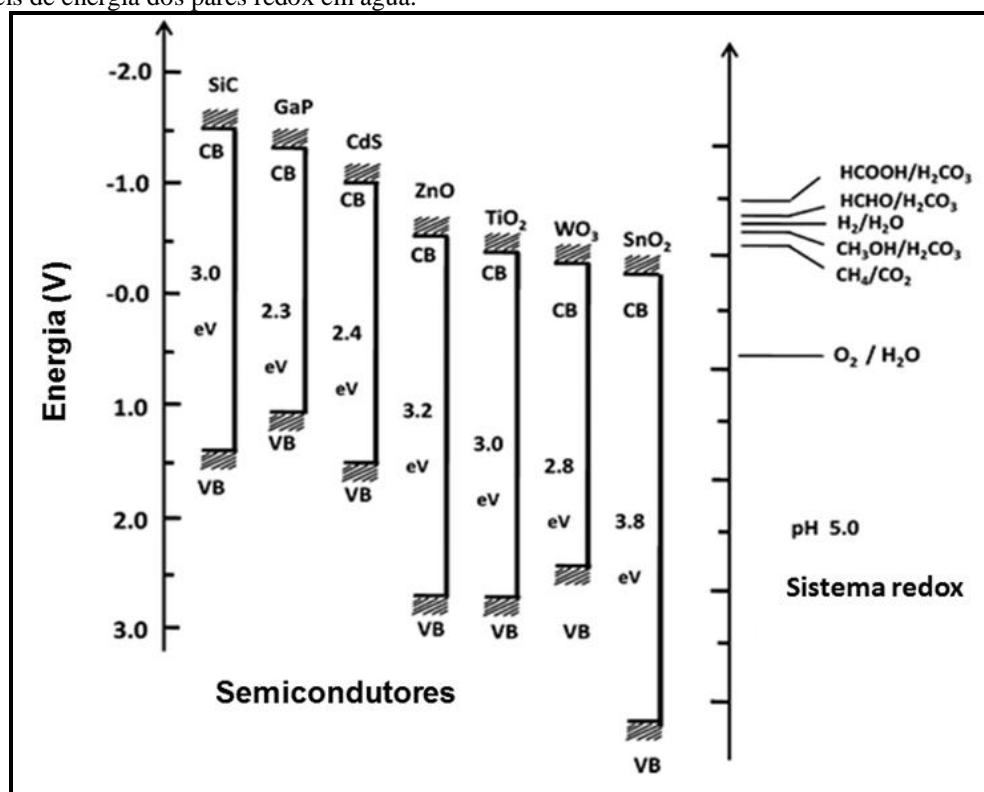
Em 1994, Kuwabata e colaboradores⁶⁰ estudaram o uso de diferentes catalisadores para a redução de CO₂, tais como TiO₂, ZnO, CdS, SiC e WO₃, suspensos em solução aquosa saturada com CO₂ e iluminação através de lâmpada de Xe. Os produtos encontrados foram quantificados e identificados, entre eles, ácido fórmico, formaldeído, metanol e metano foram produzidos⁶⁰. Sendo assim, Inoue sugeriu uma rota para explicar a formação de metano a

partir da redução do CO₂ em um processo envolvendo múltiplas etapas, onde (e-) e (h+) são, respectivamente, os elétrons e os buracos gerados fotoquimicamente⁷⁰. O processo está representado a seguir através das equações⁶⁰ 1- 5.



Os autores observaram que o rendimento de geração de formaldeído e álcool metílico foi mais elevado na presença de SiC, e este comportamento foi atribuído à posição relativa da banda de condução do carbeto de silício com respeito ao potencial redox do par⁶¹ HCHO/H₂CO₃. A Figura 37 mostra uma representação esquemática do diagrama de energia dos diferentes materiais semicondutores utilizados com respeito aos potenciais redox dos diferentes compostos químicos⁶¹. A banda de condução do SiC está em uma posição mais elevada (energia mais negativa) do que o potencial redox do par HCHO/H₂CO₃, e essa deve ser a razão que justifica as altas taxas de formação do produto. Por outro lado, a ausência de álcool metílico quando WO₃ foi utilizado como catalisador, onde a banda de condução está posicionada mais abaixo do que o potencial redox do par HCHO/ H₂CO₃, indica ainda a influência das posições da banda na redução⁶¹ de CO₂.

Figura 37 - Potenciais das bandas de condução e de valência de fotocatalisadores semicondutores em relação aos níveis de energia dos pares redox em água.



Fonte: Inoue, T. et al.⁶¹

A fotocatalise pode degradar CO₂ e H₂O, transformando-os em produtos com valor agregado sem entrada de energia significativa, o que demonstra grandes vantagens na aplicação da purificação do ar⁶². O TiO₂ é considerado um dos fotocatalisadores mais promissores para aplicação prática por causa de sua atividade fotocatalítica superior, estabilidade química, baixo custo e não toxicidade⁶². No entanto, ainda há limitações nas aplicações de TiO₂ como fotocatalisador como a fraca adsorção que é um dos principais fatores que resultam em produto de oxidação incompleta e produtos intermediários mais tóxicos⁶². Uma solução plausível seria a integração da (MOF) que tem uma boa propriedade de adsorção de gás com o material fotocatalítico tradicional⁶² de TiO₂. Além disso, esta integração também pode promover a transferência de elétrons fotogerados que podem aumentar a atividade fotocatalítica⁶². As vantagens das MOFs na integração com o TiO₂, seriam áreas específicas elevadas, estruturas ajustáveis e capacidade de conter várias funcionalidades químicas, sorção de gás seletiva, e condutividade elétrica⁶².

Estudos de aplicações na decomposição fotocatalítica de água e fotocatalítica redução de CO₂ usando materiais compostos que combinam MOFs com TiO₂, prova que os elétrons fotoexcitados podem ser efetivamente transferidos do semicondutor para o MOF⁶² assim possibilitando novas propriedades nesses compósitos.

Esses nanomateriais de óxido metálico são de grande importância prática devido à sua estabilidade, baixo custo, baixa toxicidade e propriedades fotofísicas úteis⁶³. Com a capacidade de excitar elétrons à banda de condução ou gerar buracos na faixa de valência, nanomateriais de óxido metálico podem ser utilizados para realizar reações fotocatalíticas, como degradação de poluentes orgânicos ou produção de energia solar combustíveis como hidrogênio⁶³. Óxidos metálicos de grandes *band gap* tais como TiO₂ têm posições de banda adequadas para a produção de fotocatalíticos de combustível solar, mas absorvem apenas fótons UV, que representam apenas cerca de 5% da energia no espectro solar⁶³. Os nanocompósitos de óxido de metal misturado oferecem uma solução potencial como resultado da sinergia que é possível entre os componentes. Tem havido muitos relatos de materiais nanocompósitos que funcionam melhor como fotocatalisadores sob luz visível em comparação com seus componentes individuais⁶³.

Assim, muitos esforços de pesquisa têm sido focados no desenvolvimento de sistemas heterogêneos eficientes fotocatalisadores para a redução do CO₂ induzida pela luz⁶³. Uma das metas em longo prazo é desenvolver a fotossíntese artificial para a conversão de CO₂ e H₂O em produtos químicos⁷⁴. A MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e NH₂-UiO-66 têm sido relatado como um catalisador fotoativo para a redução de CO₂ sob irradiação de luz visível⁶⁴. A banda de absorção na região visível em torno de 450 nm, que é responsável pela cor amarela brilhante deste sólido⁶⁴. Além da absorção, outro papel benéfico do grupo -NH₂ é aumentar a adsorção de CO₂ na MOF fornecendo alguns locais básicos para interagir⁶⁴ com o CO₂.

Aqui então, apresentamos uma estratégia simples, barata e ajustável das (MOFs) para a síntese de um nanocompósito de óxido metálico misturado com propriedades fotofísicas úteis. Neste trabalho, tentamos usar MOFs em nanoescala para preparar nanocompósitos baseados em TiO₂ para aplicações foto/fotoeletrocatalíticas. Dentro deste contexto, seria altamente relevante investigar novos materiais baseados em eletrodos nanoestruturados de TiO₂ modificados, por exemplo, com MOFs para aumentar a eficiência na conversão de CO₂ em produtos combustíveis ou produtos de maior valor agregado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e funcionalizar MOFs, e desenvolver método de obtenção de compósitos (MOFs incorporados em nanotubos de TiO₂) para aplicação em catálise heterogênea e fotocatalise/fotoeletrocatalise de CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- (i) Investigar a possibilidade de formação de uma MOF inédita a partir do aspirinato de Cu(II) bem como a partir do aspirinato de Cu(II) e o ácido 2,6-dicarboxipiridinico;
- (ii) Sintetizar a MOF **HKUST-1**, caracterizar e investigar uso em *Drug Delivery* frente ao fármaco diclofenaco de sódio;
- (iii) Funcionalizar a MOF **HKUST-1** com a molécula de isoniazida (**MOF-INZ**), caracterizar e investigar potencialidade de uso na catálise heterogênea de cicloadição de CO₂ por óxido de propileno;
- (iv) Sintetizar a MOF **ZIF-8**, caracterizar e desenvolver método para modificação da superfície do eletrodo de nanotubos de TiO₂ com as MOFs **HKUST-1** e **ZIF-8**. Em seguida, investigar a potencialidade de uso dos eletrodos modificados na redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO₂.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes para síntese das MOFs

Os reagentes e solventes, por apresentarem elevada pureza, foram utilizados sem nenhum tratamento ou purificação prévia. Os solventes (p.a.) empregados nas reações foram tratados com peneira molecular e armazenados em frascos de vidro escuro (ver Tabela 1).

Tabela 1 - Reagentes e solventes com suas especificações.

Reagentes e solventes	Pureza (%)	Marca
Acetato de sódio, anidro	99,3	J.T.Baker
Acetato de zinco (II) dihidratado	99	Vetec Química Fina
Ácido 2,6-piridinodicarboxílico	99	Sigma-aldrich
Ácido trimésico	95	Sigma-aldrich
Água destilada	-	-
Água Miil-Q	-	-
Aspirina	-	-
Brometo de potássio (KBr)/Espectroscopia	99,99	Sigma-aldrich
Carbonato de cobre	95	Sigma-aldrich
Carbonato de propileno	99,7	Sigma-aldrich
Diclofenaco de sódio	-	-
Dióxido de carbono	-	-
Dióxido de titânio (eletrodo)	-	-
Etanol	99	Merck
Glicina	98,5	Vetec Química Fina
Hidróxido de sódio	99	Merck
Iodeto de tetrabutilamônio	98	Sigma-aldrich
Isoniazida	99	Sigma-aldrich
Nitrato de zinco (II) hexahidratado	98	Sigma-aldrich
Nitrato de cobre (II) trihidratado	99-104	Sigma-aldrich
Óxido de propileno	99	Sigma-aldrich
2-metil-imidazol	99	Aldrich

3.2 Sínteses

3.2.1 Tentativas de obtenção de MOFs inéditos de Cu(II) a partir da Aspirina

3.2.1.1 Extração do ácido acetilsalicílico da Aspirina

Em um béquer de 50 mL, colocou-se 10 comprimidos de Aspirina e adicionou-se 20 mL de álcool isopropílico, triturando os comprimidos em fragmentos menores, com o auxílio

de uma bagueta. Introduziu-se, então, uma barra magnética e levou-se o sistema para um agitador magnético com chapa de aquecimento, agitando-se a uma temperatura não superior a 60 °C (para evitar a hidrólise do ácido acetilsalicílico). Portanto, durante toda a operação, houve o controle da temperatura com o auxílio de um termômetro. Após cerca de 30 minutos, interrompeu-se a agitação e lavou-se as paredes do béquer com um pouco de isopropanol aquecido. Em seguida fez-se a filtração a quente. Lavou-se o produto obtido no papel e o béquer com um pouco do solvente quente (15 mL), recolhendo o sobrenadante em béquer de forma alta. Após resfriar a temperatura ambiente, colocou-se esse segundo béquer em banho de gelo por aproximadamente 5 minutos e adicionou-se 150 mL de água destilada gelada. Manteve-se o béquer ainda no gelo e aguardou-se a precipitação completa do ácido acetilsalicílico (cerca de vinte minutos). Posteriormente, filtrou-se no sistema a vácuo, lavando o béquer e os cristais com água destilada gelada e secou-se a vácuo.

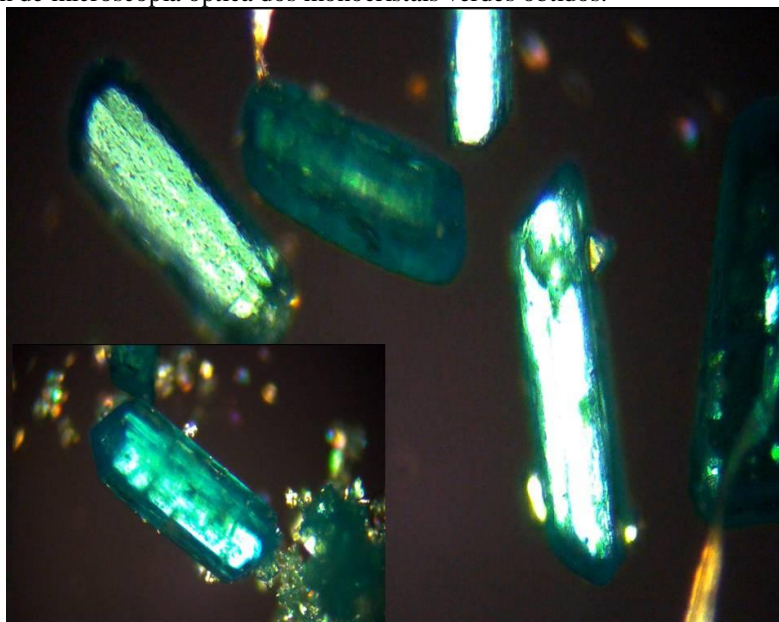
3.2.1.2 Síntese do Aspirinato de cobre(II)

Em um béquer de 250 mL de forma alta, adicionou-se cerca de 4,5 g de ácido acetilsalicílico e 50 mL de água destilada. Colocou-se uma barra magnética e agitou-se, aquecendo até aproximadamente 60 °C (o controle da temperatura foi feito durante todo o processo). Posteriormente, adicionou-se aos poucos, cerca de 1,5 g de carbonato de cobre sólido, sendo que a primeira adição foi realizada com uma ponta de espátula e bem lentamente. Ao final da adição do sal de cobre e quando cessou a efervescência, desligou-se o sistema e deixou-se esfriar em repouso. Esse processo levou-se ao todo cerca de 15 minutos. Fez-se, então, uma filtração a vácuo do sólido obtido. Em seguida, lavou-se os cristais com água destilada gelada e secou-se o material obtido.

3.2.1.3 Reação do Aspirinato de cobre (II) com o ligante ácido 2,6-dicarboxipiridinico

Em um copo de teflon dissolveu-se 0,3435 g (0,396 mmol) de aspirinato de cobre (II) em 10 mL de EtOH/H₂O 1:1 sob agitação (solução A). Em um béquer, dissolveu-se 0,1438 g (0,860 mmol) de ácido 2,6-piridinodicarboxílico em 10 mL de EtOH/H₂O 1:1 sob agitação (solução B). Posteriormente, misturou-se lentamente a solução B em A e o sistema foi agitado por 3 horas a temperatura ambiente. Em seguida, o copo de teflon foi colocado em um reator hidrotérmico e o meio reacional permaneceu a 110°C por 24 horas. O produto obtido foi lavado com água e etanol, e posteriormente secado, fornecendo monocristais de cor verde azulada mostrados na Figura 38.

Figura 38 - Imagem de microscopia óptica dos monocristais verdes obtidos.

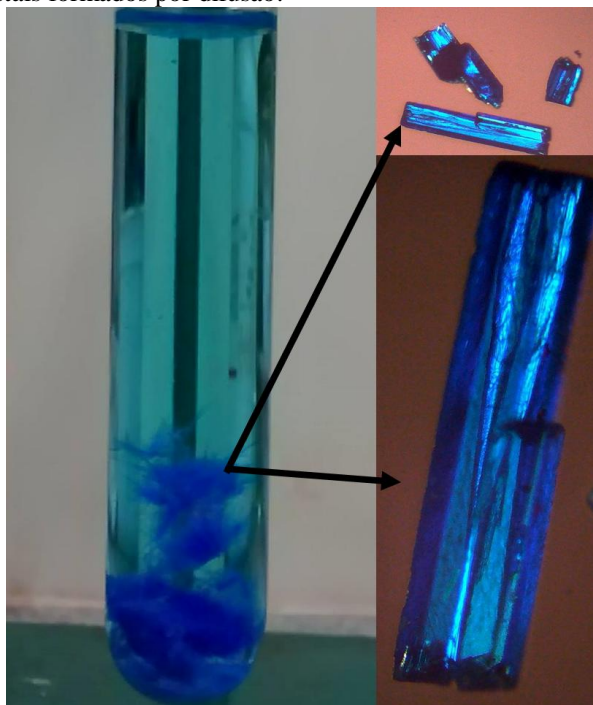


Fonte: Autor

3.2.2 Obtenção de um MOF misto de Cu(II), via síntese por difusão, a partir do sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /imidazol/2,6-piridinodicarboxílico

Em um tubo de ensaio, dissolveu-se 0,3623 g (1,5 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 2 mL de H_2O (solução A). Posteriormente, dissolveu-se 0,0350 g (0,5 mmol) de imidazol em 6 mL de H_2O sob agitação, adicionando-se lentamente NaOH concentrado até pH 10 (solução B). Separadamente, a 0,0851 g (0,5 mmol) de ácido 2,6-piridinodicarboxílico em 6 mL de H_2O e 2 mL de EtOH, foi adicionado lentamente NaOH concentrado até pH 12 (solução C). Em seguida, adicionou-se lentamente a solução B em C sob agitação, resultando em um valor de pH próximo a 11. Assim, misturou-se então lentamente a solução resultante de (B + C) em A, deixando o sistema em repouso. Após duas semanas, houve a formação de monocristais de cor azul (ver Figura 39) que foram lavados com água e etanol, e posteriormente secados.

Figura 39 - Imagem dos cristais formados por difusão.



Fonte: Autor

3.2.3 Síntese⁶⁵ do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HKUST-1)

Em um copo de teflon, dissolveu-se 0,7411 g (3 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 12 mL de H_2O (solução A). Posteriormente, dissolveu-se 0,4236 g (2 mmol) de ácido trimésico (BTC) em 12 mL de EtOH (solução B). Em seguida, misturou-se lentamente a solução B em A e agitou-se a solução resultante (A + B) durante 30 minutos, a temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi inserido em uma autoclave, que foi submetida a uma reação solvotérmica à 130°C por 12 horas e resfriado por 12 horas até a temperatura ambiente. O produto foi lavado com água e etanol, e posteriormente secado, fornecendo cristais azuis.

3.2.4 Funcionalização⁶⁶ do HKUST-1 com isoniazida: obtenção do MOF-INZ

Primeiramente, o **HKUST-1** foi ativado a 130°C , em uma estufa a vácuo, para a saída das moléculas de água coordenadas, visando a formação de centros de cobre insaturados, para posterior interação com a isoniazida. Em seguida, pesou-se em um béquer 0,3056 g (0,493 mmol) de **HKUST-1-ativado** e colocou em suspensão em tolueno sob agitação. Posteriormente, pesou-se em um béquer 0,0676 g (0,493 mmol) de isoniazida e adicionou-se na solução de tolueno contendo a MOF de cobre(II), deixando-se o sistema em refluxo por 24 horas.

3.3 Aplicações

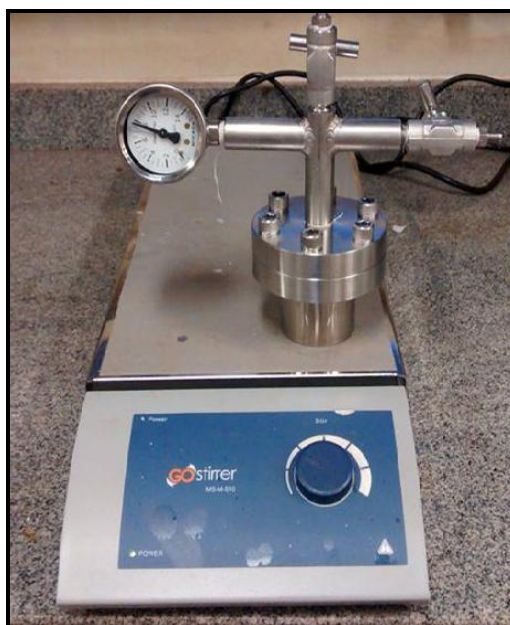
3.3.1 Ensaio de encapsulação do fármaco diclofenaco sódico

Foram dissolvidos 200 mg de diclofenaco sódico em 42 mL de água Miil-Q ($4,7612 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Posteriormente, nesta solução foram dispersos 60 mg do **MOF-ativado (HKUST-1)**. O recipiente foi fechado e mantido sob agitação por um período de 3 e 8 dias. Ao final, as suspensões foram centrifugadas a 4.000 rpm por 10 min.

3.3.2 Ensaios catalíticos de cicloadição de CO_2 em óxido de propileno

Todas as reações catalíticas foram realizadas em um reator de aço inoxidável de 50 mL, sob agitação magnética, a temperatura ambiente, como mostra a Figura 40.

Figura 40 - Reator catalítico.



Fonte: autor

Nas reações catalíticas realizadas, alguns parâmetros foram pré-estabelecidos como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Condições catalíticas na reação de cicloadição de CO₂ em óxido de propileno.

Composto	Óxido de propileno (mL)	Massa (mg)	Pressão (atm)	Tempo (h)
MOF-INZ	1,23	50,4	9	24
MOF-INZ/TBAI	1,23	50,2/110	9	24
TBAI	1,23	110	9	24
MOF-INZ	1,23	50,1	9	72
MOF-INZ/TBAI	1,23	50/110	9	72
TBAI	1,23	110	9	72

Após a conclusão da reação, as amostras foram centrifugadas para separação do catalisador e o sobrenadante foi analisado e os produtos identificados e quantificados por cromatografia gasosa.

Após a centrifugação, recuperou-se o catalisador que foi lavado com metanol deixando sob agitação por 24 horas e em seguida centrifugado novamente e ativado a 130 °C por 24 horas na estufa a vácuo. Em seguida, o catalisador foi analisado por espectroscopia no IV e DRX.

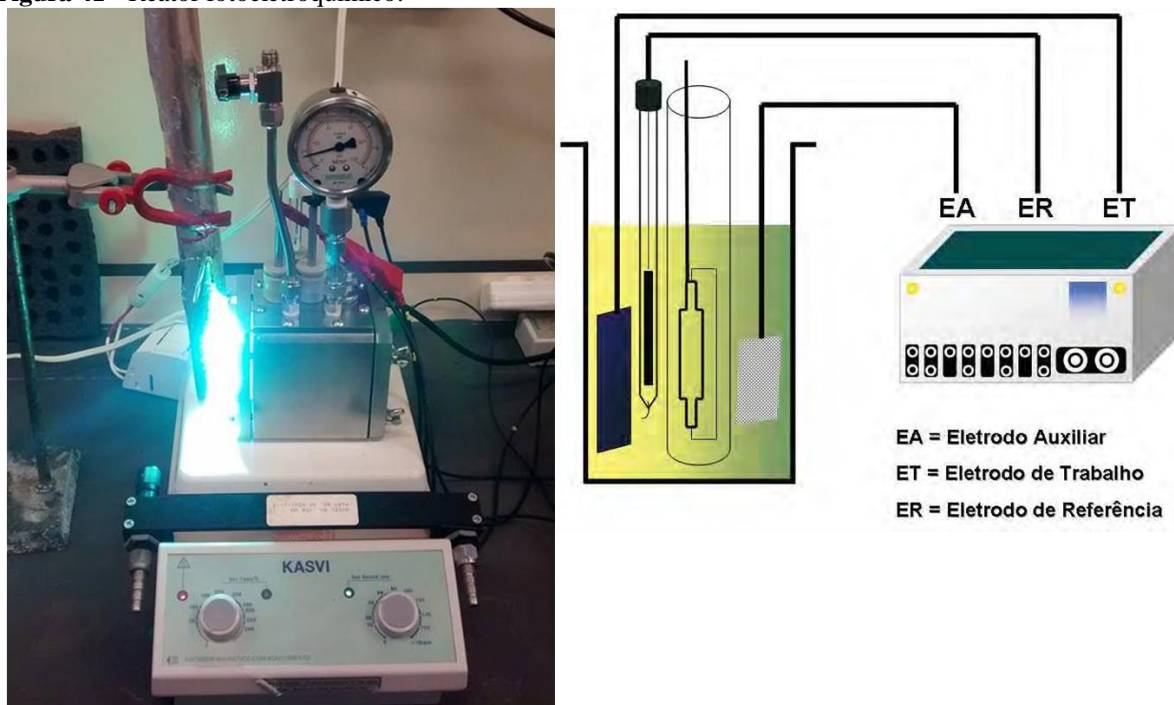
3.3.3 Ensaios fotocatalíticos de redução de CO₂

3.3.3.1 Preparação de nanotubos de TiO₂

As matrizes (chapa de 30 x 35 mm) de nanotubos de TiO₂ foram formadas por processo de anodização sob as mesmas condições descritas por Cardoso *et al.*⁶⁷. As folhas de TiO₂ foram primeiramente polidas para remover contaminantes. Depois disso, foram limpas em sistema ultrassônico em isopropanol, acetona e água por 20 min e conectadas em uma fonte de alimentação Minipa, modelo MPL-3303M como ânodo e um De Nora DSA[®] como cátodo. O eletrólito de suporte utilizado foi composto por glicerol/água (90/10) respectivamente e 0,25% de NH₄F. A anodização foi realizada aplicando uma tensão constante de 30V durante 50 horas. Na sequência, os nanotubos de TiO₂ formados foram lavados com água deionizada e secos com fluxo de gás N₂ e calcinados a 450°C durante 60 min sob atmosfera natural.

Os experimentos de fotoeletrocatalise foram realizados em um reator fotoquímico desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do Instituto de Química da UNESP-Araraquara, e está ilustrado na Figura 41.

Figura 41 - Reator fotoeletroquímico.



Fonte: CARDOSO, J. C.⁶⁷

O reator fotoquímico de 250 mL (200 mL para solução e 50 mL para o *headspace*) utilizado nestas experiências foi construído de modo a manter constantes e inalteradas as distâncias entre os elétrodos e o sistema de iluminação, garantindo assim uma reprodutibilidade das medições. A distância entre cada elétrodo foi mantida a 1,5 cm. Adicionou-se uma janela de quartzo à parede do reator mantendo uma distância de 0,5 cm para o elétrodo de trabalho. Um manômetro foi posicionado para controlar a pressão do sistema. As amostras de gás e líquido foram recolhidas através da perfuração de um septo de silicone com o auxílio de uma seringa estanque aos gases. A agitação da solução foi conseguida pela utilização de uma barra magnética colocada no fundo do reator e um agitador magnético. Para a iluminação do fotoeletrodo, utilizou-se uma lâmpada a vapor de mercúrio Philips de 125 W de potência ($I = 9,23 \text{ W/m}^2$).

3.3.3.2 Eletrodo de TiO_2 modificado com MOF (HKUST -1_00)

Em um copo de teflon dissolveu-se 0,2460 g de acetato de sódio, usado como modulador de coordenação, e 0,1081 g de ácido trimésico em 10 mL de EtOH/ H_2O . Posteriormente adicionou-se 7,5 mL de uma solução de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 0,1 M sob agitação. Em seguida colocou-se o eletrodo nanoestruturado de TiO_2 e levou-se a estufa à 130°C por 48 horas e resfriou por 24 horas até a temperatura ambiente.

3.3.3.3 Eletrodo^{38,50} de TiO₂ modificado com ZIF-8

1ª Etapa:

Primeiramente pesou-se em um béquer 0,5630 g (7,5 mmol) de glicina e em seguida adicionou-se 25 mL de água deionizada e agitou-se até a completa solubilização. Posteriormente, o eletrodo de TiO₂ foi imerso nessa solução de glicina (0,3 mol/L) e deixado em repouso por 1 hora. O eletrodo foi retirado dessa solução e lavado com água deionizada para remover o excesso de glicina e depois secou-se a 50 °C por 2 horas.

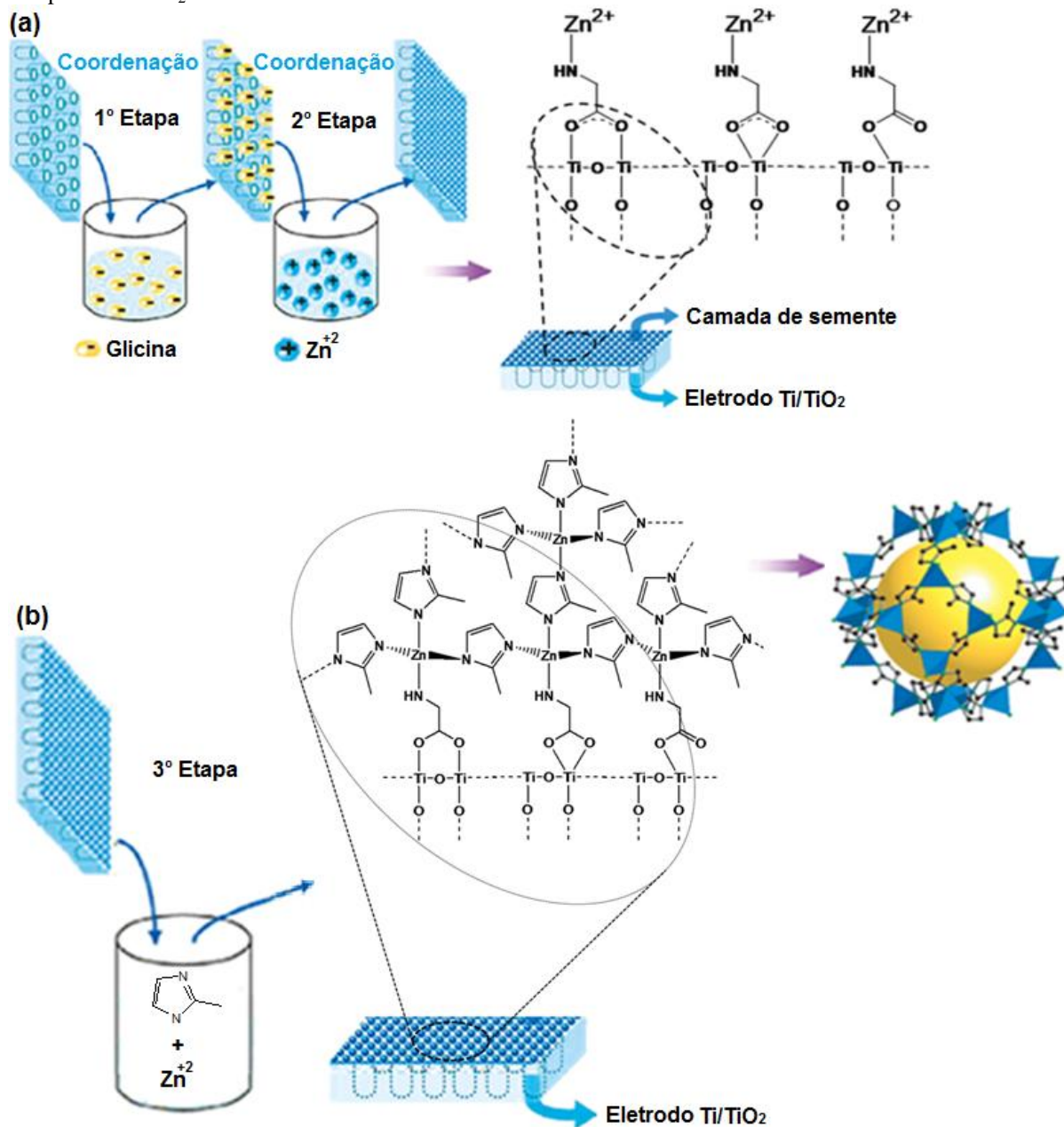
2ª Etapa:

Pesou-se em um béquer 0,5488 g (2,5 mmol) de acetato de zinco dihidratado Zn(C₂H₃O₂)₂ · 2H₂O adicionando em seguida 25 mL de água deionizada agitou-se até a completa solubilização. Após a secagem do eletrodo nanoestruturado de TiO₂ foi imerso nessa outra solução de (0,1 mol/L) de acetato de zinco dihidratado e deixou-se em repouso por 20 minutos. Em seguida secou-se por 10 horas à 50 °C.

3ª Etapa:

Em um béquer pesou-se 7,566 g (92,1 mmol) de 2-metil-imidazol e dissolveu-se em 26,66 mL de água deionizada. Sob agitação suspendeu-se o eletrodo previamente tratado na primeira e segunda etapa deixando por 1 hora. Depois adicionou-se a solução de 0,390 g (1,3 mmol) de nitrato de zinco hexahidratado Zn(NO₃)₂ · 6H₂O dissolvido 2,66 mL de água deionizada. Deixou-se por mais 3 horas sob agitação. As etapas podem ser acompanhadas na Figura 42.

Figura 42 – Esquema do crescimento via LBL do filme da **ZIF-8** na superfície do eletrodo de **Ti/TiO₂**. (a) coordenação da glicina na superfície do eletrodo via três principais modos de coordenação (ponte bidentado, quelante bidentado e monodentado); coordenação da glicina ao zinco através do grupo amino; (b) imersão do eletrodo de **Ti/TiO₂** funcionalizado num meio reacional contendo zinco e imidazol para a formação do compósito **Ti/TiO₂ – ZIF-8**.



3.3.4 Estratégias experimentais para a redução de CO₂ utilizando eletrodo nanoestruturado de TiO₂ modificado com ZIF-8 e HKUST-1_00

As experiências de redução de CO₂ foram conduzidas utilizando técnicas de fotoeletrocatalise (FEC), fotocatalise (FC) e fotólise (FT) por um período de 3 horas. Utilizaram-se dois reatores para estas análises de acordo com a técnica utilizada. Para as experiências FEC foi utilizado um reator de duas câmaras separado por uma membrana de vidro, enquanto que para as análises de FC e FT foi utilizado um reator de câmara única. Os

experimentos para o FEC foram conduzidos utilizando a técnica de cronoamperometria utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO₂ decorados com **ZIF-8** conectados como eletrodo de trabalho enquanto Ag / AgCl como eletrodo de referência e uma placa DSA como contra-elétrodo onde os eletrodos de trabalho e de referência foram posicionados no primeiro compartimento e no contra-elétrodo no segundo compartimento. Para as análises FEC, FC e FT o sistema foi iluminado com a ajuda de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W inserida no centro do compartimento 1 dentro de um tubo de quartzo.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier - VERTEX 70 da BRUKER com detector DLaTGS (400 a 4000 cm⁻¹). Os acessórios usados para as amostras na forma de pó foram: ATR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por meio de reflexão total atenuada (cristal de diamante). Acessório convencional para pastilhas / Prensa - (diluyente SECO, KBr). Foi utilizado um acessório (Easydiff) para as medidas de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS).

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS):

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no microscópio TOPCON SM-300 operando entre 10 e 20 kV. Quando necessário foi feito recobrimento com uma fina camada de carbono. Os espectros de EDS foram determinados por detector NSS *Microanalysis System* com tensão de 10 KV e tempo de 100 s.

3.4.3 DRX de pó:

Os difratogramas foram obtidos no difratômetro Siemens, modelo D5000, DIFRAC PLUS XRD COMMANDER, instalado no Departamento de Físico-química deste Instituto.

3.4.4 Cromatografia gasosa:

Para a indentificação dos produtos gerados na reação catalítica de cicloadição CO₂-epóxido e para a determinação da concentração dos produtos gerados pelas reações foto- e fotoeletrocatalítica de redução de CO₂ foi utilizado um cromatógrafo de fase gasosa (GC-FID

modelo Shimadzu 2010) utilizando uma técnica em fase sólida microextração (SPME). Equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 mm) e um detector de FID. Coluna a 40 °C por 5 minutos, aquecimento a 200 °C a 20°C/minutos.

3.4.5 Medidas eletroquímica:

A fim de caracterizar os fotocátodos, bem como o desempenho da catálise eletroquímica de redução de CO₂, foi utilizado um potenciostato modelo de Potentiostatic / Galvanostatic Autolab 302. Para medir a fotocorrente, foi utilizada a voltametria de varredura linear usando o NT-TiO₂ com e sem nanopartículas ZIF-8 como eletrodo de trabalho, um Ag / AgCl em KCl 3,0 molL⁻¹ como eletrodo de referência e um De Nora DSA® como contra-eletrodo em um eletrólito composto por Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 6,8 na presença e ausência de ácido ascórbico 0,2 molL⁻¹ com uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. Enquanto que para as experiências de redução de CO₂, a técnica cronoamperometria foi utilizada no mesmo sistema eletroquímico aplicando um potencial de -0,7 e +0,1 V constante durante 3 horas.

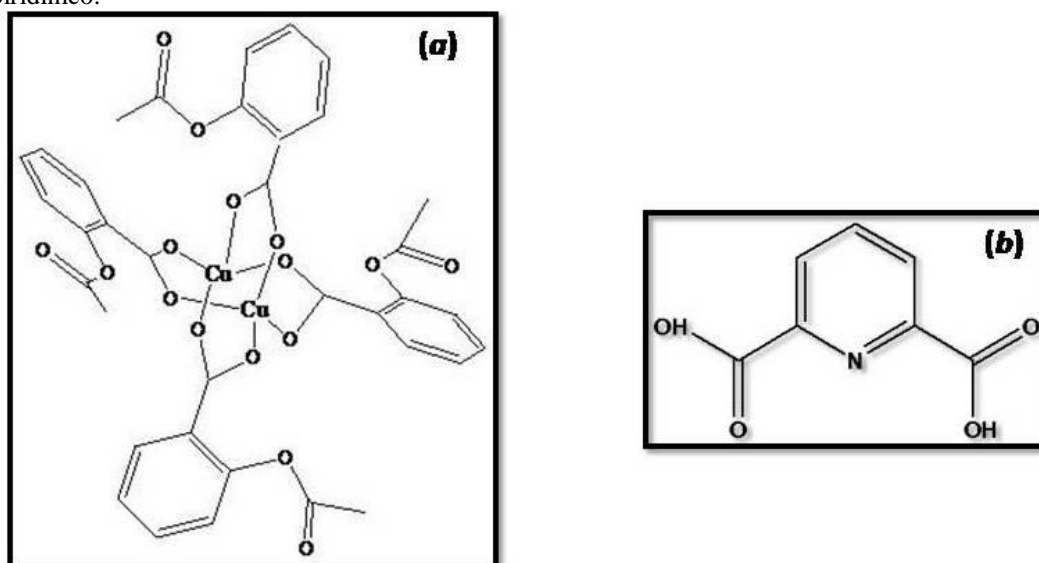
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização de MOFs de Cu(II)

4.1.1 Reação do aspirinato de cobre (II) com o ligante ácido 2,6-dicarboxipiridínico

Na tentativa de obtenção de uma MOF inédita mista de Cu(II) contendo os ligantes ácido acetilsalicílico e 2,6-dicarboxipiridínico (ácido dipicolínico), foi realizada uma reação partindo-se do aspirinato de cobre(II), $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$, como composto precursor (ver Figura 43).

Figura 43 - (a) Estrutura do aspirinato de cobre (II); (b) fórmula estrutural do ligante ácido 2,6-dicarboxipiridínico.

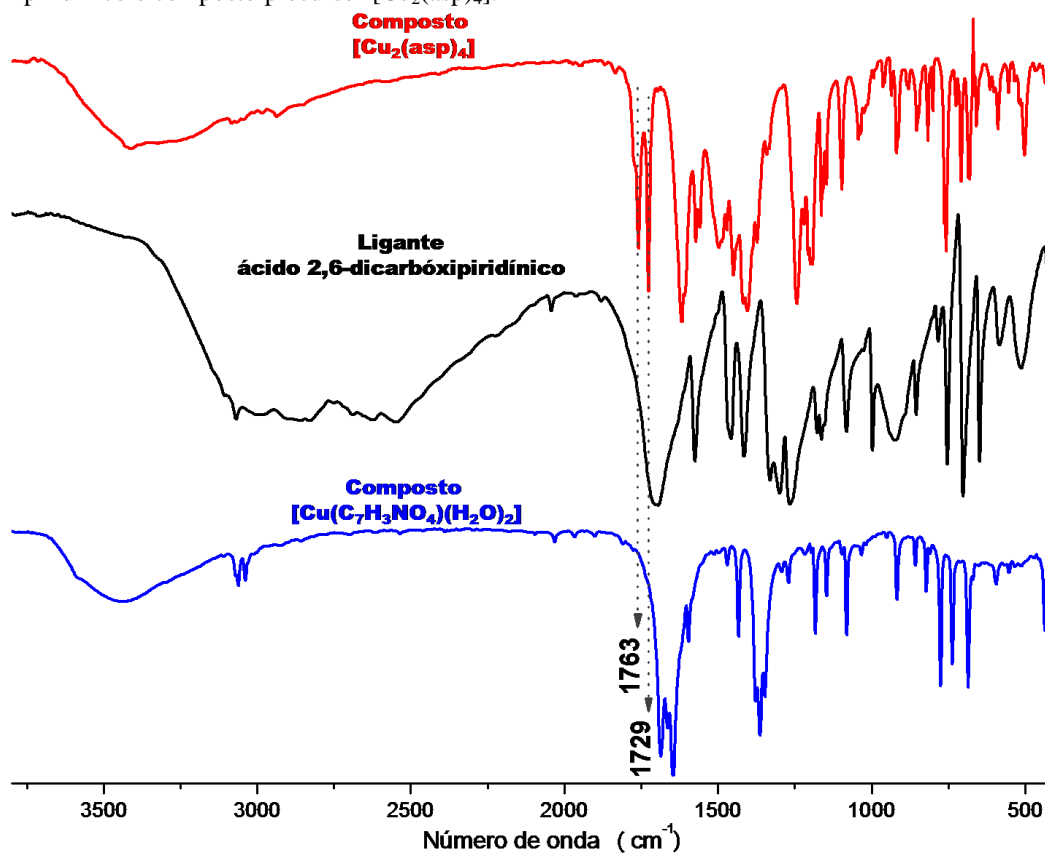


Fonte: Autor

O espectro na região do IV do aspirinato de cobre (II), mostrado na Figura 44, apresenta um perfil bem semelhante ao descrito na literatura⁶⁸⁻⁶⁹. Contudo, como também ilustrado nessa mesma figura, observou-se que no espectro do composto preparado neste trabalho (em azul), não puderam ser observadas as bandas em 1763 e 1725 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais de estiramento $\text{C}=\text{O}$ do grupo acetila do composto $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$. E com esses resultados foi possível concluir que o ligante ácido 2,6-dicarboxipiridínico estava deslocando o ânion acetilsalicilato da esfera de coordenação do íon cobre, resultando em um outro composto, identificado na literatura como sendo o $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ⁷⁰.

A Tabela 3 mostra a comparação entre os principais modos vibracionais do ligante livre, do precursor $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$ e do composto $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Figura 44 - Espectros vibracionais no infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, ligante livre ácido 2,6-dicarboxipiridínico e composto precursor $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$.



Fonte: Autor

Tabela 3 - Atribuição dos principais modos vibracionais (cm^{-1}) do ligante livre e dos compostos $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$.

$[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$	Ligante ácido 2,6-dicarboxipiridínico	$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	Atribuições dos modos vibracionais
3411 br	-	3439 br	ν OH
1763 m e 1725 s	-	-	ν C=O (grupo acetila)
-	1696 s	-	ν C=O
-	-	1686 s e 1646 s	ν C=O
1620 s	-	-	ν_{as} (COO ⁻)
-	-	1591 m	ν C=N
-	1575 m	-	ν C=N
1571 m	-	-	δ (C=C) _{anel}
-	1416 s	-	ν_{s} (COO ⁻)
1403 s	-	-	ν_{s} (COO ⁻)
-	-	1365 s	ν C-O
-	1161 m	-	δ C-O
1193 m	-	-	δ C-O
-	-	1182 m	δ C-O
-	1080 m	-	Anel + C-O
500	-	-	Cu-O
-	-	438	Cu-N

s = strong; *sh* = shoulder; *br* = broad; *m* = medium; *w* = weak; *vw* = very weak; ν = stretching; δ = bending.

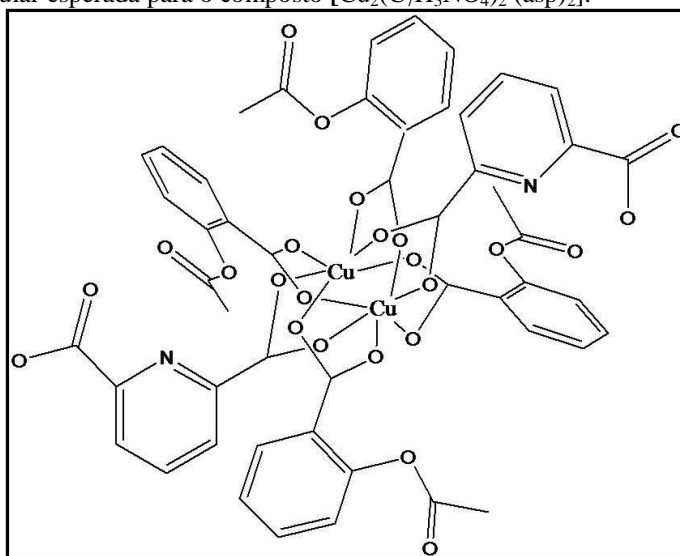
De fato, como mostra a Tabela 4, o resultado da análise elementar obtida para o composto preparado nessa etapa do trabalho está em concordância com o composto $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, e bastante distante dos valores que esperávamos obter, caso o composto misto tivesse se formado (ver Figura 45), confirmando assim, que houve a saída do ligante aspirina (ácido acetilsalicílico) para a coordenação do ligante ácido 2,6-dicarboxipiridínico.

Tabela 4 - Análise elementar para o composto teórico $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{asp})_2]$ e o obtido $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Amostra	Análise elementar: Exp. (calc.)		
	%C	%H	%N
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	31,59 (31,70)	2,66 (2,64)	5,11 (5,82)
$[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{asp})_2]$	51,22	3,71	2,34

Fonte: Autor

Figura 45 - Estrutura molecular esperada para o composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{asp})_2]$.

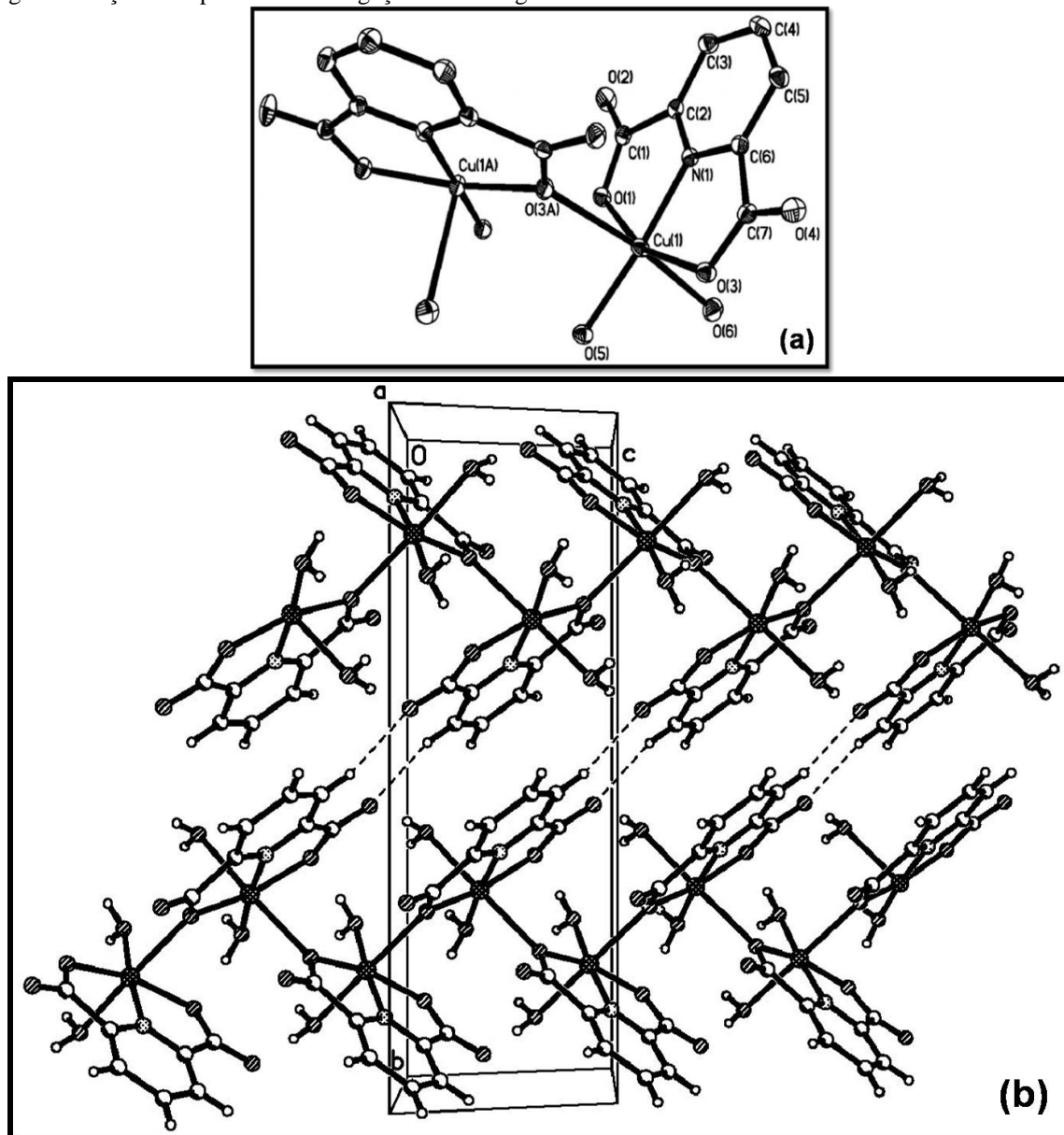


Fonte: Autor

A técnica de difratometria de raios-X de monocristal revelou tratar-se do composto de fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ver Figura 46) já relatado na literatura, no qual apenas o ligante piridínico e moléculas de água estão coordenados ao centro metálico. O complexo tem uma estrutura polimérica de cadeias zigzag infinitas, consistindo de íons $\text{Cu}(\text{II})$ em geometria octaédrica distorcida, coordenados por dois ligantes orgânicos (um deles, através de dois átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio, e o outro via um átomo de oxigênio de um ligante adjacente) e duas moléculas de água. Cada ânion piridínico conecta

então dois íons cobre via μ_2 -O. As cadeias 1D são ligadas via ligações de hidrogênio para formar folhas bidimensionais, como ilustrado na Figura 46b.

Figura 46 - (a) Estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$; (b) empacotamento cristalino visto ao longo da direção *a* do polímero com ligações de hidrogênio entre cadeias.



Fonte: Xie, c. et al.⁷⁰

4.1.2 Reação do $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ com os ligantes imidazol e 2,6-piridinodicarboxílico

Continuando com o propósito de obtenção de uma MOF inédita de Cu(II) contendo ligantes mistos, investigamos a possibilidade de utilização da rota sintética por difusão, utilizando dois ligantes diferentes, o imidazol e o composto 2,6-piridinodicarboxílico. No entanto, no final de 2013, exatamente a mesma MOF que obtivemos (ver caracterizações a seguir), teve a sua estrutura reportada na literatura⁷¹.

A Figura 47 mostra os espectros na região do infravermelho dos ligantes livres imidazol e ácido 2,6-piridinodicarboxílico e da MOF $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$, enquanto os principais modos vibracionais estão compilados na Tabela 5. As principais bandas do grupo carboxilato do ligante piridínico podem ser observadas no espectro do composto em 1667 e 1328 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais $\nu_{as}\text{COO}^-$ e $\nu_s\text{COO}^-$. Uma outra banda importante pode ser vista em 1551 cm^{-1} e atribuída ao modo vibracional de estiramento do grupo $\text{C}=\text{N}$. Deve ser destacada, ainda, a presença de uma banda em 3439 cm^{-1} (νOH) revelando a presença de água no composto. E as bandas relativamente fracas observadas em $3109\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às vibrações νCH .

Figura 47 - Espectros na região do IV dos ligantes livres imidazol, ácido 2,6-piridinodicarboxílico e do composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$.

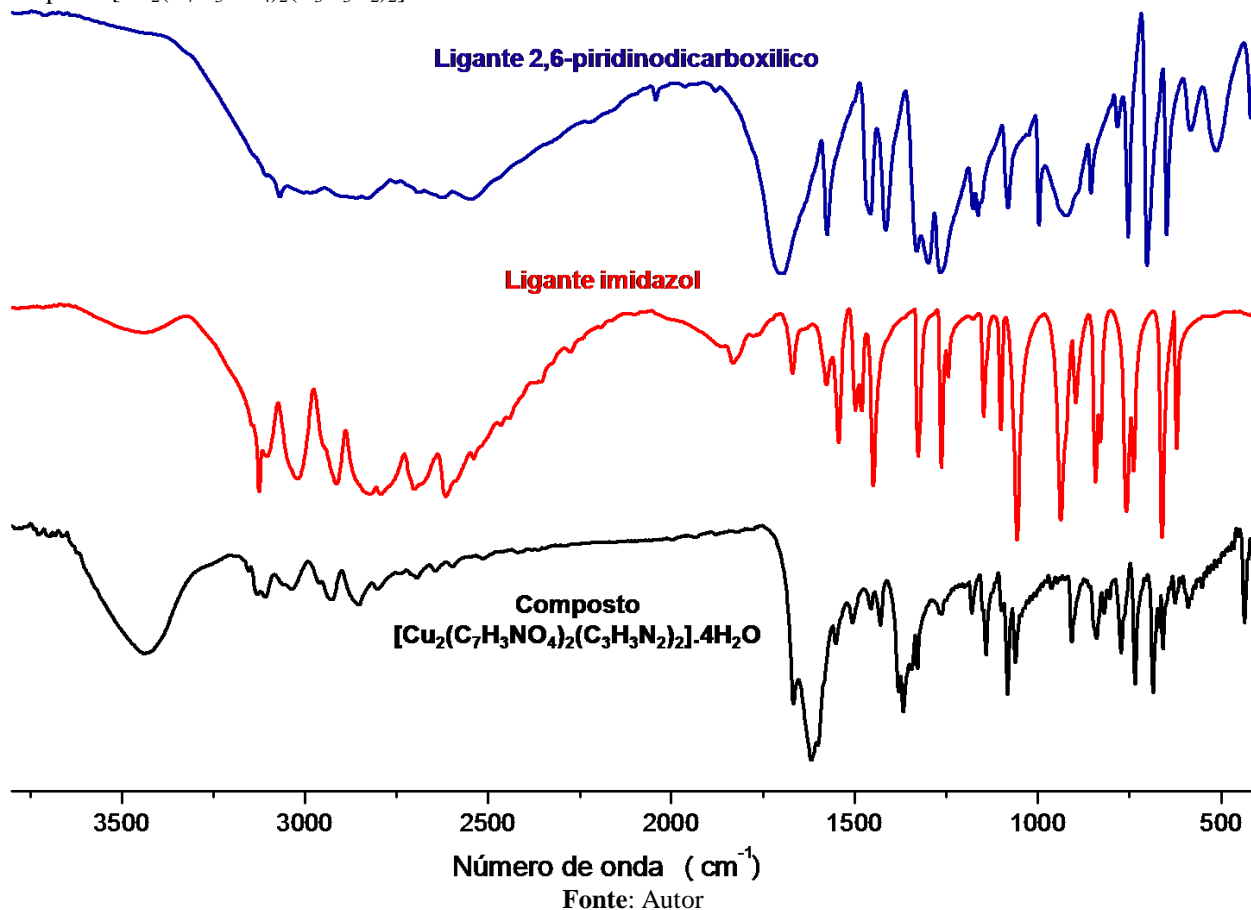


Tabela 5 - Atribuição dos principais modos vibracionais (cm^{-1}) dos ligantes livres imidazol, ácido 2,6-piridinodicarboxílico e da MOF $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$

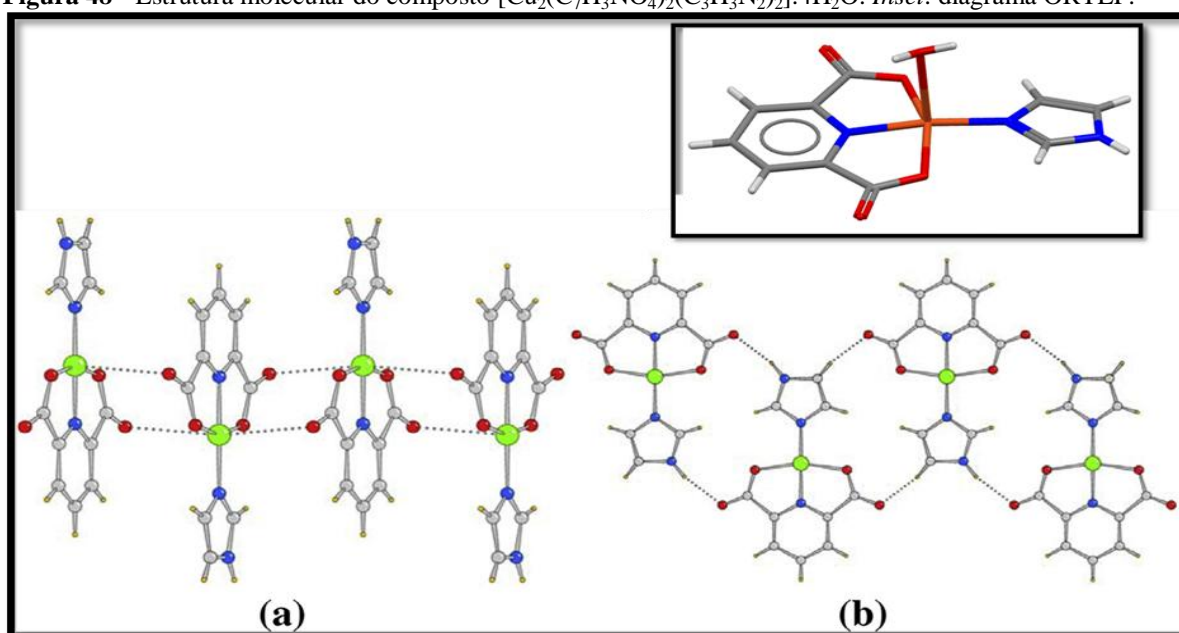
Ligante imidazol	Ligante ácido 2,6-dicarbóxi-piridinico	$[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$	Atribuições dos modos vibracionais
3430 br	-	3439 br	ν OH
-	1696 s	1667 s	ν_{as} (COO^-)
-	-	1551 w	ν C=N
1620 s	-	1328 s	ν_{as} (COO^-)
1575	1575 w	-	ν C=N
-	-	1551 m	ν C=N
-	1463 m	-	ν C-N
1450 m	-	-	ν C-N
-	-	1430 w	ν C-N
-	-	1328 m	ν_{s} (COO^-)
1577 w	1577 m	-	δ ($\text{C}=\text{C}$) _{anel}
-	-	435	Cu-N

s = strong; sh = shoulder; br = broad; m = medium; w = weak; vw = very weak; ν = stretching; δ = bending

Os resultados de análise elementar dos monocristais azuis obtidos neste trabalho se aproximam muito daqueles calculados para o composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$: Exp. (calc.): 36,37 (40,43) %C; 2,16 (2,33) %H; 12,91 (14,17) %N. Os desvios observados podem ser associados com a presença de moléculas de solvente nos poros do material.

A Figura 48 mostra a estrutura molecular obtida pela técnica de difratometria de raios-X de monocristal realizada em São Carlos, pelo grupo de cristalografia do Prof. Javier Ellena. Pela análise da figura, pode ser atestado tratar-se esse composto do mesmo relatado na mesma época pela literatura, o composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

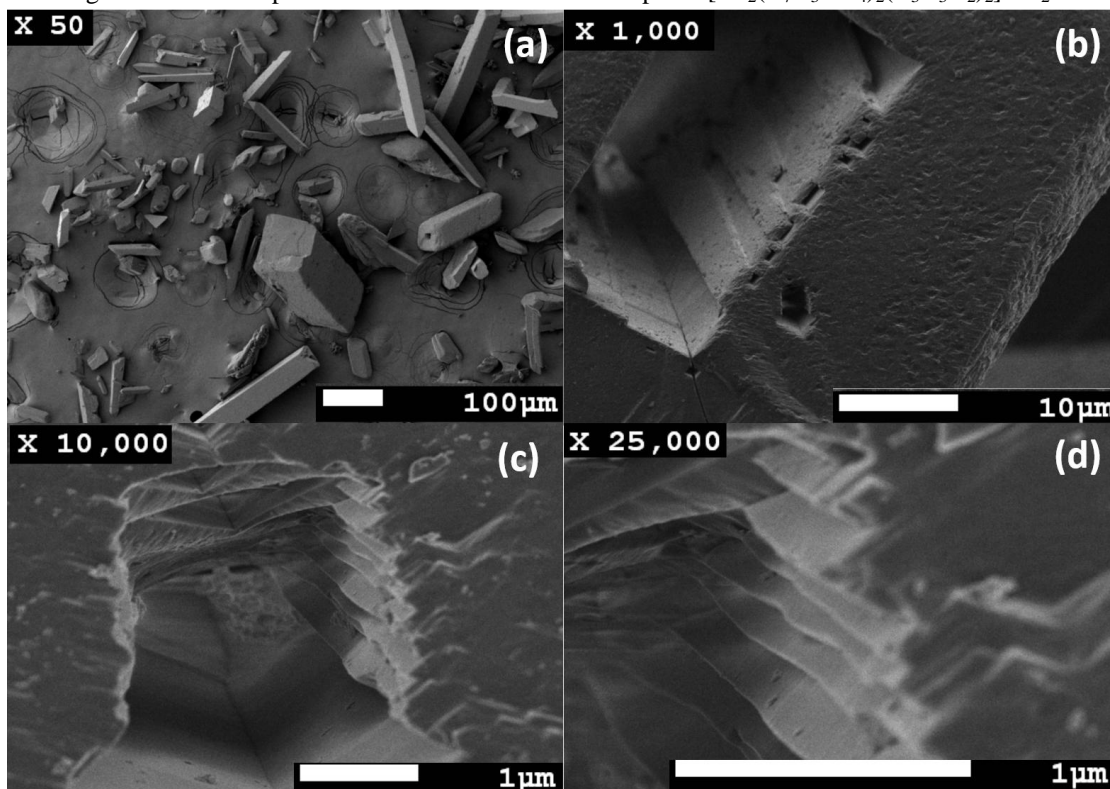
Figura 48 - Estrutura molecular do composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Inset: diagrama ORTEP.



Fonte: Mistri; Zangrando; Manna.⁷¹

A Figura 49 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) obtidas para o composto, que permitem verificar a morfologia e o tamanho dos cristais obtidos para o composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. As imagens permitem verificar que o composto se assemelha a um prisma de base quadrada na forma de bastão, com tamanhos entre aproximadamente 50 a 200 μm .

Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Autor

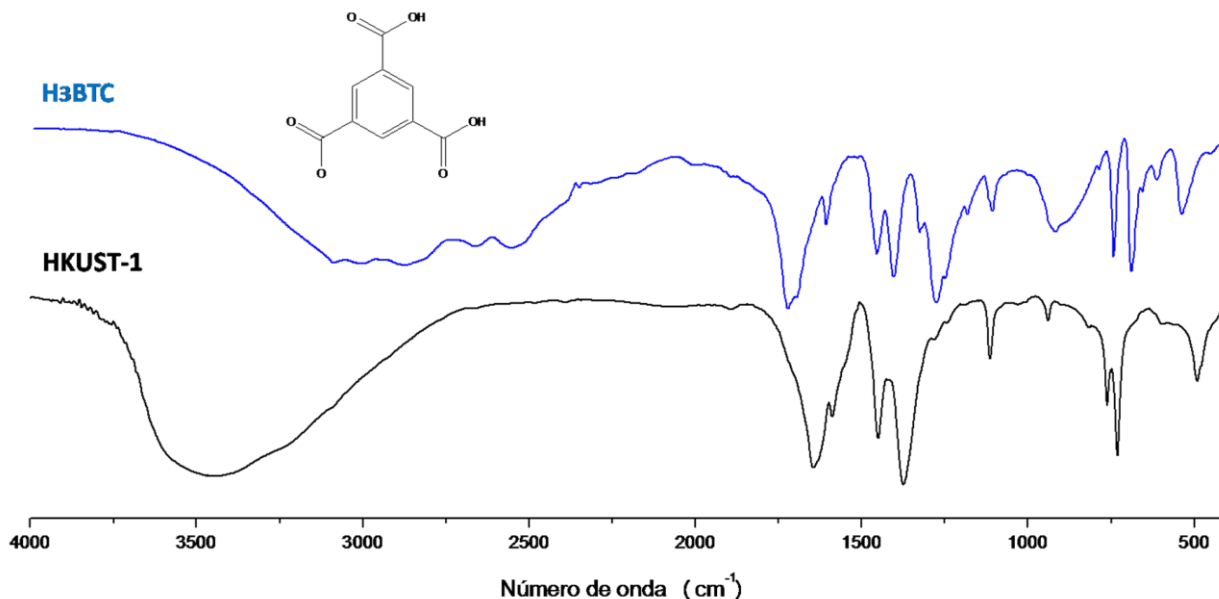
4.2 HKUST-1 em sistemas de liberação de fármaco

4.2.1 Espectroscopia vibracional no IV

Os espectros vibracionais na região do IV de ácidos carboxílicos apresentam bandas características de absorção, que são normalmente observadas com alta intensidade na região de $1690\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ e estão associadas ao estiramento da ligação ($\nu\text{C}=\text{O}$). Os espectros vibracionais do ligante H_3BTC (ácido trimésico) e da MOF **HKUST-1**, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, estão ilustrados na Figura 50 e as atribuições dos modos vibracionais⁷² estão apresentadas na Tabela 6. Os principais resultados desse estudo espectroscópico que merecem destaque, referem-se aos deslocamentos, respectivamente, das bandas associadas aos modos vibracionais $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}-\text{O}$ e δOCO de 1716 , $1400\text{-}1323\text{-}1105$ e $740\text{-}686\text{ cm}^{-1}$ no ligante livre para 1644 , $1373\text{-}1289\text{-}1113$ e $763\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ no **HKUST-1**, comprovando a coordenação do ligante ao íon $\text{Cu}(\text{II})$ através dos grupos carboxílicos do

composto orgânico⁷². Merecem destaque também as duas bandas associadas às ligações de hidrogênio do tipo OH...O entre moléculas do ácido trimésico, observadas em 1276 e 918 cm⁻¹, e que estão naturalmente ausentes no espectro vibracional do complexo de cobre⁷². Por outro lado, a banda larga e intensa centrada em aproximadamente 3453 cm⁻¹ observada apenas no espectro vibracional da **HKUST-1** está relacionada à presença de moléculas de água no composto de cobre(II).

Figura 50 - Espectros vibracionais no infravermelho do ligante H₃BTC e da MOF **HKUST-1**.



Fonte: Autor

Tabela 6 - Atribuição dos modos vibracionais do ligante H₃BTC e no HKUST-1.

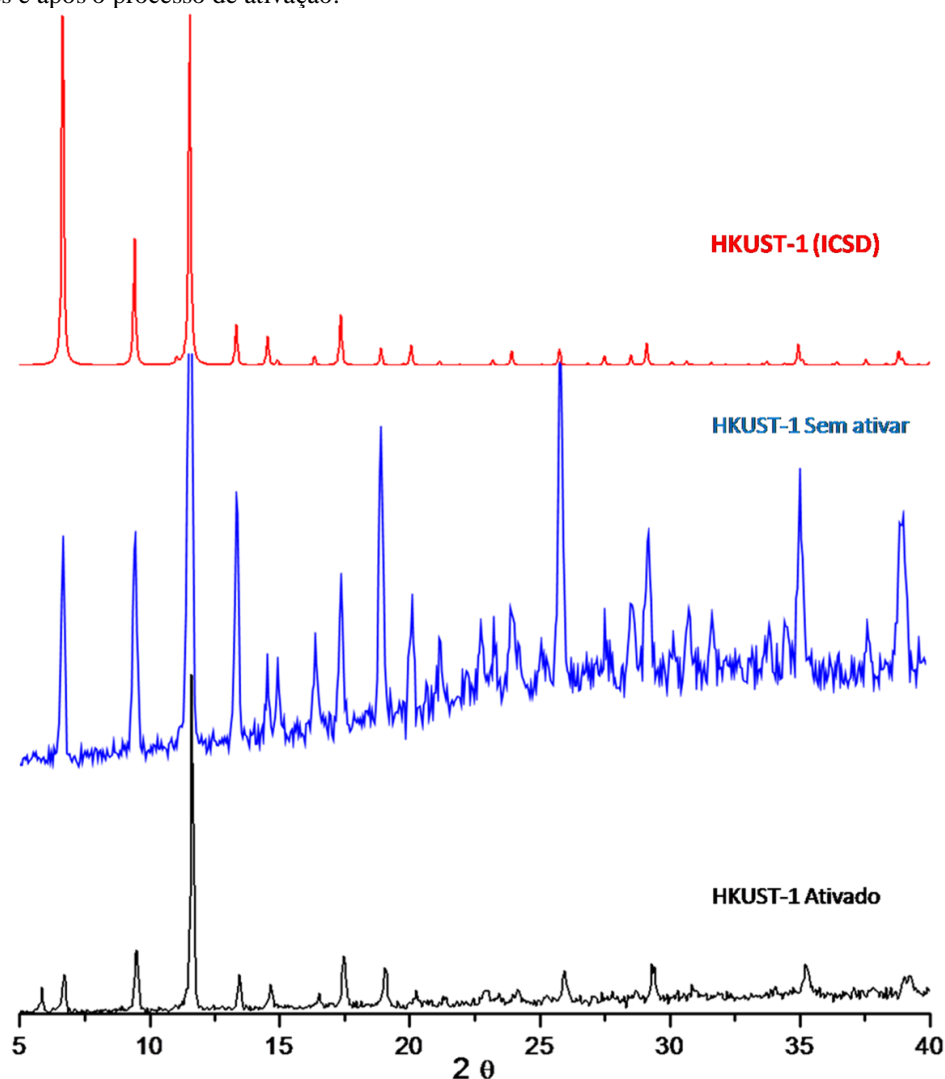
Ligante livre H ₃ BTC Número de onda (cm ⁻¹)	MOF HKUST-1 Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições dos modos vibracionais
-	3453 s	ν OH
3087 vw	-	ν CH
3009 vw	-	ν CH
1716, 1701 sh	1644 s, br	ν C=O
1603 w	1587 w	δ OH, ν CC
1450 m	1449 m	ν CC, δ CH
1400 s	1373 vs	ν C-O
1323 w	1289 vw	ν C-O
1276 s	-	H _{bond}
1105 w	1113	ν CO, δ CH
918 m, br	-	H _{bond}
740 s	763 m	δ CO
686 s	730 s	δ CO
536 m	-	δ CO, δ _{anel}
	490m	ν Cu-O

s = strong; sh = shoulder; br = broad; m = medium; w = weak; vw = very weak; ν = stretching; δ = bending.

4.2.2 Difração de raios-X de pó

A difração de raios-X possibilita averiguar a natureza amorfa ou cristalina das substâncias, além de verificar o sucesso ou não na obtenção da fase desejada. A Figura 51 apresenta os difratogramas de pó da MOF **HKUST-1**, antes e após a submissão ao processo de ativação (150 °C, 24h, sob vácuo). Como pode ser observado, o material obtido após a ativação (**HKUST-1-ativado**) e sem ativar manteve praticamente o mesmo padrão de difração de raios-X obtido através da base de dados - *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) - referentes à estrutura da **HKUST-1**. Pode-se inferir, portanto, que o processo de ativação não alterou significativamente a estrutura cristalina do **HKUST-1**, evidenciando que não houve o colapso da estrutura, uma vez que é conhecido da literatura o colapso de muitas estruturas quando as cavidades de um MOF são esvaziadas.

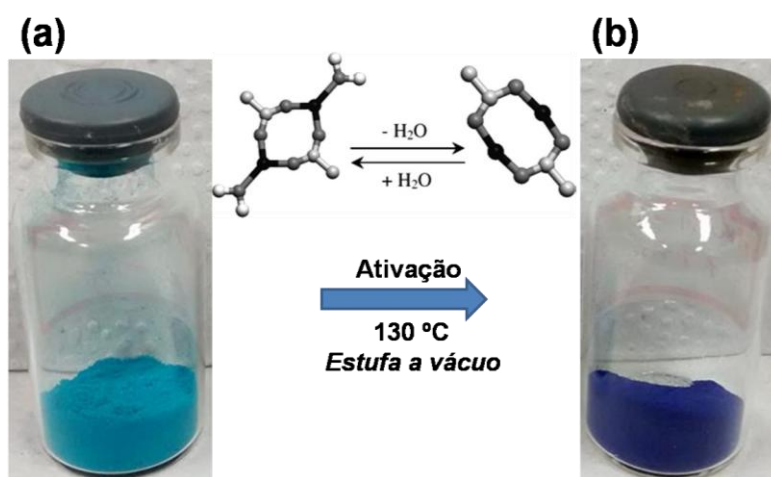
Figura 51 - Padrão de difração de raios-X de pó para o **HKUST-1** simulado e para o **HKUST-1** obtido no laboratório, antes e após o processo de ativação.



Fonte: Autor

No entanto, como pode ser observado na Figura 52, houve uma alteração na cor do material de azul para violeta após a ativação, fato esse também recentemente reportado na literatura⁷³. Esse fato pode ser atribuído à remoção das moléculas de água covalentemente coordenadas aos centros de cobre e à transição *d-d* associada dos íons de cobre. De fato, ao desidratar a primeira esfera de coordenação dos sítios de Cu^{2+} há um encurtamento na distância Cu-Cu com a consequente distorção das ligações Cu-O causando o aparecimento dos sítios de coordenação insaturados de Cu^{2+} que estão voltados para a parte interna do poro²⁴ (ver *inset* da Figura 52). Os íons de Cu^{2+} estão ligados através de uma ligação fraca e o sítio de coordenação axial residual é preenchido por uma molécula de água fracamente ligada. As moléculas de água apontam para o centro do poro (ver Figura 52).

Figura 52 - Amostras de **HKUST-1** (a) como amostra recém-preparada e (b) amostra ativada.

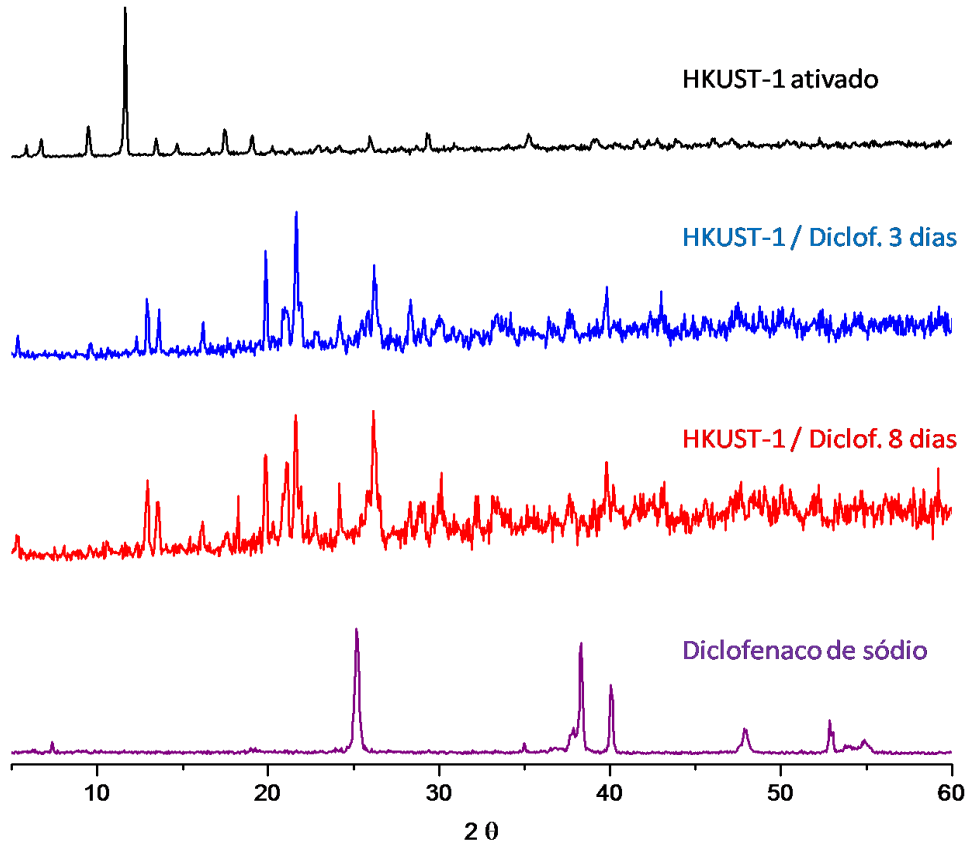


Fonte: Autor

4.2.3 Ensaio de encapsulamento do fármaco diclofenaco sódico

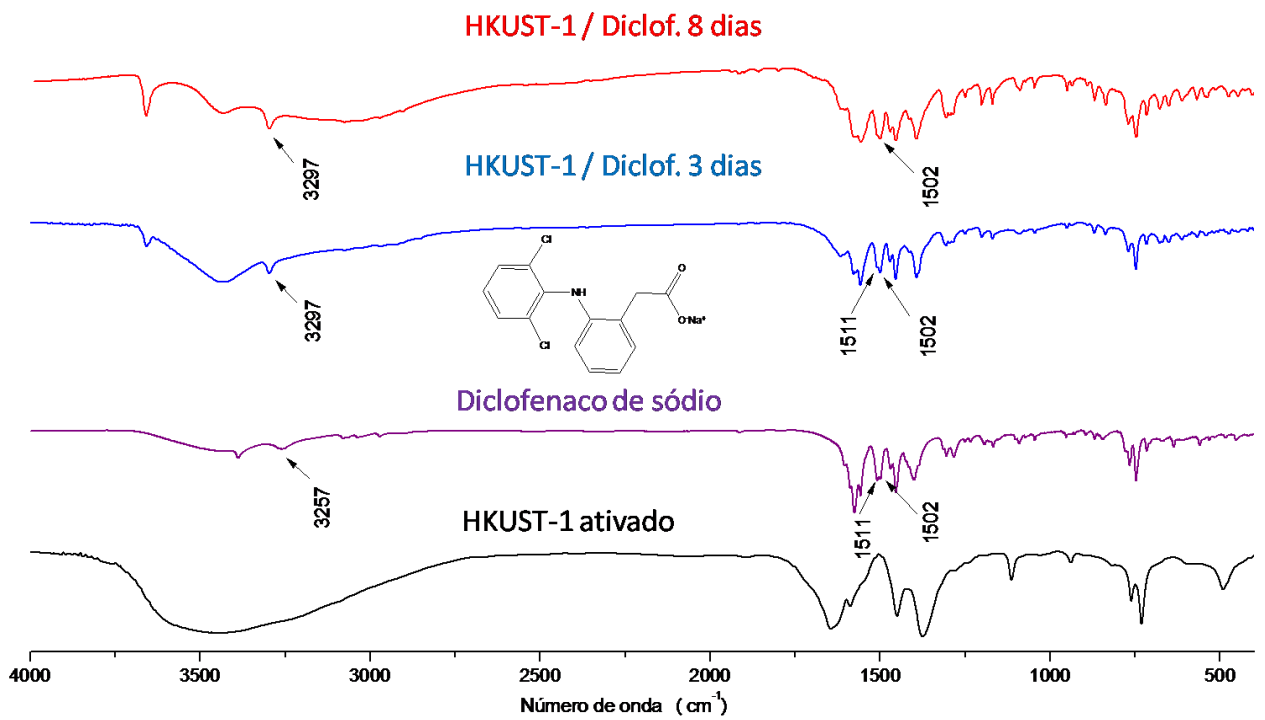
O **HKUST-1-ativado** foi submetido, então, a ensaios de encapsulação do fármaco diclofenaco sódico em água. Na tentativa de entender se o processo havia sido realizado com sucesso, foram realizados estudos de difratometria de raios-X de pó e espectroscopia no IV e, cujos resultados estão ilustrados nas Figuras 53 e 54, respectivamente.

Figura 53 - Padrão de difração de raios-X de pó para o **HKUST-1-ativado**, diclofenaco de sódio livre e pellets após encapsulação por 3 e 8 dias



Fonte: autor

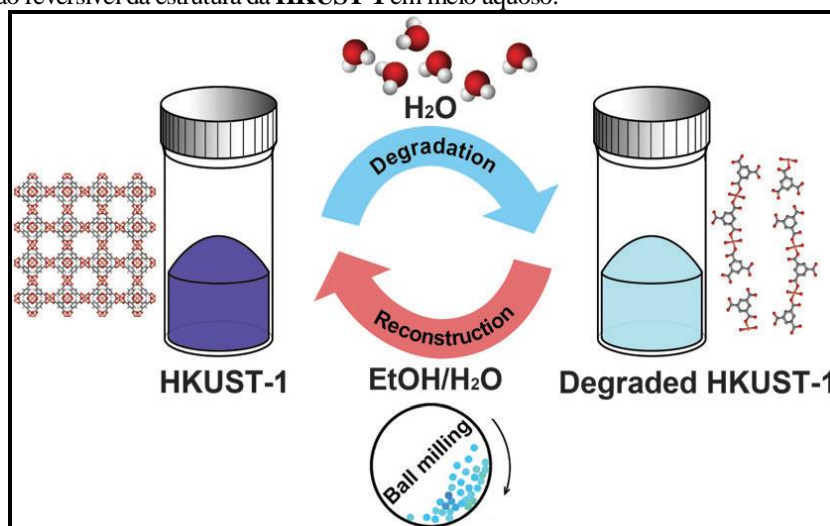
Figura 54 - Espectros no infravermelho do **HKUST-1-ativado**, do **diclofenaco sódico** livre e dos pellets obtidos após 3 e 8 dias de encapsulação do fármaco.



Fonte: Autor

O principal resultado a ser destacado a partir do estudo DRX é que os difratogramas dos pellets permitem afirmar não tratarem-se mais de espécies derivadas da **HKUST-1**, já que os principais picos de difração da MOF não foram mais observados. O que se observa de fato nesses dois casos é a formação de um composto de menor grau de cristalinidade, que provavelmente deve ter coordenado à moléculas de diclofenaco. Com o objetivo de entender o comportamento dessa MOF em água, foi realizada uma pesquisa na literatura, que pode explicar convincentemente o que estava ocorrendo⁷⁴. Como ilustra a Figura 55, a MOF não é estável em meio aquoso, sendo degradada parcial- ou totalmente, dependendo do tempo de exposição ao solvente. O artigo relata, no entanto, que esse processo pode ser revertido, regenerando a estrutura original da **HKUST-1** em meio etanol/água usando um moinho de bola (ou um reator mecanoquímico).

Figura 55 - Degradação reversível da estrutura da **HKUST-1** em meio aquoso.



Fonte: Sun et al.⁷⁴

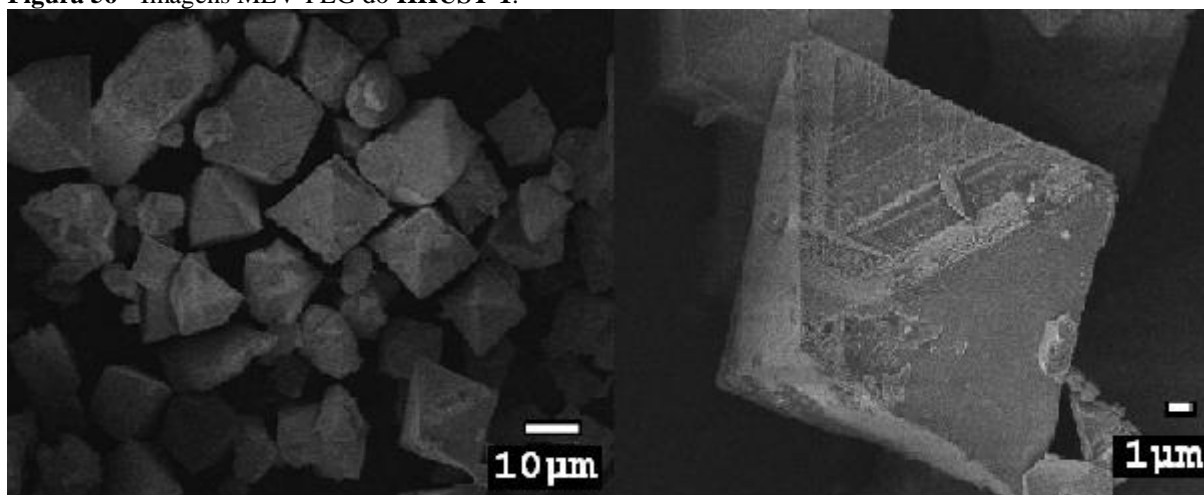
Por outro lado, a espectroscopia vibracional mostra que após a ativação da **HKUST-1** ainda possui bandas referentes ao estiramento de ν (OH) em 3453 cm^{-1} , isso ocorre porque a **HKUST-1** é higroscópica. Além disso, mostra a interação da molécula de diclofenaco com os íons de Cu(II) do material obtido após a degradação. Como claramente pode ser observado na Figura 54, deve estar havendo a coordenação do diclofenaco aos íons cobre(II) através do grupo NH do fármaco (ver fórmula estrutural no *inset* da Figura 54), formando então ligações covalentes do tipo Cu-N. Essa conclusão pode ser tirada a partir do deslocamento da banda⁷⁵ ν (N-H) observada em 3257 cm^{-1} no diclofenaco de sódio livre para 3297 cm^{-1} nos espectros dos pellets. Uma segunda possibilidade de coordenação aos íons cobre(II) poderia ter ocorrido através do grupo carboxilato do fármaco, o que parece pouco provável nesse caso já que as bandas associadas a esse grupo funcional, observadas em 1502 e 1511 cm^{-1} , ocorrem exatamente nas mesmas

posições nos três espectros (fármaco livre e após encapsulação de 3 e 8 dias), tendo havido apenas uma pequena alteração em suas intensidades relativas.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 56 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), mostrando o hábito cristalino (morfologia externa) e o tamanho dos cristais obtidos para o **HKUST-1** neste trabalho.

Figura 56 - Imagens MEV-FEG do **HKUST-1**.

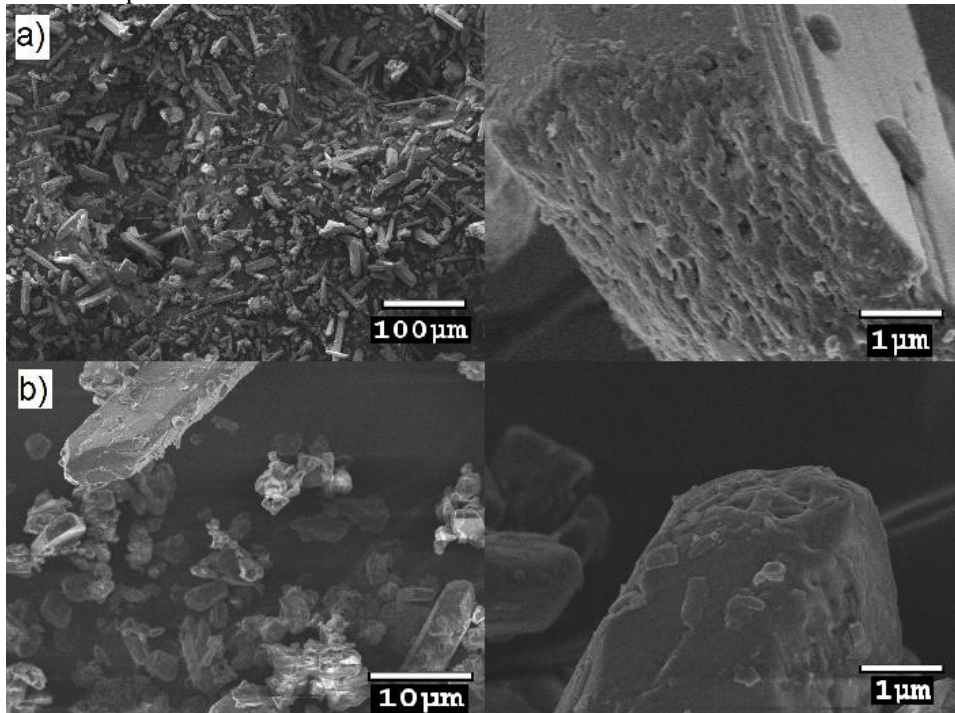


Fonte: Autor

As imagens permitem verificar que há certa uniformidade de forma e tamanho dos monocristais obtidos. O composto se organiza na forma de cristais octaédricos, com dimensão na ordem de 15 - 20 μm .

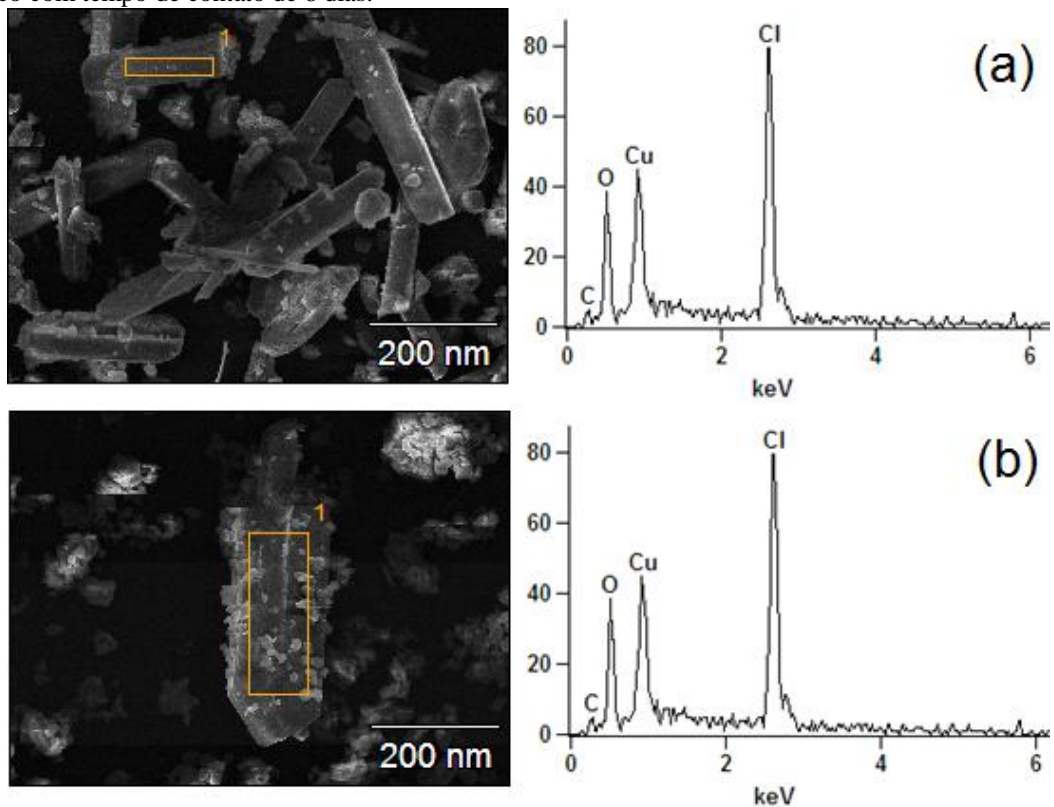
Após os ensaios de encapsulação com o diclofenaco de sódio, os cristais apresentam-se de uma forma bastante distinta, como os resultados de DRX já mostraram na Figura 53. Como pode ser visto na Figura 57, após a degradação da estrutura da **HKUST-1** em água, formam-se cristais preferencialmente na forma de bastões, de tamanho entre 10 - 70 μm . Pode ser observado como mostra a Figura 58, a presença do fármaco nesses cristais, o que foi confirmado por EDS, através do aparecimento do pico em $\sim 2,5$ keV referente ao cloro presente na estrutura do fármaco.

Figura 57 - Imagens MEV-FEG: a) **HKUST-1/diclofenaco** com tempo de contato de 3 dias; b) **HKUST-1/diclofenaco** com tempo de contato de 8 dias.



Fonte: Autor

Figura 58 - Microanálise por EDS: (a) **HKUST-1/diclofenaco** com tempo de contato de 3 dias; (b) **HKUST-1/diclofenaco** com tempo de contato de 8 dias.



Fonte: Autor

Concluindo, os resultados desse experimento pela primeira vez realizado do que seja do nosso conhecimento, revelaram a interação do diclofenaco de sódio com fragmentos gerados na degradação do **HKUST-1** em água, via formação de ligações do tipo Cu-N.

4.3 MOF-INZ (HKUST-1 funcionalizada com isoniazida) como catalisador heterogêneo na cicloadição de CO₂

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 59 ilustra os espectros vibracionais na região do IV do **MOF-INZ** comparando com o seu precursor **HKUST-1-ativado** e o ligante isoniazida. Após a funcionalização pós-síntese (PSM), pode-se observar as vibrações características de grupos carboxilatos coordenados aos íons metálicos⁷² na região de 1645-1587 cm⁻¹ ($\nu_{as}COO^-$) e 1455 cm⁻¹ (ν_sCOO^-) reforçando o indicativo de que a estrutura da **MOF-INZ** é semelhante a do precursor **HKUST-1**. Observa-se também uma banda em 3248 cm⁻¹ atribuída ao estiramento⁷⁶ $\nu(NH)$, além das bandas em 1558 cm⁻¹ referente ao estiramento $\nu(C=N)$ e 1148 cm⁻¹ do estiramento⁷⁶ $\nu(N-NH)$. Esses resultados mostram com clareza o sucesso da PSM, uma vez que o ligante isoniazida coordenou-se através de um átomo de nitrogênio, como esperávamos, nos sítios metálicos vazios (*open metal sites*) da MOF **HKUST-1**, deixando o outro grupo NH₂ disponível para a interação com o CO₂. A Figura 60 apresenta o esquema da modificação da MOF, junto com as cores dos materiais, onde pode ser observada uma alteração da cor azul para verde, antes e após a funcionalização.

Figura 59 - Espectros na região do infravermelho do ligante **isoniazida**, do **HKUST-1- ativado**, e após a funcionalização com isoniazida (**MOF-INZ**).

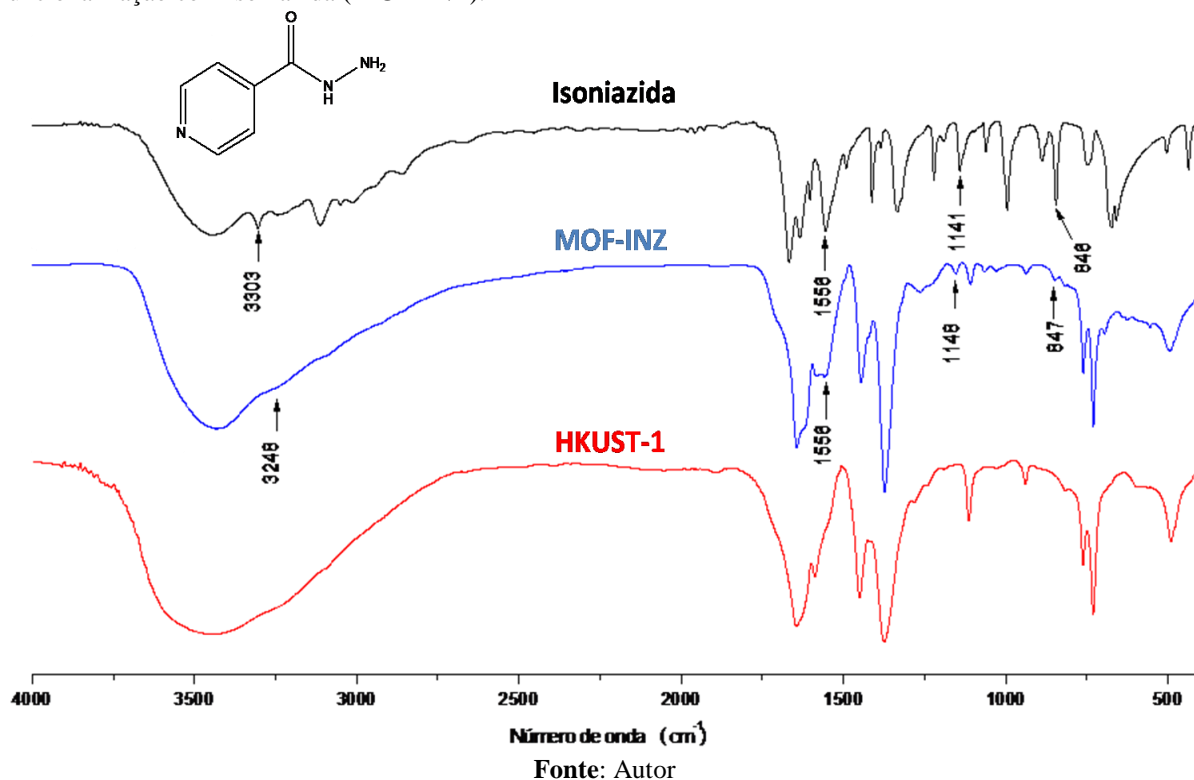
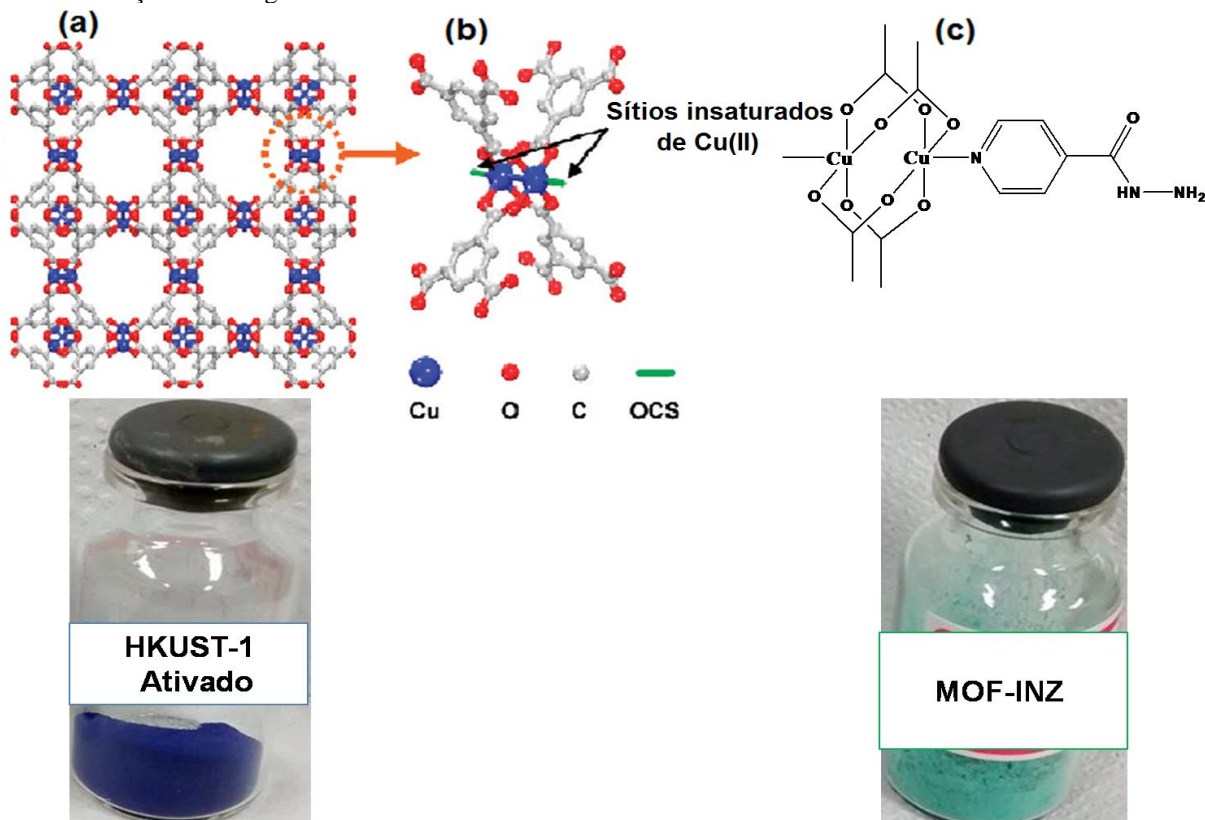


Figura 60 - (a) Estrutura do **HKUST-1** em uma visão bidimensional ao longo da direção (100); (b) SBU do tipo *paddlewheel* mostrando em verde os sítios livres de coordenação; (c) SBU do tipo *paddlewheel* após a funcionalização com o ligante isoniazida.



Fonte: Autor

A atribuição dos modos vibracionais presentes no **HKUST-1**, **MOF-INZ** e ligante **isoniazida** estão compiladas na Tabela 7.

Tabela 7 -Atribuição dos modos vibracionais do **HKUST-1**, do ligante **isoniazida** e do **MOF-INZ**.

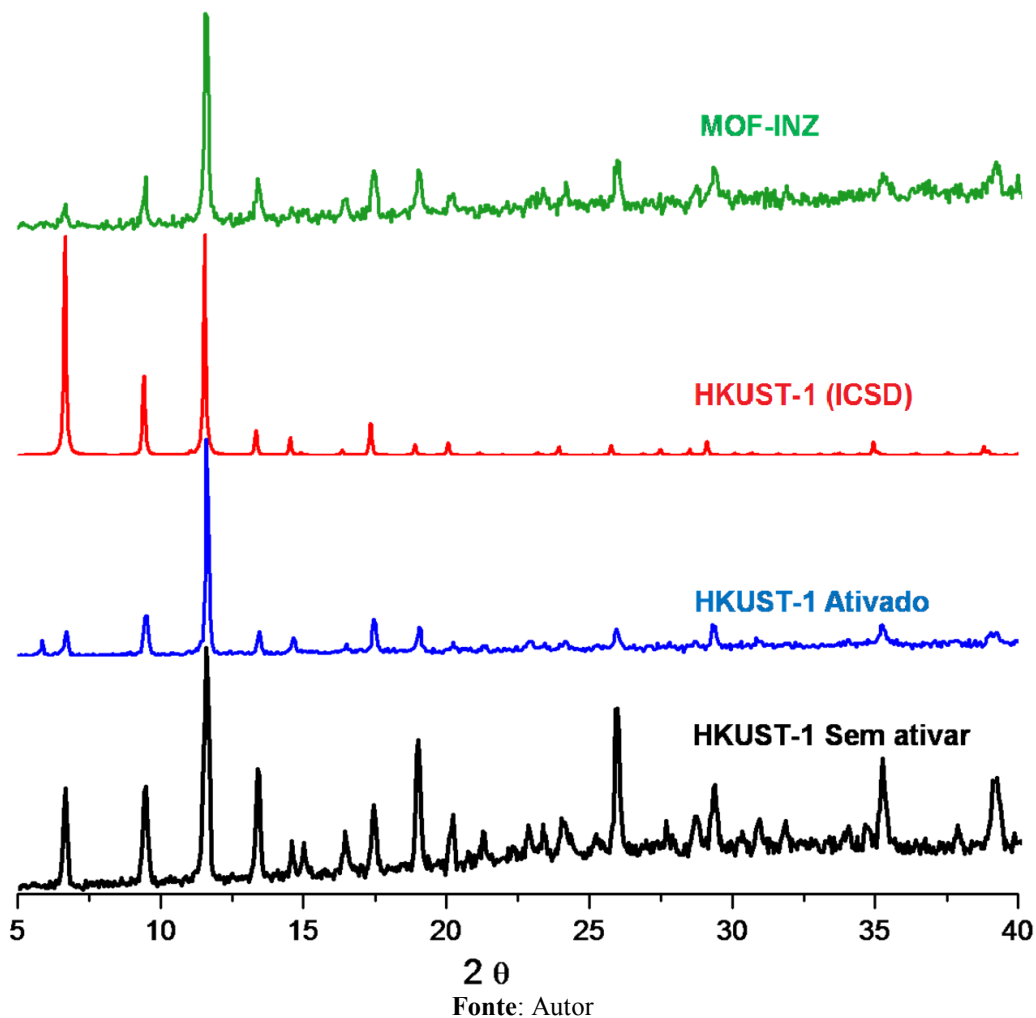
MOF HKUST-1 Número de onda (cm ⁻¹)	Ligante ISONIAZIDA Número de onda (cm ⁻¹)	MOF-INZ Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições dos modos vibracionais
3453	-	3432	ν OH
-	3303 m	-	ν(NH)
-	-	3248 vw	ν(NH)
-	3050 w	-	ν CH
1644 s, br	1667 vs	1645 s, br	ν C=O
1587 w	1602 m	1587 w	δ OH, ν CC
-	1558 w	1558 vw	ν (C=N)
1449 m	1488 m	1445 m	ν CC, δ CH
1373 vs	-	1371 vs	ν C-O (ν ₁₄)
1289 vw	-	1265 vw	ν C-O (ν ₁₆)
-	1141 w	1148 w	ν(N-NH)
1113m	-	-	ν CO
-	846 w	847 vw	ν _{anel} (C-N-C)
490 m	-	490	ν Cu-O

s = strong; sh = shoulder; br = broad; m = medium; w = weak; vw = very weak; ν = stretching; δ = bending.

4.3.2 Difração de raios-X de pó

A Figura 61 mostra os difratogramas de raios-X de pó para a **HKUST-1** antes e após a ativação, do padrão de difração de raios-X obtido através da base de dados - *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) – referentes à estrutura²⁴ da **HKUST-1** e aquele obtido após a funcionalização do **HKUST-1- ativado** (**MOF-INZ**). Como pode ser observado, após o processo de funcionalização da **HKUST1-ativado** com o ligante isoniazida, o mesmo padrão de difração de raios-X de pó pode ser observado para o novo material obtido (**MOF-INZ**). O fato da funcionalização não ter alterado a estrutura cristalina do **HKUST-1-ativado**, é um resultado bastante positivo e já observado anteriormente na literatura para esse mesmo material com outros ligantes de modificações^{27,66,77}.

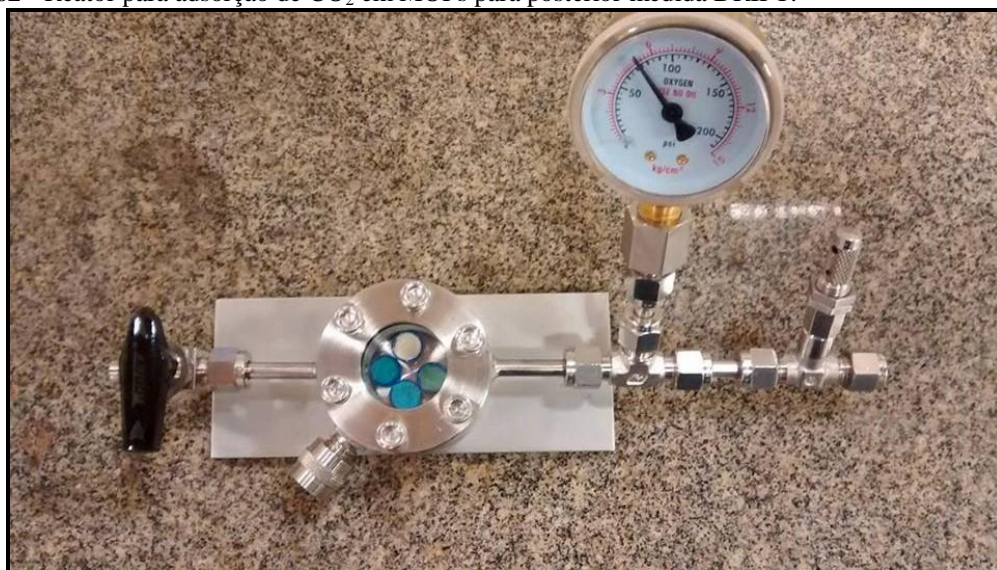
Figura 61 - Padrões de difração de raios-X de pó da **HKUST-1**, antes e após a ativação, do simulado e do material obtido após a funcionalização do **HKUST-1- ativado (MOF-INZ)**.



4.3.3 Espectroscopia DRIFTS para avaliação da interação de CO_2 com a MOF-INZ

A interação da **MOF-INZ**, provavelmente através do grupo amino da isoniazida, com moléculas de CO_2 foi investigada através da espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho via reflectância difusa (*diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy*, DRIFTS). O aparato usado para o experimento de adsorção de CO_2 usando uma pressão de 5 atm está ilustrado na Figura 62.

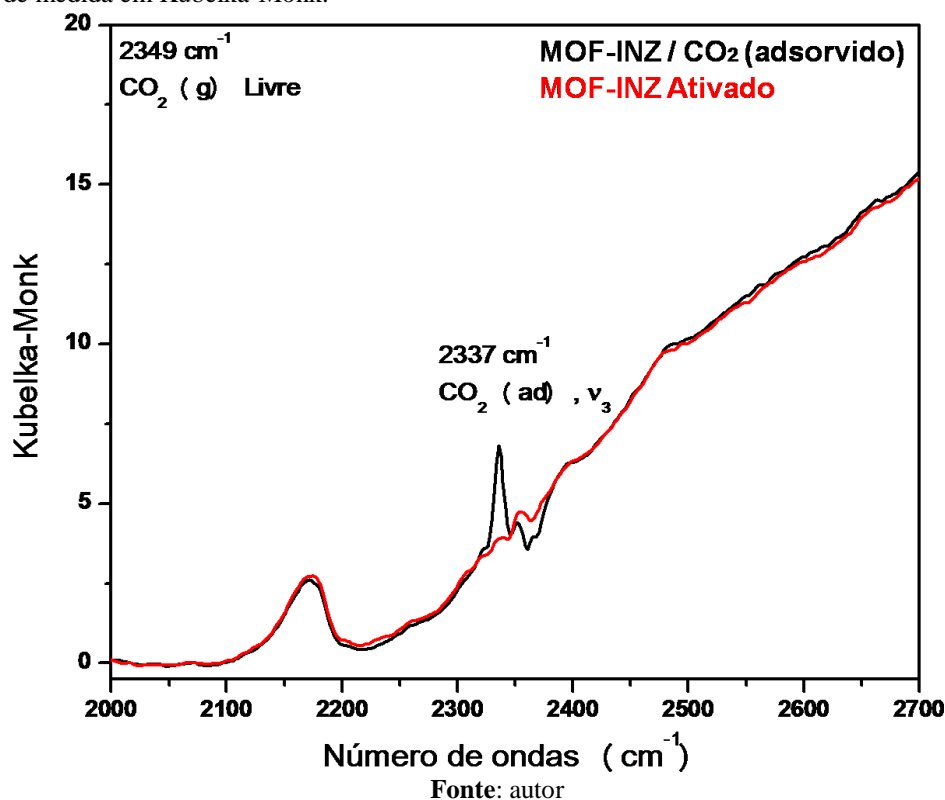
Figura 62 - Reator para adsorção de CO₂ em MOFs para posterior medida DRIFT.



Fonte: autor

Os espectros obtidos, antes e após a interação com dióxido de carbono estão ilustrados na Figura 63. Os padrões DRIFTS mostram evidência de interação entre CO₂ e a **MOF-INZ**, indicando armazenamento do gás na estrutura da matriz porosa. Como pode ser visto na figura, por causa da interação com a MOF, a banda de adsorção associada ao modo de estiramento assimétrico ν_3 , que é observada em 2349 cm⁻¹ para CO₂ (g) livre⁷⁸, sofre um deslocamento, acompanhado de um aumento significativo na intensidade, para 2337 cm⁻¹. Na adsorção de CO₂ dentro da MOF, o sítio de adsorção preferencial parece ser o ligante isoniazida, com os grupos NH₂ apontando para os poros da cavidade.

Figura 63 - Espectros DRIFTS da MOF-INZ, antes e após interação com CO₂, a temperatura ambiente, com unidades de medida em Kubelka-Monk.

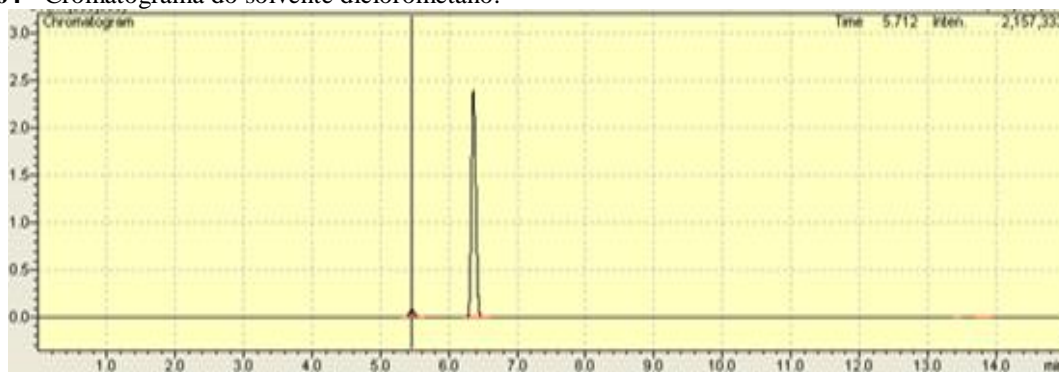


Estudos espectroscópicos no infravermelho de adsorção de CO₂ já relatados na literatura em MOFs apresentam bandas semelhantes⁷⁹. A espectroscopia na região do infravermelho aplicada a outros materiais adsorventes de CO₂ apresenta resultados semelhantes. Por exemplo, foram observados picos atribuído ao CO₂ (ad) durante ou após a exposição⁷⁹ de CO₂ para zeólitas (2352 cm⁻¹), polidimetilsiloxano (2335 cm⁻¹), gel de sílica (2342 cm⁻¹) e carvão poroso (2333 cm⁻¹).

4.3.4 Testes catalíticos de cicloadição de CO₂ ao óxido de propileno usando a MOF-INZ

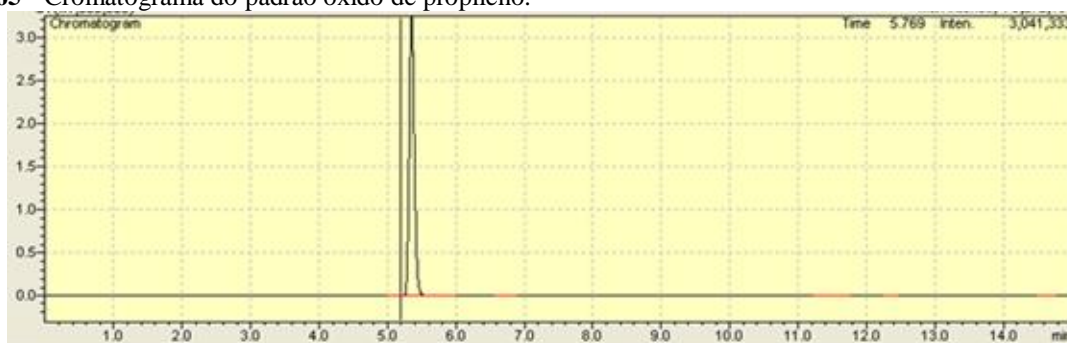
Antes do início dos ensaios de cicloadição de CO₂, os reatores foram testados e certificados que estavam livres de vazamentos. Essa parte do trabalho foi realizada em parceria com o Prof. Dr. Leandro Martins do Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat) do Instituto de Química de Araraquara. Inicialmente, obtiveram-se os cromatogramas do solvente diclorometano e dos padrões óxido de propileno e carbonato de propileno, representados nas Figuras 64-66, respectivamente.

Figura 64 - Cromatograma do solvente diclorometano.



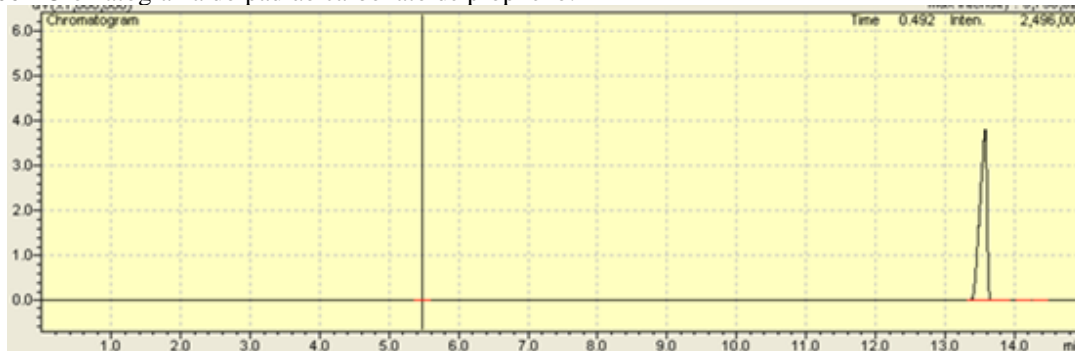
Fonte: Autor

Figura 65 - Cromatograma do padrão óxido de propileno.



Fonte: Autor

Figura 66 - Cromatograma do padrão carbonato de propileno.

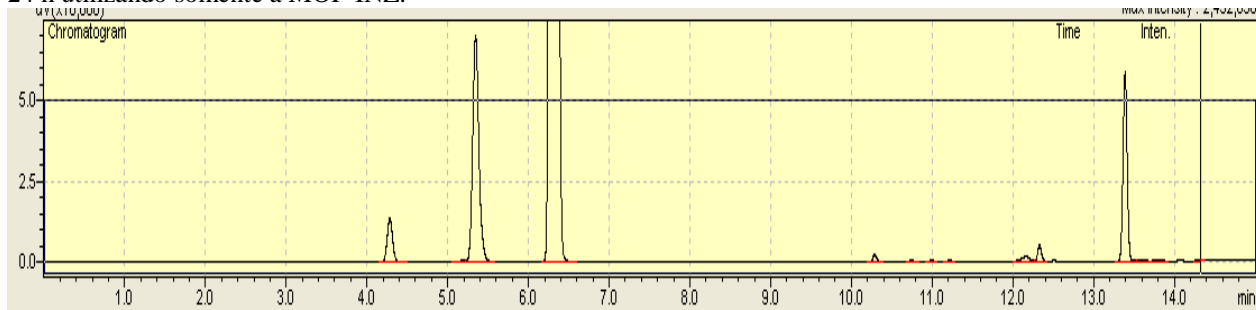


Fonte: Autor

Conhecendo-se os tempos de retenção associados aos picos do reagente óxido de propileno (5,15 min) e do produto carbonato de propileno (13,12 min) nos cromatogramas, foi possível analisar as amostras resultantes da reação de cicloadição de CO_2 . Os primeiros testes realizados consistiram na reação do óxido de propileno com o CO_2 , na presença da **MOF-INZ**, **MOF-INZ/TBAI** e somente com o TBAI em temperatura de 25 °C sob agitação por 24 e 72 horas. Após o término das reações, o reator foi resfriado com banho de gelo e despressurizado lentamente. Em seguida, as amostras foram centrifugadas para separação do catalisador (ver a seguir ensaios de caracterização da MOF recuperada) do sobrenadante que foi diluído em diclorometano e analisado por cromatografia gasosa. As Figuras 67 a 72

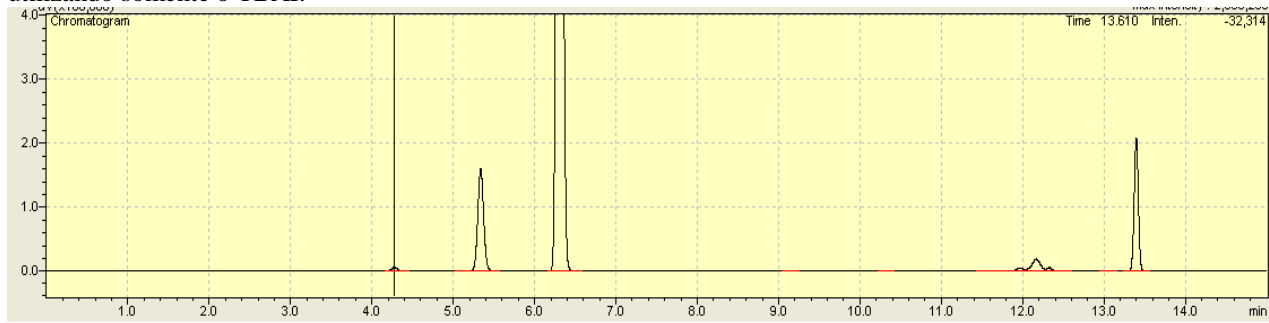
mostram os cromatogramas obtidos ao ser analisado o produto líquido da reação, para cada sistema catalítico investigado.

Figura 67 - Cromatograma obtido da reação catalítica de cicloadição CO_2 -epóxido realizada com o tempo de 24 h utilizando somente a MOF-INZ.



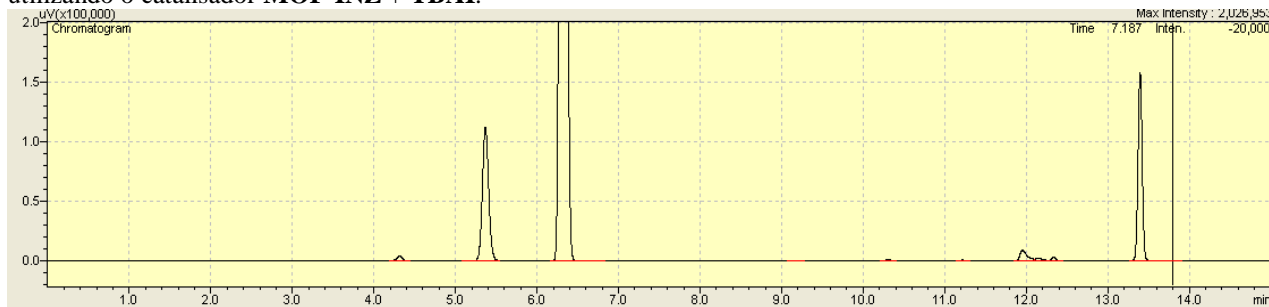
Fonte: Autor

Figura 68 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO_2 -epóxido realizada com o tempo de 24 h utilizando somente o TBAI.



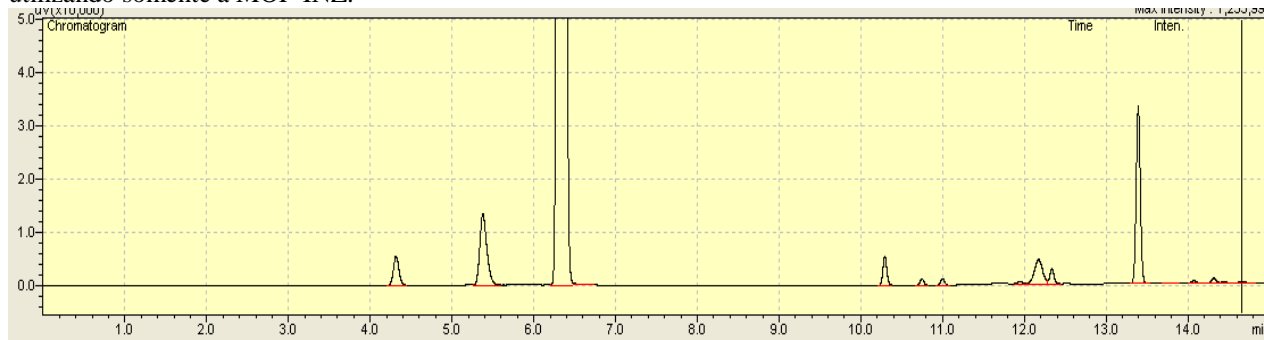
Fonte: autor

Figura 69 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO_2 -epóxido realizada com o tempo de 24 h utilizando o catalisador MOF-INZ + TBAI.



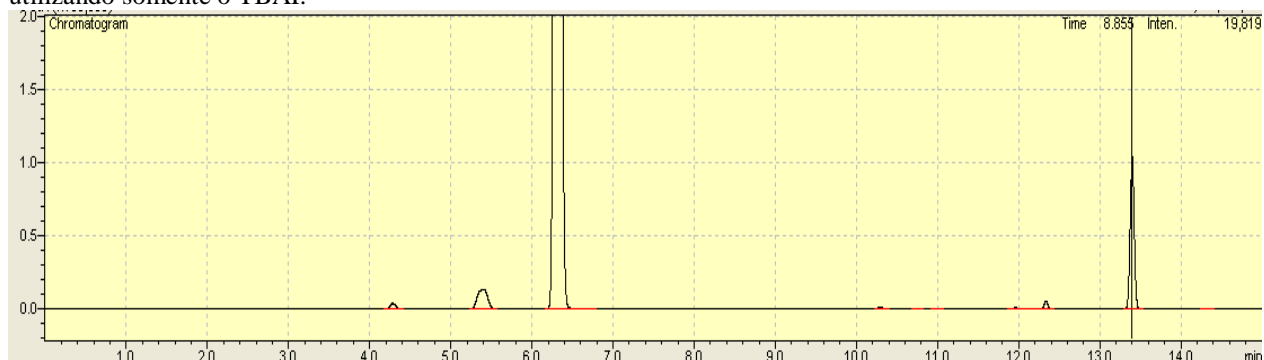
Fonte: Autor

Figura 70 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO₂-epóxico realizada com o tempo de 72 h utilizando somente a MOF-INZ.



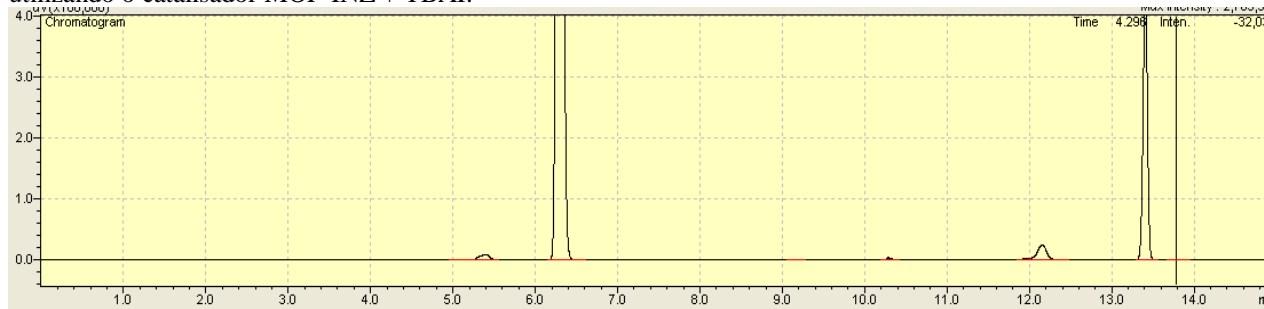
Fonte: Autor

Figura 71 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO₂-epóxico realizada com o tempo de 72 h utilizando somente o TBAI.



Fonte: Autor

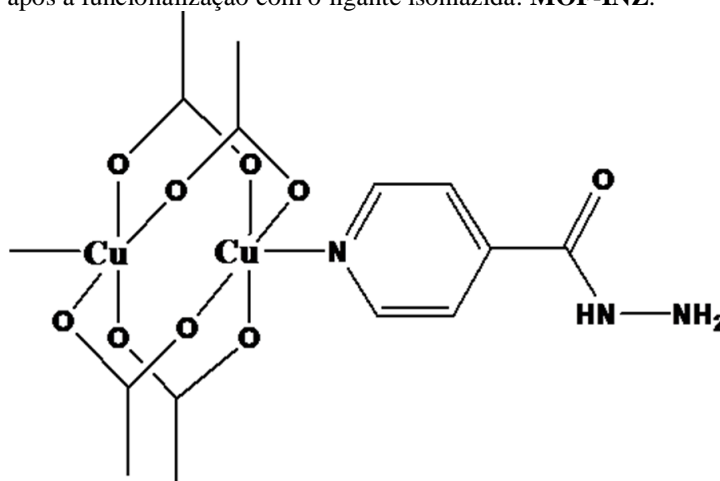
Figura 72 - Cromatograma da reação catalítica de cicloadição CO₂-epóxico realizada com o tempo de 72 h utilizando o catalisador MOF-INZ + TBAI.



Fonte: Autor

É importante destacar que, como já mostrado nessa Tese (ver Figura 36), além da presença de sítios ácidos para a interação com o epóxico, a basicidade do ligante (adjacente ao sítio ácido metálico no caso das MOFs) é também de grande importância para a interação com CO₂. De fato, isso contribuiu muito para que somente a **MOF-INZ** (ver Figura 73), sem o auxílio de um co-catalisador, pudesse ter apresentado uma conversão considerável, como mostrado nos cromatogramas uma vez que a **MOF-INZ** possui ambos os sítios básicos e ácidos, condição ideal para um melhor desempenho da reação de cicloadição.

Figura 73 - HKUST-1 após a funcionalização com o ligante isoniazida: MOF-INZ.



Fonte: Autor

Tipicamente, as condições reacionais na síntese de carbonatos orgânicos empregam uma pressão de dióxido de carbono de 70-100 atm e temperaturas de reação na faixa⁸⁰ de 100-200 °C. Pode-se verificar no trabalho de Zalomaeva et al.⁸⁰ que altas temperaturas e pressões na reação de cicloadição de CO₂ podem ser vantajosas, pois levam a um aumento na conversão do óxido de propileno. Porém, em consonância com os conceitos preconizados pela química verde, foi proposta uma reação que pudesse apresentar um rendimento razoável sem maiores consumos de energia. Assim, foi proposto o uso de um possível co-catalisador, o iodeto de tetrabutylamônio (TBAI). Os halogenetos de tetraalquilamônio são amplamente utilizados como co-catalisadores para as reações de epóxidos com CO₂ em condições brandas⁸¹. Portanto, testou-se a MOF-INZ com o TBAI e obteve um resultado bastante expressivo, porém, verificou-se através dos dados cromatográficos que o TBAI atua como um catalisador como verificado na literatura⁸², pois ele teve uma alta conversão de 48 e 75,7 % em 24 e 72 horas respectivamente (ver Tabela 8). Para a reação de cicloadição de CO₂ na qual o material MOF-INZ foi investigado como catalisador na conversão do óxido de propileno a carbonato de propileno, atingiu uma conversão da ordem de 35,6 e 59,6 % após 24 e 72 h de reação respectivamente (ver Tabela 8). O fato de ter sido obtido um resultado expressivo pode estar relacionado à alta capacidade de adsorção de CO₂ pela MOF funcionalizada. De fato, o único trabalho reportado até o momento na literatura⁸³ envolvendo cicloadição de dióxido de carbono sobre óxido de propileno catalisada pela MOF de Cu(II) HKUST-1 (não funcionalizada) apresenta rendimentos da ordem de 49% após 48 horas de reação, a 25 °C e 1 bar de pressão.

4.3.4.1 Quantificação do Carbonato de Propileno

Por definição a conversão de uma reação genérica pode ser escrita como

$$X_a = \frac{Na_0 - Na}{Na_0}$$

em que Na é o número de mol do reagente A pós reação e Na_0 o número de mol inicial. A fim de se obter quanto do reagente restou em uma reação, ou o quanto de produto foi produzido, costuma-se construir uma curva de calibração em que o número de mol final do reagente está em função da área sob o pico referente, no cromatograma, que apresenta uma equação de reta do tipo $A = f * N$.

No caso da reação aqui estudada, a de cicloadição de CO_2 , o óxido de propileno apresenta um ponto de ebulição muito baixo (cerca de $34^\circ C$) impossibilitando a criação de uma curva de calibração. Considerando que a reação de cicloadição não apresenta reações paralelas indesejáveis, o número de mol final de reagente (óxido de propileno) é igual a soma do número de mol inicial do óxido e do número de mol de produto formado. Fazendo uma analogia com as áreas sob o pico apresentado no cromatograma e considerando os fatores de correção das curvas de calibração, a conversão pode ser escrita em termos de área da seguinte maneira:

$$X_a = \frac{A_c + A_c - A_a}{A_{a_0}} = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

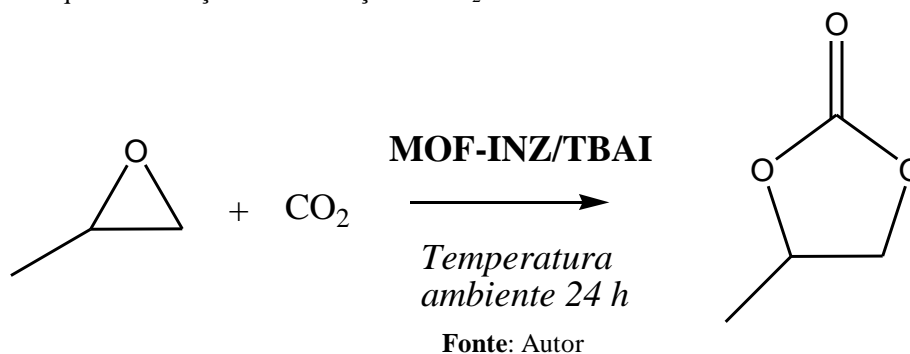
Considerando uma reação do tipo $A + B \rightarrow C$, no caso deste estudo A é o óxido de propileno e C o carbonato de propileno correspondente. Conhecendo a área sob a curva de todas as condições testadas, pode-se calcular a conversão de cada reação.

As conversões dos sistemas catalíticos **MOF-INZ**, **MOF-INZ/TBAI** e **TBAI** estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Conversão de CO₂ a carbonato de propileno.

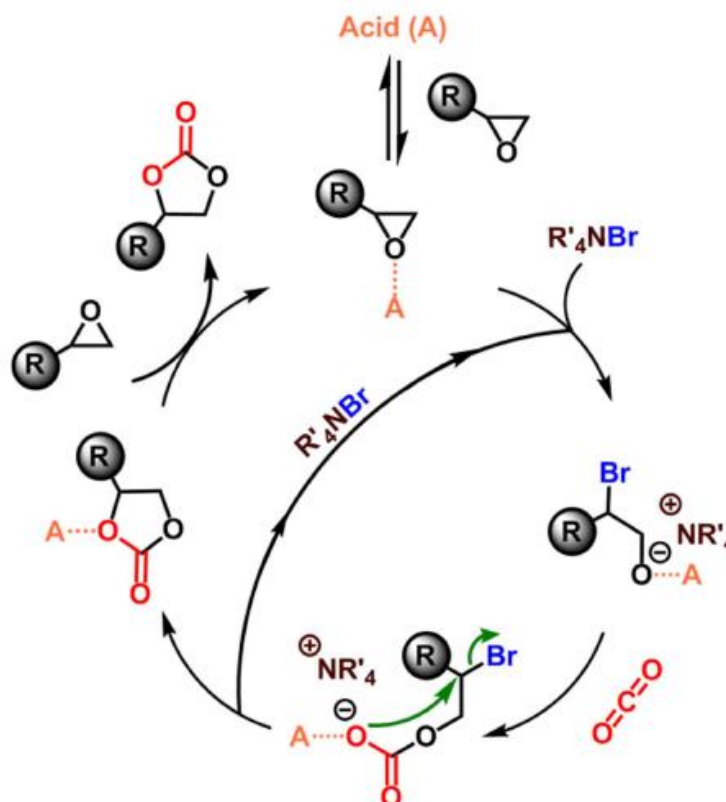
Amostras	Sistema catalítico	Tempo (horas)	Área do óxido de propileno	Área do carbonato de propileno	Conversão %
1	MOF-INZ	24	371857,8	205600,1	35,6
2	TBAI	24	804912,1	745535	48
3	MOF-INZ/TBAI	24	599999,7	557604,1	48,1
4	MOF-INZ	72	79777,8	117479,8	59,6
5	TBAI	72	116797,2	363529,1	75,68
6	MOF-INZ/TBAI	72	81172,0	1657122,1	95,3

A obtenção de carbonatos cíclicos via reação de cicloadição baseia-se numa reação de acoplamento dos epóxidos correspondentes com CO₂. Um perfil típico da reação entre óxido de propileno com CO₂ no sistema catalítico **MOF-INZ / TBAI** está ilustrado na Figura 74.

Figura 74 – Esquema da reação de cicloadição de CO₂.

A Figura 75 ilustra o mecanismo proposto por alguns autores para a reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos na presença do co-catalisador brometo de tetraalquilamônio. Como pode ser visto, ele envolve um catalisador ácido (por exemplo, um íon metálico ou um próton) (A) que se coordena ao epóxido, ativando-o assim em direção ao ataque nucleofílico pelo co-catalisador (tipicamente um halogeneto de tetraalquilamônio) para formar um halo-alcóxido⁵⁵. Este intermediário halo-alcóxido pode então reagir com dióxido de carbono através de cicloadição, para produzir o carbonato cíclico com regeneração do co-catalisador⁵⁵.

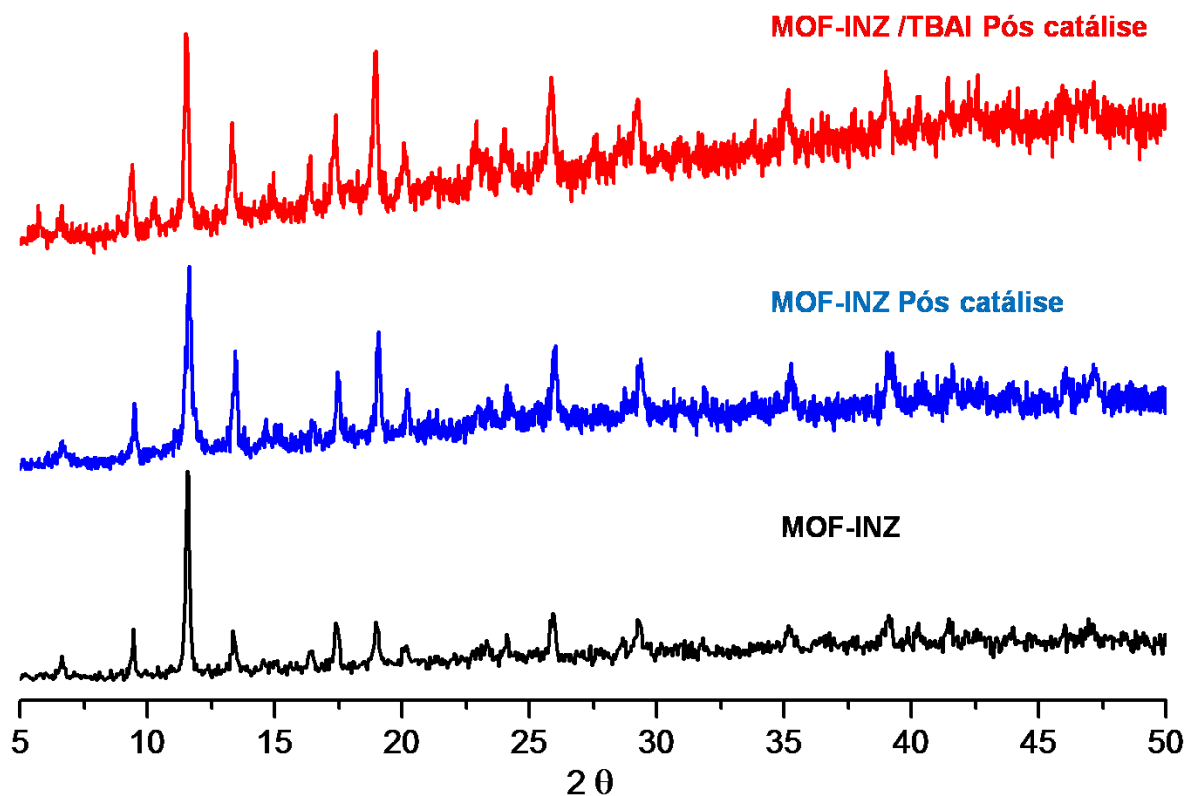
Figura 75 - Mecanismo proposto para a inserção de CO₂ catalisada pela espécie ácida (A) no epóxido na presença de um brometo de tetraalquilamônio.



Fonte: Beyzavi et al., 2015.⁵⁵

Após a execução catalítica de todos os sistemas propostos neste trabalho, a mistura reacional foi centrifugada para separação do catalisador. Em seguida, a MOF após lavagem com metanol e ativação a 120 °C sob vácuo, foi submetida a ensaios de difração de raio-X e espectroscopia no infravermelho para avaliar seu comportamento e estabilidade. Como ilustra a Figura 76, após a reação catalítica de cicloadição de CO₂, o padrão de difração da **MOF-INZ** e **MOF-INZ/TBAI** (ambos ativados) manteve-se inalterado, indicando que o processo catalítico não alterou a estrutura cristalina do material.

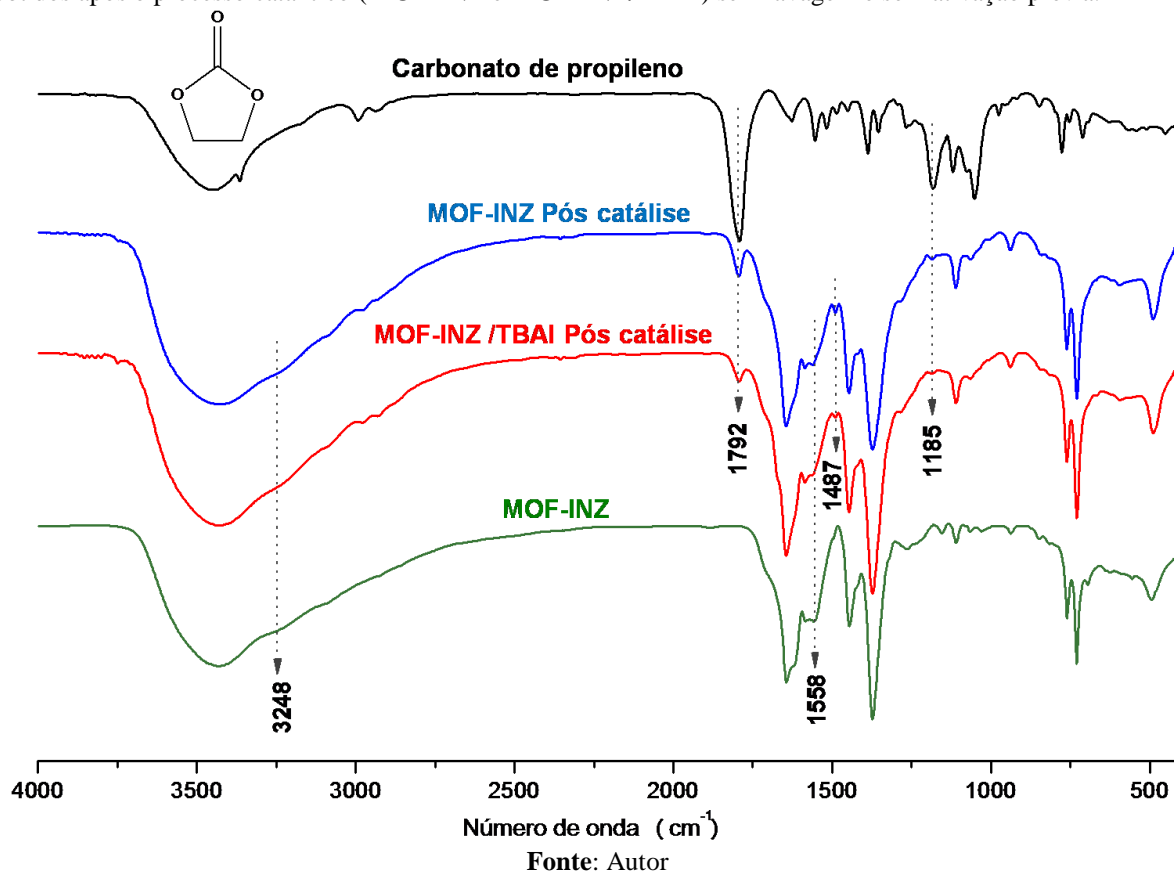
Figura 76 - Padrão de difração de raios-X de pó para a **MOF-INZ**, **MOF-INZ** pós catálise e **MOF-INZ/TBAI** pós catálise.



Fonte: Autor

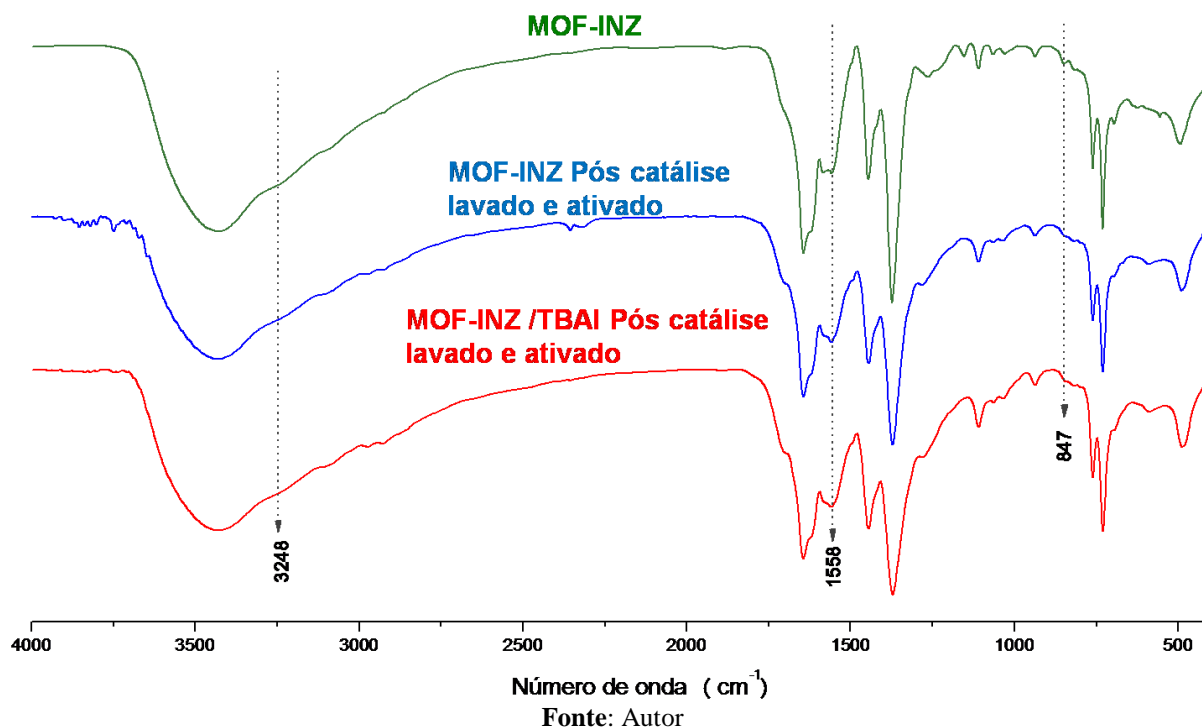
A Figura 77 mostra um comparativo entre os espectros no infravermelho da **MOF-INZ** e as **MOF-INZ** e **MOF-INZ/TBAI** pós-catálise sem nenhum processo de lavagem ou ativação. Isso possibilitou verificar que após o processo catalítico, o carbonato de propileno fica ainda adsorvido no catalisador, pois pode ser observada uma banda, nos espectros dos materiais **MOF-INZ** e **MOF-INZ/TBAI**, em 1792 cm^{-1} que é referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do carbonato de propileno⁸⁴, cujo espectro também foi incluído na figura. Do mesmo modo, outras duas bandas podem ser destacadas, a primeira em 1487 cm^{-1} referente às deformações⁸⁴ $\delta(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{CH})$ em CH_3 e a outra em 1185 cm^{-1} associada às vibrações⁸⁴ ($\nu\text{ O-C} + \rho_w\text{ C-H}_3$).

Figura 77 - Espectros na região do infravermelho do carbonato de propileno, da **MOF-INZ** e dos dois materiais obtidos após o processo catalítico (**MOF-INZ** e **MOF-INZ/TBAI**) sem lavagem e sem ativação prévia.



Porém, após a lavagem do material poroso com metanol, seguida de uma ativação a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa à vácuo, pode-se observar que as bandas referentes ao produto carbonato de propileno não foram mais detectadas no espectro vibracional. Além disso, as principais bandas da **MOF-INZ** permaneceram no espectro, como mostra a Figura 78, indicando a manutenção da integridade estrutural desse material. Essas bandas podem ser observadas em 3248 e 1558 cm^{-1} associados aos estiramento $\nu(\text{NH})$ e $\nu(\text{C=N})$, respectivamente⁷⁶, além da banda em 847 cm^{-1} referente ao estiramento⁷⁶ $\nu_{\text{anel}}(\text{C-N-C})$.

Figura 78 - Espectros na região do infravermelho da **MOF-INZ** e dos dois materiais obtidos após o processo catalítico (**MOF-INZ** e **MOF-INZ/TBAI**) com lavagem e com ativação prévia.



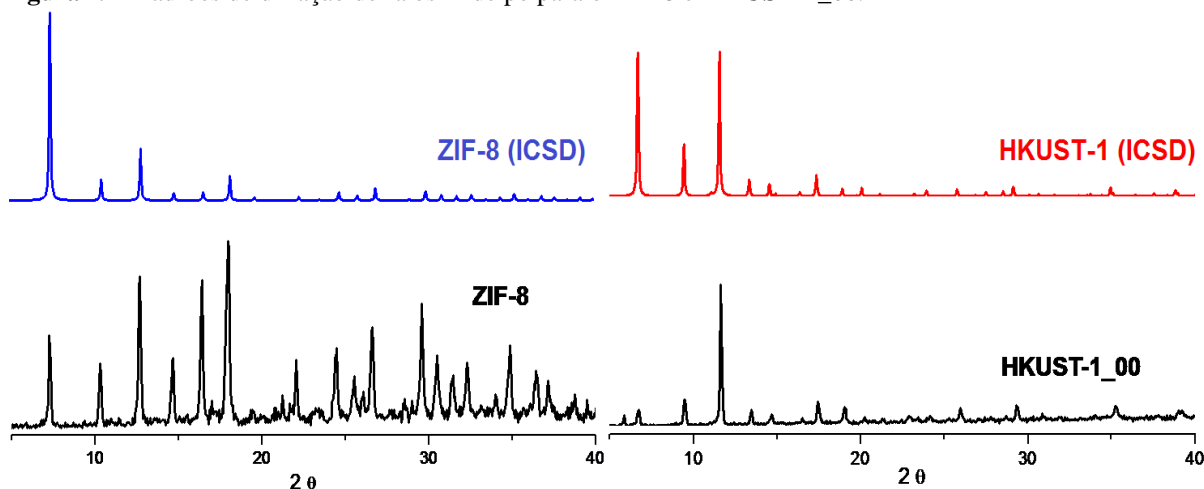
4.4 Uso de MOFs na redução foto/fotoeletrocatalítica de CO₂

Os catalisadores a base de TiO₂ foram produzidos via processo eletroquímico gerando ao final nanotubos de estrutura verticalmente alinhada e organizada^{67, 85-87}. Os experimentos de fotocatalise e fotoeletrocatalise foram realizados no reator ilustrado na Figura 41, conforme descrito em diversos trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroanalítica deste Instituto^{77, 85-87}.

4.4.1 Difração de raios-X de pó para as MOFS ZIF-8 e HKUST-1_00

Os difratogramas de raios-X das MOFs **ZIF-8** e **HKUST-1_00** obtidas neste trabalho estão ilustrados na Figura 79. Os difratogramas apresentam os picos de difração bem formados o que comprova a elevada cristalinidade desses materiais, como já esperado. Além disso, os principais picos de difração das MOFs estão em conformidade com os padrões de difração de raios-X obtido através da base de dados - *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) – referentes às estruturas descrita na literatura^{24,88} da **ZIF-8** e **HKUST-1** comprovando o sucesso na obtenção das fases desejadas.

Figura 79 - Padrões de difração de raios-X de pó para o **ZIF-8** e **HKUST-1_00**.

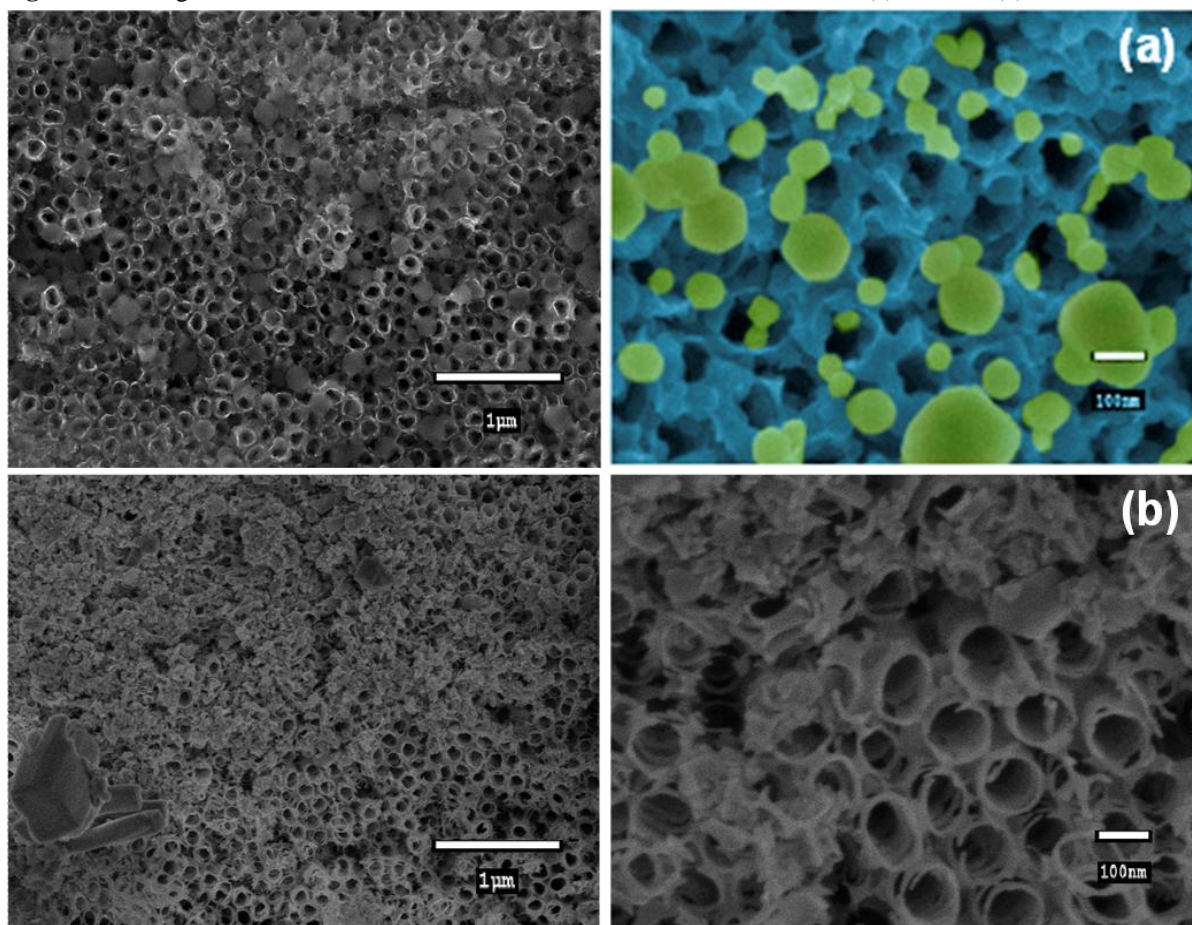


Fonte: Autor

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 modificados com **ZIF-8** e **HKUST-1_00**

A Figura 80 mostra as imagens MEV-FEG do eletrodo constituído por nanotubos de TiO_2 adsorvidos com as MOFs. Como pode ser facilmente visualizado, as imagens revelam que foram obtidas nesse caso MOFs na dimensão nanométrica. De fato, de acordo com a literatura³⁷⁻³⁹, o tamanho desse tipo de material poroso pode variar substancialmente dependendo do método de síntese utilizado. Neste trabalho, foram então obtidos nanocristais entre 20 - 200 nm para a MOF **ZIF-8**. Na Figura 70(a), pode ser observado também que os cristais da **ZIF-8** exibem uma forma dodecaédrica rômica, que é uma morfologia comum para esse material⁸⁹. Cabe destacar que o tamanho das partículas obtidas no nosso trabalho foi um fator essencial para o sucesso na incorporação desses materiais nos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 , cujo diâmetro de poro está na faixa de 70 - 100 nm. Portanto, pode-se concluir que monocristais de **ZIF-8** e estão adsorvidos dentro, na superfície e entre os nanotubos de TiO_2 , com uma considerável vantagem para o segundo material, uma vez que apresentou partículas de tamanho da mesma ordem de grandeza dos poros do eletrodo. Porém, para a **HKUST-1_00** pode-se observar que o método de síntese via sovoltérmica utilizado pode ter tampado e destruído os nanotubos.

Figura 80 - Imagens MEV-FEG do eletrodo de nanotubos TiO_2 adsorvidos com (a) **ZIF-8** e (b) **HKUST-1_00**.



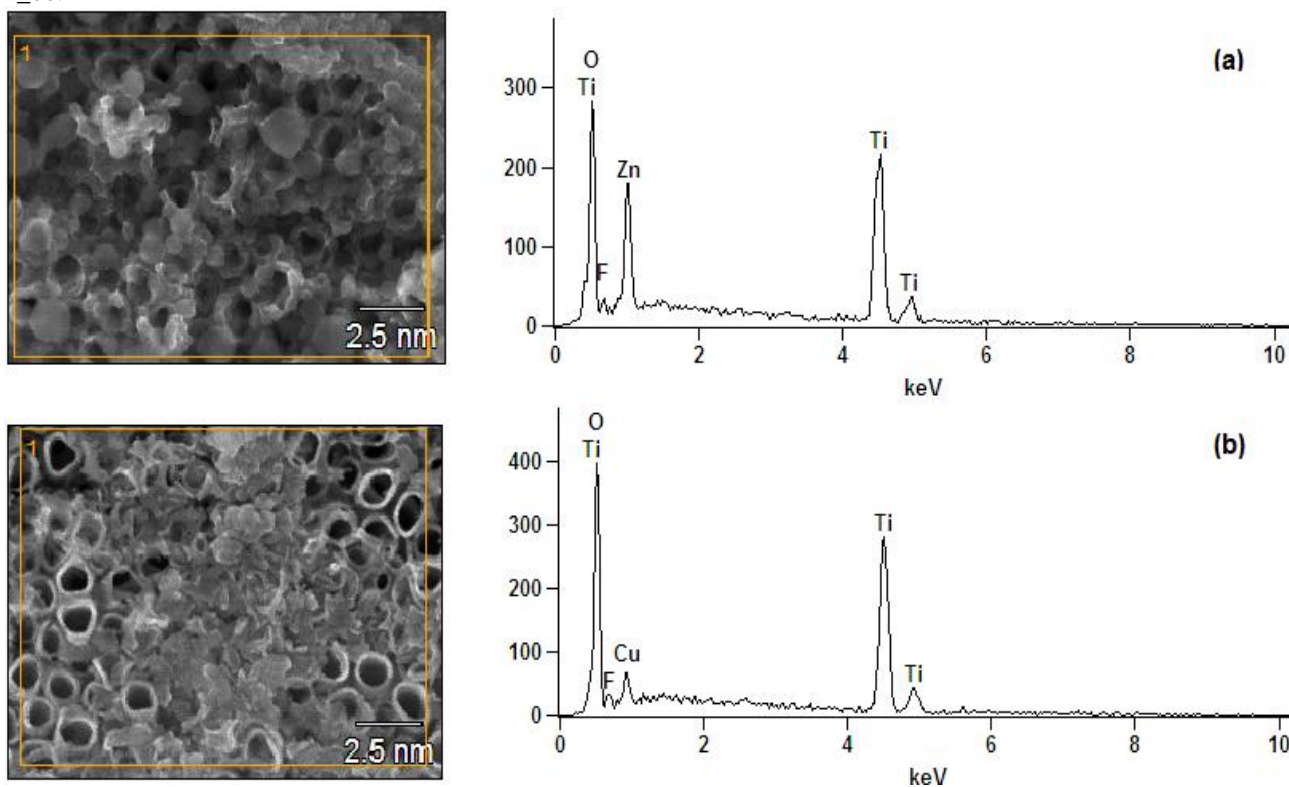
Fonte: Autor

4.4.3 Microanálise qualitativa com espectroscopia por energia dispersiva

A análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), sempre que acoplada à microscopia eletrônica, possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos, após o bombardeamento da amostra com um feixe de elétrons com diâmetro na ordem de 0,2 - 1 μm, o que possibilita uma análise quase que pontual⁹⁰⁻⁹¹.

Foram realizados então experimentos EDS para as MOFs **ZIF-8** e **HKUST-1_00**, cujos resultados estão ilustrados na Figura 81. Como pode ser observado, os dados obtidos mostraram de forma qualitativa a dispersão pela amostra dos metais zinco e cobre, respectivamente, e revelaram ainda que a composição é exatamente a mesma por toda a extensão do material.

Figura 81 - Microanálise por EDS dos eletrodos de nanotubos TiO_2 adsorvidos com (a) **ZIF-8** e (b) **HKUST-1_00**.



Fonte: Autor

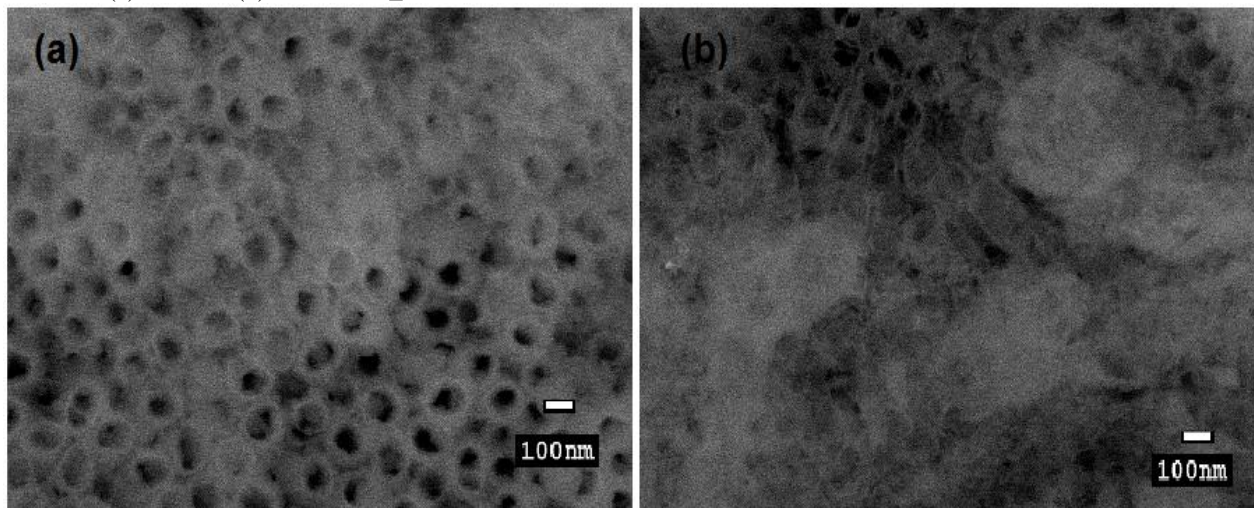
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução: definição da imagem por contraste

A microscopia de alta resolução é uma técnica importante para o estudo da estrutura atômica do material. Neste modo, a abertura do plano focal inferior é mais larga para permitir a passagem de feixes diretos e difratados. A imagem é formada pela interferência dos feixes difratados com o feixe direto, ocasionando o contraste de fases. Assim, a definição da imagem é pelo contraste, ou seja, a imagem é nítida graças ao efeito de contraste ocasionado por diferentes regiões de massa-densidade da amostra e também pela difração dos elétrons⁹⁰⁻⁹¹. Portanto, o contraste forma-se devido ao número atômico e à topografia da amostra. Regiões da amostra com átomos de maior número atômico emitem mais sinais de retroespalhamento e aparecem mais claras na imagem. Já o contraste devido à topografia, permite a visualização da forma e textura dos objetos e é dependente dos coeficientes de retroespalhamento e de elétrons secundários⁹⁰⁻⁹¹.

As análises realizadas por essa técnica nas amostras correspondentes aos eletrodos de nanotubos de TiO_2 adsorvidos com as MOFs **ZIF-8** e **HKUST-1_00** (ver Figura 82), permitiu a observação desses contrastes e também a visualização das imagens mais claras

correspondendo ao metal zinco para a MOF **ZIF-8** e cobre para a **HKUST-1_00** nos nanotubos do eletrodo, por terem números atômicos superiores ao do titânio.

Figura 82 - Definição da imagem por contraste dos eletrodos constituídos por nanotubos TiO₂ adsorvidos com as MOFs (a) **ZIF-8** e (b) **HKUST-1_00**.



Fonte: Autor

4.4.5 Espectroscopia DRIFT para avaliação da interação de CO₂ com o ZIF-8

A espectroscopia na região do infravermelho, usando o módulo de reflectância difusa, foi utilizada neste trabalho na tentativa de investigar as diversas possibilidades de interação entre a molécula de CO₂ e as MOFs. Os espectros DRIFTs foram obtidos usando o mesmo aparato descrito na Figura 62, usado inicialmente para a realização de um experimento de adsorção de CO₂ no **MOF-INZ**, sob pressão de 5 atm de CO₂ (g).

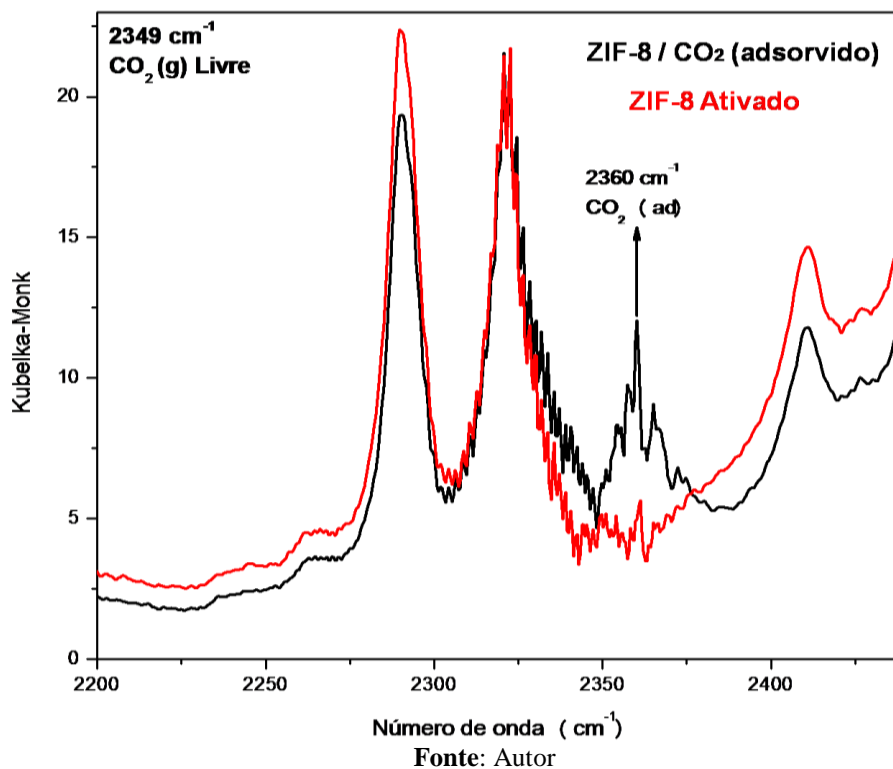
A Figura 83 mostra os espectros DRIFT obtidos para a MOF de zinco(II) (**ZIF-8**), antes e após a exposição do material à atmosfera de dióxido de carbono. Cabe destacar que foi considerada em detalhe a análise dos espectros na região correspondente ao modo vibracional ν_3 , associado ao estiramento assimétrico das duas ligações C=O (aproximadamente 2300 - 2400 cm⁻¹). Como pode ser observado, o espectro da MOF submetida a uma pressão de 5 atm do gás apresenta várias bandas, incluindo aquela mais intensa associada à vibração assimétrica ν_3 em 2360 cm⁻¹ e dois conjuntos de satélites de baixa intensidade e relativamente largos com máximos em ~2365, 2357 cm⁻¹ e ~2367, 2354 cm⁻¹. Isso claramente indica a existência na MOF de pelo menos dois tipos diferentes de moléculas de dióxido de carbono interagindo com o material. Ainda que outros experimentos necessitem ser realizados para a sua comprovação, a sugestão desse trabalho é que provavelmente um tipo esteja relacionado à adsorção física de moléculas de gás nos poros da MOF (via forças de van der Waals) e o outro tipo esteja relacionado com uma interação química, através da provável formação de uma ligação covalente entre CO₂ (natureza ácida) e o ligante 2-metil-imidazol, sendo a basicidade

de Lewis conferida pelos átomos de nitrogênio da molécula orgânica. Como esperado, as intensidades dos satélites observados em baixa frequência são menores do que aquelas dos correspondentes componentes de alta frequência. Segundo Kazansky e colaboradores⁹², que estudaram o sistema zeólita NaX/CO₂, é mais provável que aqueles satélites pertençam a uma combinação da vibração ν_3 com vibrações de moléculas de CO₂ adsorvidas como um todo em relação aos sítios de adsorção.

Portanto, os resultados desses experimentos mostraram indubitavelmente a existência da interação da molécula de dióxido de carbono com a **ZIF-8**, destacando principalmente a diferença observada nas frequências da vibração ν_3 no espectro do CO₂ em fase gasosa (2349 cm⁻¹) descrito por Herzberg⁹³ e no estado adsorvido na MOF (2360 cm⁻¹).

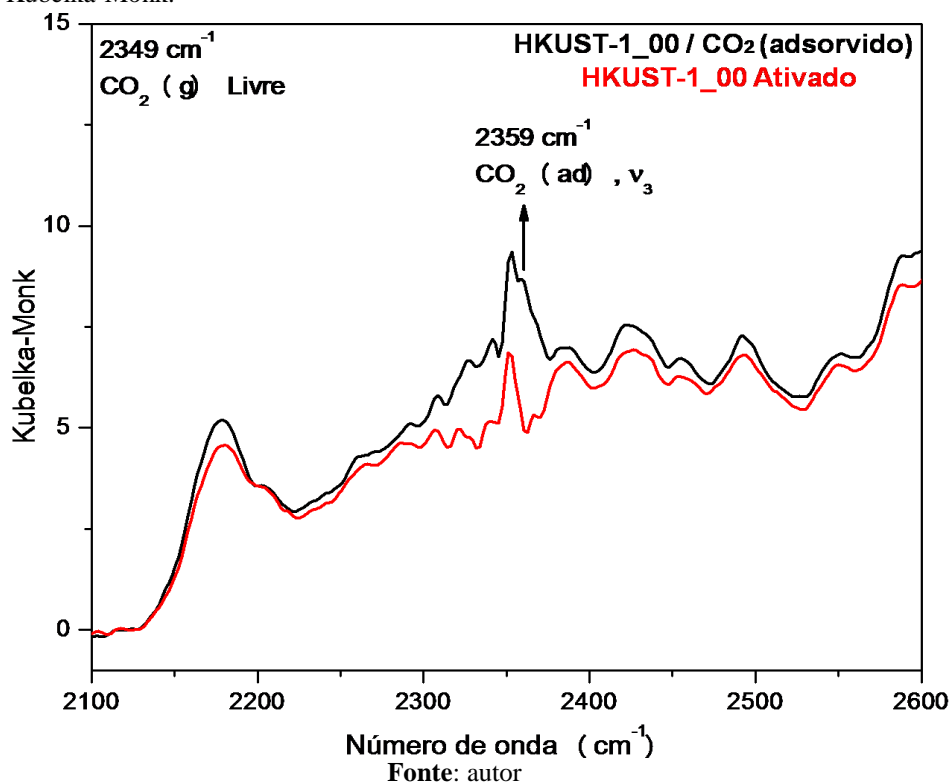
Quando os experimentos DRIFT foram realizados com a MOF **HKUST-1_00**, esse mesmo comportamento foi observado, só que nesse caso uma variação de 10 cm⁻¹ ocorreu entre a frequência da vibração de estiramento assimétrico correspondente ao modo ν_3 nos espectros do material (2359 cm⁻¹) e do CO₂ gasoso (2349 cm⁻¹). Esses valores obtidos bem próximos entre si parecem indicar uma menor interação entre o material poroso e a molécula de dióxido de carbono nesse caso. A Figura 84 ilustra os espectros DRIFT para o CO₂ adsorvido na MOF **HKUST-1_00**.

Figura 83 - Espectros DRIFTs de CO₂ (g) adsorvido no **ZIF-8** em temperatura ambiente com unidades de medida em Kubelka-Monk.



Fonte: Autor

Figura 84 - Espectros DRIFT de CO_2 (g) adsorvido no **HKUST-1_00** em temperatura ambiente com unidades de medida em Kubelka-Monk.



4.4.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, na ausência e na presença de CO_2

Os espectros no infravermelho foram obtidos após a síntese da MOF de zinco, e também a partir de um experimento de adsorção de CO_2 tanto por esse material na forma de pó quanto ele já incorporado no eletrodo de **Ti/TiO₂**. O sólido **ZIF-8** e o eletrodo de **Ti/TiO₂-ZIF-8** foram colocados em um reator sob uma pressão de ~ 5 atm de CO_2 (g) e deixado por 24 horas (ver Figura 85). Imediatamente após a despressurização do reator, foram obtidos os espectros vibracionais para as amostras.

Figura 85 - Reator para adsorção de CO₂ na **ZIF-8** e no eletrodo **Ti/TiO₂-ZIF-8**.



Fonte: Autor

O espectro na região do infravermelho da **ZIF-8** na ausência de CO₂ é consistente com aquele já relatado na literatura⁹⁴⁻⁹⁶. Já o espectro no IV da **ZIF-8** registrado na presença de CO₂ não só indica o êxito da adsorção de CO₂, mas também permite sugerir a natureza das interações hóspede-hospedeiro entre as cavidades da **ZIF-8** e CO₂. Primeiramente, o espectro na região do IV apresenta um perfil característico que compreende as contribuições de CO₂ puro e da **ZIF-8** na ausência de CO₂ com algumas modificações (discutidas mais adiante). Devido às absorções extremamente intensas no IV dos modos ν_2 e ν_3 de CO₂, seu comportamento é difícil de monitorar diretamente; trabalho anterior demonstrou que combinações de bandas de CO₂ podem ser atribuídas a combinações de bandas harmônicas devido a inserção de CO₂ nos poros de zeólitas⁹⁶⁻⁹⁷. A Tabela 9 mostra um comparativo entre os espectros no infravermelho da **ZIF-8** na ausência e presença de CO₂.

Tabela 9 - Atribuição dos modos vibracionais da **ZIF-8**, na ausência e na presença de CO₂.

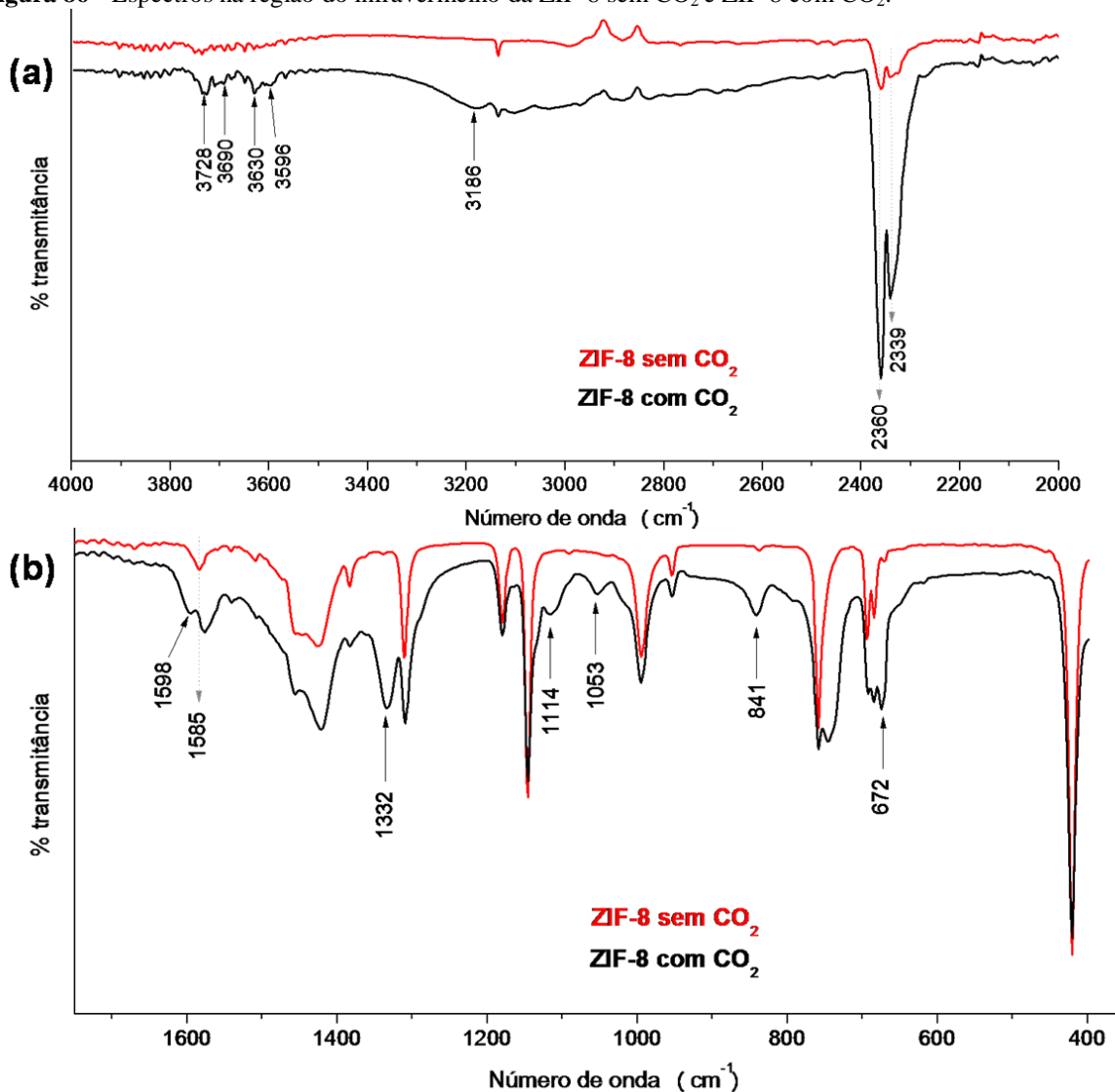
ZIF-8 sem CO ₂ Número de onda (cm ⁻¹)	ZIF-8 com CO ₂ Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições dos modos vibracionais
-	3728 vw	$\nu_3 + \nu_1$ (CO ₂)
-	3630 vw	$\nu_3 + 2\nu_2$ (CO ₂)
-	3596 vw	$\nu_3 + 2\nu_2$ (CO ₂)
-	3186 w	ν (NH)
3137 w	3137 w	ν CH
2363 w	2364 w	ν CO ₂
2329 w	2340 w	ν CO ₂
1585 m	1598w, 1575 m	ν (C=N)
1458 s	1458 m	δ CH ₃
1421 s	1422 m	δ CH ₃
1384 w	1383 w	δ CH
-	1332 vs	-
1183 m	1180 m	ν (C-N)
1145 vs	1146 vs	ν (C-N)
-	1114 w	ν (C-N carbamato)
1091 vw	-	δ (C-N)
-	1053 w	ν (C-N carbamato)
995 s	995 s	δ (C-N)
951 w	953 w	ν (C-N-H)
-	841 m	δ_{oop} (OCN)
760 vs	760 vs	δ (C-H)
-	743 vs	-
692 s	692 s	δ (C-H)
686 m	686 m	-
-	672 vs	ν_2 (C=O)
422 vs	422 vs	Zn-N

s = strong; *sh* = shoulder; *br* = broad; *m* = medium; *w* = weak; *vw* = very weak; ν = stretching; δ = bending; δ_{oop} = out-of-plane.

A observação mais notável é a diferença de absorção atribuída às combinações dessas bandas, conforme ilustrado na Figura 86 (a). O duplete da banda $\nu_3 + \nu_1$ no CO₂ livre puro originalmente aparece em 3708 cm⁻¹ e na **ZIF-8** em presença de CO₂ estão presentes na forma de duas bandas correspondentes a um duplete em 3690 e 3728 cm⁻¹, enquanto a banda $\nu_3 + 2\nu_2$ também se divide em dois componentes em 3596 e 3630 cm⁻¹. Segundo (HU et al., 2013)⁹⁶ para cada duplete, a banda de baixa frequência se assemelha ao perfil original de CO₂ puro, enquanto a banda de alta frequência é um pouco mais nítida e intensa. A intensidade e largura de linha para as duas bandas de cada duplete indicam que existem dois tipos diferentes de moléculas¹⁰² de CO₂. A banda de baixa frequência com perfil semelhante de CO₂ puro e frequência ligeiramente inferior sugere que a porção de CO₂ adsorvido com esta característica reside fora da estrutura da **ZIF-8** como o meio de pressão excessiva⁹⁶. A banda de maior frequência pode ser interpretada como uma porção substancial de moléculas de CO₂ sendo

adsorvidas na **ZIF-8** sob as condições de pressão-temperatura⁹⁶. A forma da banda mais nítida e mais estreita é devido ao fato de uma topologia de poros proporcionarem um ambiente químico homogêneo para moléculas de CO₂ que residem dentro do poro, em contraste com aquelas fora da estrutura como meio. Portanto, essas observações fornecem fortes evidências de que o CO₂ está dentro das cavidades⁹⁶ da **ZIF-8**.

Figura 86 - Espectros na região do infravermelho da ZIF-8 sem CO₂ e ZIF-8 com CO₂.



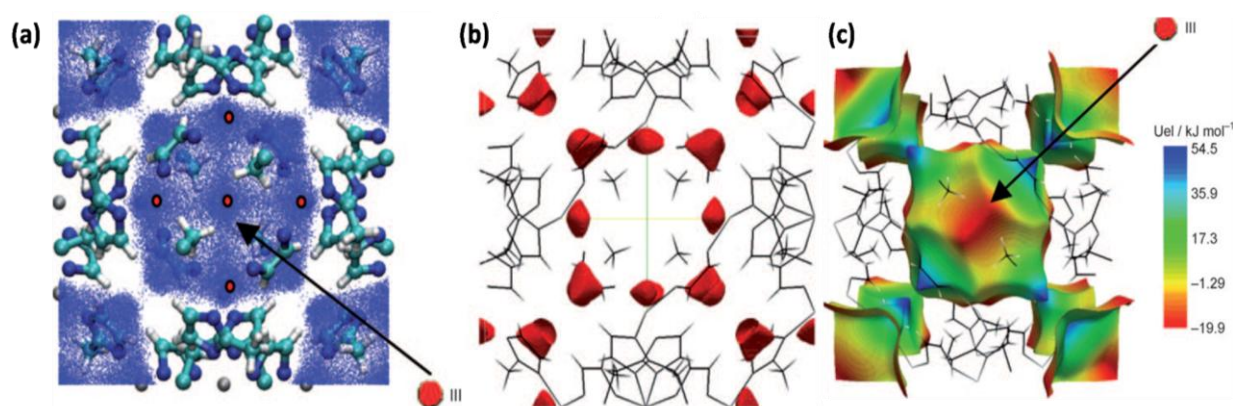
Fonte: Autor

A interação entre CO₂ e a estrutura da **ZIF-8** é ainda evidenciada pelas diferentes características entre os espectros no infravermelho da **ZIF-8** carregado com CO₂ em comparação com a estrutura vazia. A diferença mais proeminente é o aparecimento de uma banda em 1598 cm⁻¹ no espectro da **ZIF-8** carregada com CO₂ que pode ser atribuída ao modo de estiramento C=N do anel imidazólico⁹⁶, que é muito sensível à compressão (ver

Figura 86b). Essa observação comprova uma vez mais a nossa hipótese de que para a **ZIF-8**, a interação com as moléculas de CO_2 está ocorrendo via o ligante imidazólico.

De fato, os sítios de adsorção de CO_2 gasoso na estrutura da **ZIF-8** têm sido extensivamente investigados tanto experimentalmente como por simulações⁹⁶. A maioria dos estudos indicou que os sítios preferenciais de adsorção estão localizados em regiões específicas próximas aos ligantes imidazolato, ao invés dos átomos de zinco⁹⁶. A Figura 87 mostra os sítios de adsorção preferencial para as interações eletrostáticas estão em ambos os lados das janelas do anel de seis membros (similar ao sítio II) e no meio das faces da área superficial acessível (sítio III), que está próxima aos anéis aromáticos do ligante imidazolato que está acima do centro do anel de quatro membros (como mostrado pelas flechas nas Figuras 87a e 87c). Os sítios III não podem ser descritos por energia de van der Waals, mas correspondem às regiões onde as interações eletrostáticas são máximas, com provável formação de espécies do tipo carbamato (ver a seguir).

Figura 87 - Representação do centro de massa de: a) moléculas de CO_2 adsorvidas em ZIF-8 a 303 K e 5 bar; b) localização dos sítios para interação máxima de van der Waals na ZIF-8; c) projeção das interações eletrostáticas de uma carga positiva (+1) sobre a área superficial acessível.. Átomos: Zn (cinza), C (Ciano), N (azul) e H (branco).



Fonte: Pérez-Pellitero et al.¹⁰⁴

Isto de fato mostra que os espectros no infravermelho obtidos neste trabalho estão de acordo com interpretações advindas de trabalhos já relatados na literatura⁹⁸. A interação entre a estrutura da **ZIF-8** e CO_2 com a possível formação de uma espécie do tipo carbamato foi evidenciada por espectroscopia no IV, através do aparecimento⁹⁹ das bandas (ver Figura 76b) em 1332 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} associadas a modos de estiramento¹⁰⁰ $\nu(\text{C-N carbamato})$ e 841 cm^{-1} , referente à deformação fora do plano (OCN) do carbamato¹⁰⁰. Além disso, a Figura 86b mostra também o aparecimento de uma banda de absorção em 672 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação (ν_2) das ligações C=O . Vale observar que o sinal correspondente ao modo de deformação assimétrico ν_3 aumenta com o aumento da pressão de CO_2 e com o intervalo de

tempo no qual a pressão é mantida¹⁰¹. Como se verá a seguir, o aumento deste sinal é devido ao armazenamento de CO₂ no **ZIF-8**, que funciona então como um adsorvedor do gás. Ainda cabe destacar que no IV, duas bandas associadas ao modo de estiramento assimétrico (ν_3) do dióxido de carbono podem ser observadas em 2339 e 2360 cm⁻¹, o que sugere a presença de dois mecanismos distintos de adsorção de CO₂. A componente em 2339 cm⁻¹ pode ser interpretado como uma porção substancial de moléculas de CO₂ inseridas dentro da estrutura da **ZIF-8**, enquanto que a componente em 2360 cm⁻¹ pode ser tentativamente interpretada como sendo uma porção de moléculas de CO₂ diretamente adsorvidas na **ZIF-8** via ligante imidazólico¹⁰¹.

Outro ponto a destacar foi a comparação feita entre os espectros na região do infravermelho do **Ti/TiO₂** com o eletrodo **Ti/TiO₂-ZIF-8** na presença de CO₂, que estão mostrados na Figura 88 e compilados na Tabela 10.

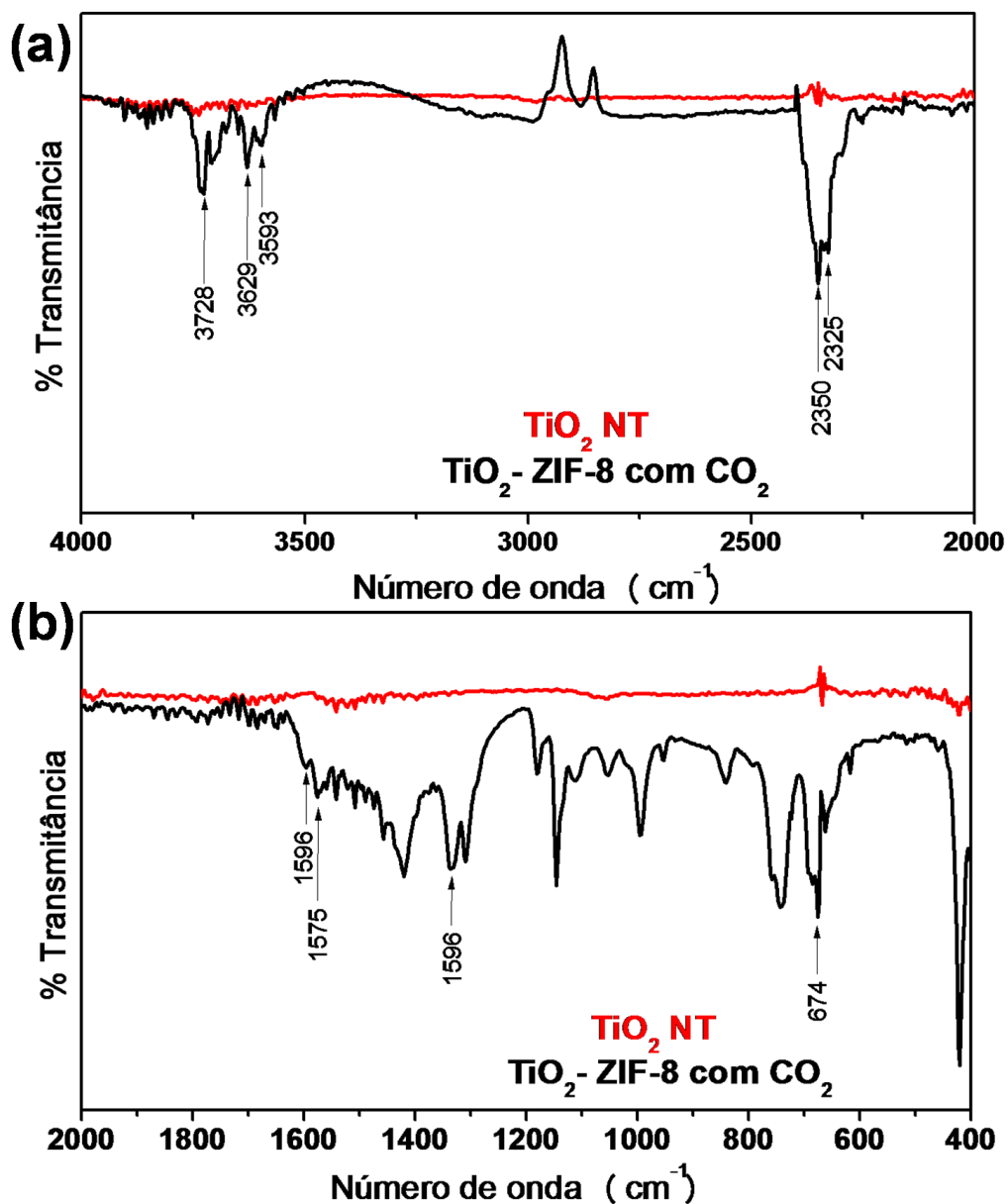
Tabela 10 - Atribuição dos modos vibracionais do Ti/TiO₂ sem CO₂ e Ti/TiO₂-ZIF-8 com CO₂.

Ti/TiO ₂ Número de onda (cm ⁻¹)	Ti/TiO ₂ -ZIF-8 com CO ₂ Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições dos modos vibracionais
-	3729 vw	$\nu_3 + \nu_1$ (CO ₂)
-	3629 vw	$\nu_3 + 2\nu_2$ (CO ₂)
-	3593 vw	$\nu_3 + 2\nu_2$ (CO ₂)
-	2350 w	ν CO ₂
-	2325 w	ν CO ₂
-	1597vw, 1577w	ν (C=N)
-	1457 m	δ CH ₃
-	1418 m	δ CH ₃
-	1334 vs	-
-	1180 m	ν (C-N)
-	1146 vs	ν (C-N)
-	1110 w	ν (C-N carbamato)
-	1052 w	ν (C-N carbamato)
-	994 s	δ (C-N)
-	952 w	ν (C-N-H)
-	841 m	δ_{oop} (OCN)
-	757 vs	δ (C-H)
-	741 vs	-
-	684 s	δ (C-H)
-	674vs	ν_2 (C=O)
-	420 vs	Zn-N

s = strong; sh = shoulder; br = broad; m = medium; w = weak; vw = very weak; ν = stretching; δ = bending; δ_{oop} = out-of-plane.

Esta comparação evidencia o sucesso da incorporação da **ZIF-8** no eletrodo, uma vez que as principais bandas desse material podem ser observadas no espectro vibracional do eletrodo **Ti/TiO₂-ZIF-8**. Como os espectros foram obtidos na presença de CO₂ foram observados, como esperado, modos vibracionais específicos associados à interação da molécula de CO₂ com o eletrodo **Ti/TiO₂-ZIF-8**.

Figura 88 - Espectros na região do infravermelho do eletrodo Ti/TiO₂ e Ti/TiO₂-ZIF-8 na presença de CO₂.



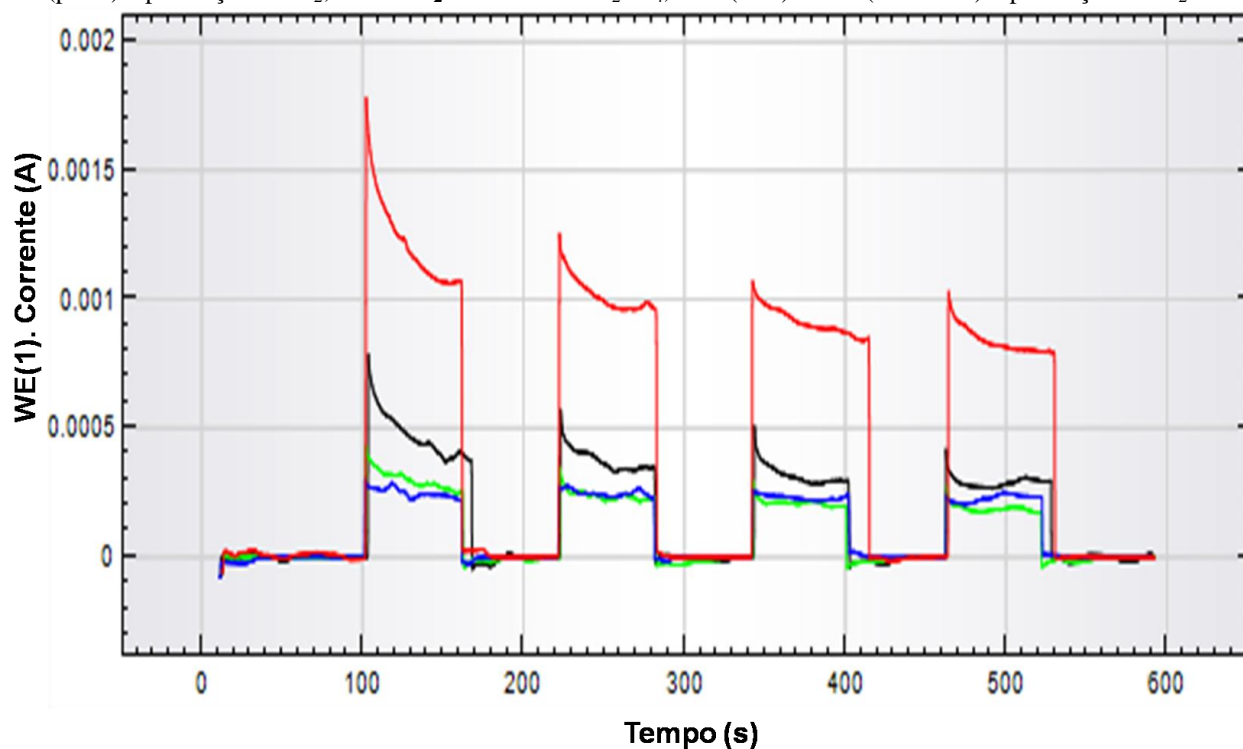
Fonte: Autor

4.4.7 Caracterização eletrônica

Para verificar a estabilidade dos eletrodos **Ti/TiO₂** e **Ti/TiO₂-HKUST-1**, foi utilizada a técnica de cronoamperometria. Neste experimento, a luz incidente é ligada e desligada intermitentemente, gerando uma onda quadrada de intensidade incidindo no fotoanodo, de forma que a resposta da célula FEC contenha informações sobre a corrente no escuro (enquanto a luz está desligada), sobre a fotocorrente (quando a luz está ligada, caracterizada pelo sinal estacionário) e sobre os transientes de corrente que aparecem logo que a luz é ligada ou desligada. Estes últimos podem trazer informações sobre a recombinação de pares elétrons/buracos¹⁰²⁻¹⁰³ (e⁻/h⁺).

A Figura 89 apresenta os resultados obtidos para as análises de fotocorrente a potencial constante (0V vs Ag/AgCl) aplicados sobre ciclos iluminados (60s) e ciclos no escuro (60s) utilizando os eletrodos de **Ti/TiO₂** e **Ti/TiO₂/HKUST-1_00** em eletrólito de suporte Na₂SO₄ 0,1M saturado e não saturado com CO₂. Os resultados obtidos revelam que as intensidades de corrente fotogeradas são maiores para os eletrodos de **Ti/TiO₂** na ausência de CO₂ com uma intensidade de corrente de 1,8mA enquanto na presença de CO₂ este valor atinge 0,3mA. Este comportamento pode ser atribuído ao trapeamento de elétrons quando CO₂ compõe o sistema de análise, diminuindo assim a disponibilidade de elétrons ao contra-eletrodo. A mesma relação pode ser utilizada ao avaliar-se os eletrodos de **Ti/TiO₂/HKUST-1_00** onde na ausência de CO₂ uma intensidade de corrente de 0,8mA é formada contra 0,4mA na presença de CO₂, porém a **HKUST-1_00** pode estar atrapalhando devido a baixa corrente apresentada com o eletrodo **Ti/TiO₂** modificado com a **HKUST-1_00**.

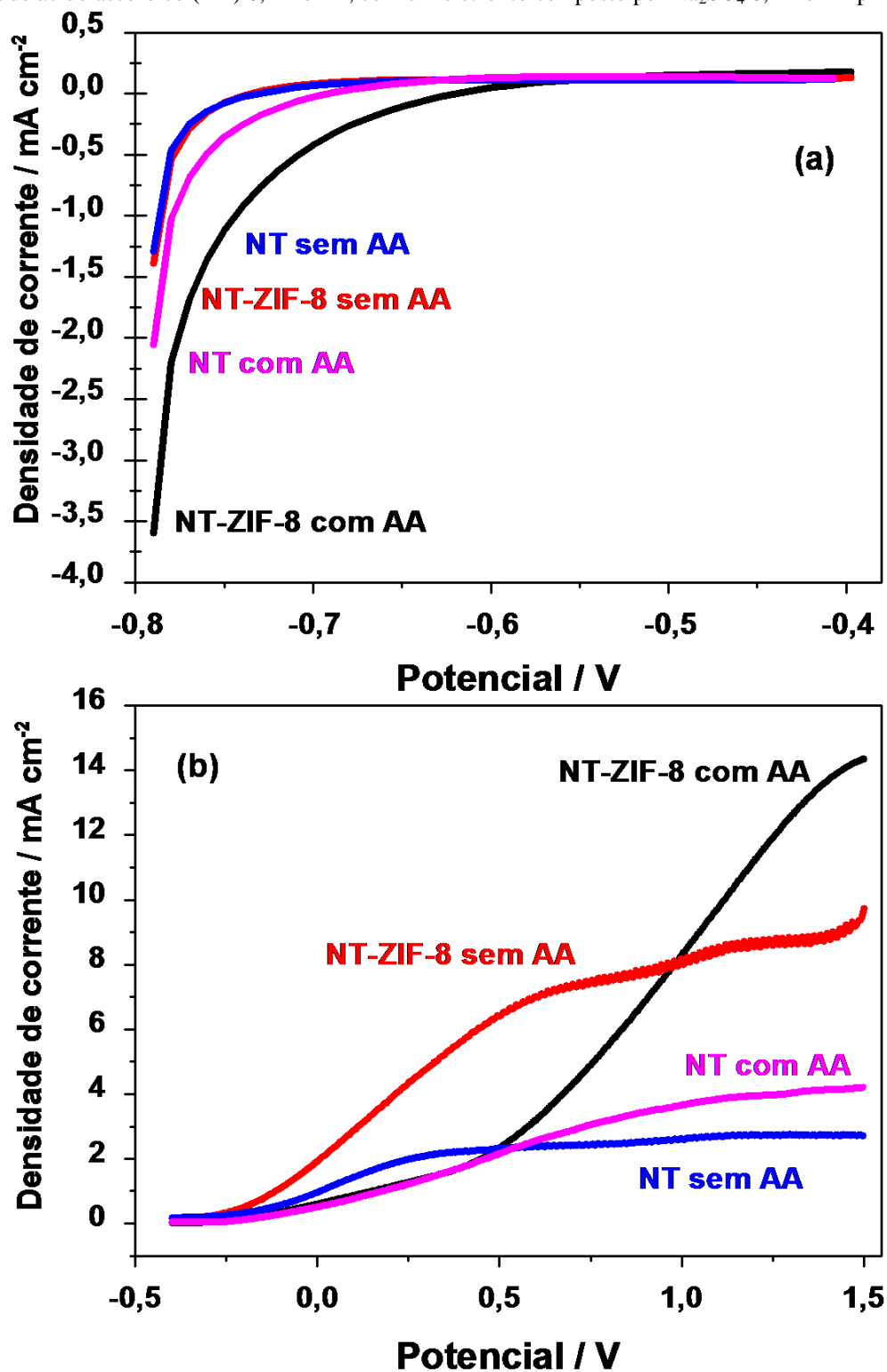
Figura 89 - Fotocorrente claro e escuro de eletrodos **Ti/TiO₂/HKUST-1_00** em meio de Na₂SO₄, com (verde) e sem (preto) a presença de CO₂; e **Ti/TiO₂** em meio de Na₂SO₄, com (azul) e sem (vermelho) a presença de CO₂.



Fonte: Autor

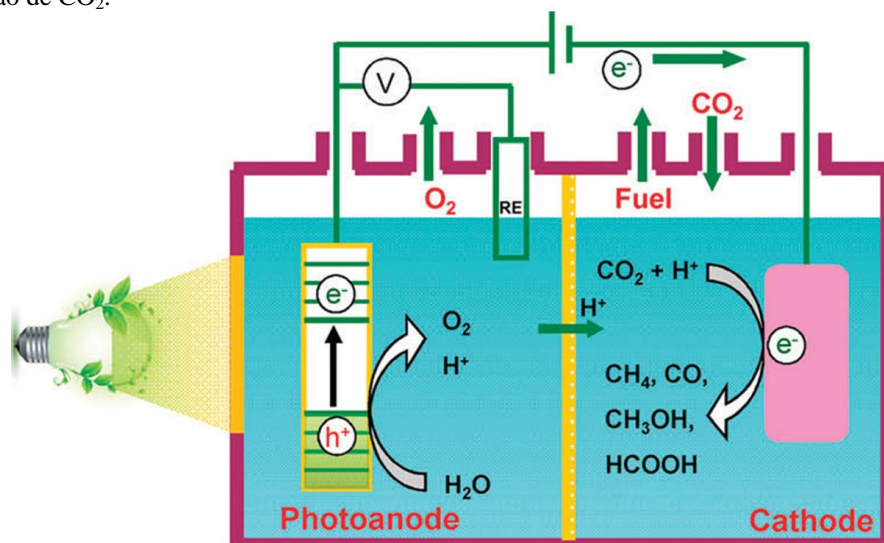
Para medir a fotocorrente dos nanotubos de **Ti/TiO₂** e **Ti/TiO₂-ZIF-8**, foi utilizada a técnica de voltametria de varredura linear com um eletrólito composto por Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 6,8 na presença de CO₂. Para testar a estabilidade e a eficiência dos eletrodos nanoestruturados foi feita uma varredura aplicando um potencial de -0,8 até 1,5 V, na presença e na ausência de ácido ascórbico (AA) 0,2 molL⁻¹. As Figuras 90 (a) e (b) mostram o perfil catódico e anódico, respectivamente, para a varredura feita. Como pode ser observado na região catódica, o eletrodo **Ti/TiO₂-ZIF-8** com AA é aquele que precisa de um potencial menos negativo (-0,7 V) para que possam ocorrer as separações de carga e⁻/h⁺ e as reações de fotoeletrocatalise. Isto de fato permitiu escolher os potenciais para aplicação no sistema fotocatalítico, -0,7 V e +0,1 V, pois tais potenciais levam à redução de dióxido de carbono e não à oxidação da molécula de água ou a redução de hidrogênio.

Figura 90 - Voltamogramas, sob atmosfera de CO₂, dos nanotubos (NT) de Ti/TiO₂ e Ti/TiO₂-ZIF-8 na presença e na ausência de ácido ascórbico (AA) 0,2 molL⁻¹, com um eletrólito composto por Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 6,8.



Fonte: Autor

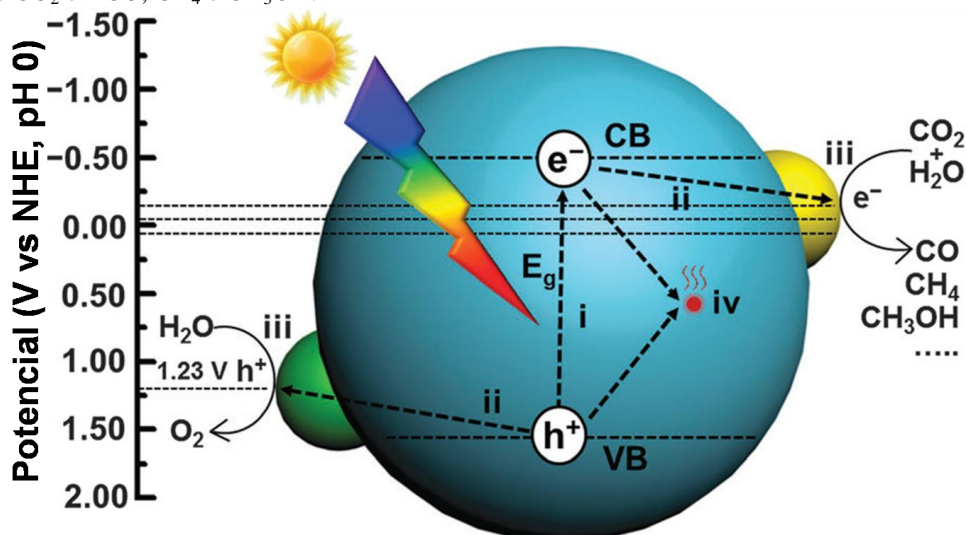
Figura 92 - Ilustração esquemática da célula fotoeletrocatalítica separada por membrana de troca de prótons para a redução de CO_2 .



Fonte: Xie et al.¹⁰⁴

É amplamente aceito que o processo global de redução de CO_2 envolve três etapas cruciais (como mostrado na Figura 93) em configurações¹⁰⁵ de FC e FEC.

Figura 93 - Ilustração esquemática de diferentes etapas na redução fotocatalítica de CO_2 com H_2O sobre um fotocatalisador heterogêneo. As linhas pontilhadas indicam os potenciais termodinâmicos para oxidação da água e redução de CO_2 em CO , CH_4 e CH_3OH .



Fonte: Chang, x.; Wang, t.; Gong, j.¹⁰⁵

Na primeira etapa (i), os fótons incidentes com energia igual ou superior à energia de *bandgap* (E_g) do fotocatalisador são absorvidos para gerar pares¹⁰⁵ elétron-buraco (e^-/h^+). Na segunda etapa (ii), os elétrons e buracos fotogerados migram então independentemente para a superfície do material fotocatalítico (no sistema FC), ou o cátodo e o ânodo (no sistema FEC)¹⁰⁵. Na terceira etapa (iii), os elétrons fotogerados reduzem o CO_2 para a formação de produtos, enquanto os buracos oxidam¹⁰⁵ H_2O em O_2 . Durante as etapas (ii) e (iii), uma

grande fração de elétrons e buracos pode ser consumida através da recombinação (iv)¹⁰⁵. A principal diferença entre a quebra da água e a redução do CO₂ poderia ser a reação superficial dos elétrons fotogerados (etapa iii)¹⁰⁵. A redução do próton ocorre frequentemente na competição com a redução do CO₂ especialmente na presença¹⁰⁵ de H₂O.

Em comparação com o sistema fotocatalítico (FC), o sistema FEC pode alcançar maior eficiência porque um viés externo pode ser aplicado para promover a separação de elétrons e buracos fotogerados¹⁰⁵. Portanto, torna-se bastante atraente, do ponto de vista do conhecimento científico, tentar investigar a fotorredução de CO₂ usando um sistema FEC, embora a preparação dos fotoeletrodos seja bem complexa. E do que seja do nosso conhecimento, essa é a primeira vez que esse tipo de estudo é realizado com MOFs.

Sendo assim, foram realizados experimentos de fotoeletrocatalise e fotocatalise de redução de CO₂ com o eletrodo **Ti/TiO₂**, antes e após a modificação com a **ZIF-8**, com e sem ácido ascórbico (AA) a fim de avaliar o desempenho catalítico dos vários materiais na geração de produtos (ácido fórmico, metanol, etanol, etc.). Os produtos líquidos e no *headspace* obtidos para a fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise de CO₂ usando a **ZIF-8** estão compilados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. De fato, verificou-se que o desempenho fotoeletrocatalítico e fotocatalítico dos nanotubos foi inferior quando comparado aos eletrodos modificados com a MOF de zinco (ver a seguir). Foram realizados também experimentos de fotólise a fim de comprovar que somente a incidência de luz não geraria produtos (ou apenas quantidades ínfimas deles). Cabe ainda destacar que os produtos foram quantificados por cromatografia, coletando não só as amostras líquidas do reator como também aquelas em fase gasosa (no *headspace*), pois ao incidir radiação na região UV-Vis, houve um aumento associado na temperatura dentro do reator levando alguns produtos gerados das reações de foto e fotoeletrocatalise para o estado gasoso.

Tabela 11 - Produtos líquidos obtidos na redução de CO₂.

Fotoeletrocatalise com AA						
Eletrodos	-0.7V			+0.1V		
	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM
Ti/TiO ₂	0,0287	NQ	ND	NQ	NQ	0,0080
Ti/TiO ₂ - ZIF-8	1,4	0,096	ND	0,036	0,00278	0,28
Fotoeletrocatalise sem AA						
Eletrodos	-0.7V			+0.1V		
	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM
Ti/TiO ₂	0,060	0,00541	ND	ND	ND	ND
Ti/TiO ₂ - ZIF-8	0,089	0,00682	ND	ND	ND	ND
Fotocatálise com AA			Fotocatálise sem AA			
Eletrodos	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM
	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM
Ti/TiO ₂	0,0346	0,00264	ND	ND	ND	ND
Ti/TiO ₂ - ZIF-8	0,27	0,0307	0,0093	ND	ND	ND
Fotólise com AA			Fotólise sem AA			
Luz UV-vis	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM
	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM	MeOH mM	EtOH mM	Ácido Fórmico mM
	0,0272	0,00125	ND	ND	ND	ND

Abreviação usada: AA - ácido ascórbico, ND - Não detectável, NQ - Não quantificado.

Tabela 12 - Produtos obtidos na redução de CO₂ no *headspace*.

Eletrodos	Fotoeletrocatalise com AA					
	-0.7V			+0.1V		
	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM
Ti/TiO ₂	-	-	-	-	-	-
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 1h	7.17	13.63	NQ	1.24	14.61	NQ
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 2h	10.2	25.89	NQ	13.90	36.04	NQ
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 3h	12.9	64.46	NQ	16.91	104.3	NQ
Eletrodos	Fotoeletrocatalise sem AA					
	-0.7V			+0.1V		
	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM
Ti/TiO ₂	-	-	-	-	-	-
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 1h	3,53	48,24	NQ	NQ	0,9837	NQ
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 2h	3,77	31,30	NQ	6,15	5,97	NQ
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 3h	3,99	12,81	NQ	6,94	56,60	NQ
Eletrodos	Fotocatálise com AA			Fotocatálise sem AA		
	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM
	Ti/TiO ₂	-	-	-	-	-
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 1h	ND	3,66	NQ	NQ	16,60	NQ
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 2h	1,74	19,48	NQ	1,16	24,82	NQ
Ti/TiO ₂ -ZIF-8 3h	2,23	28,36	NQ	1,68	33,30	NQ
Eletrodos	Fotólise com AA			Fotólise sem AA		
	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM	MeOH mM	EtOH mM	Acetona mM
	Luz UV-vis					
1h	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	ND
2h	NQ	NQ	NQ	ND	NQ	ND
3h	0,445	NQ	NQ	ND	NQ	ND

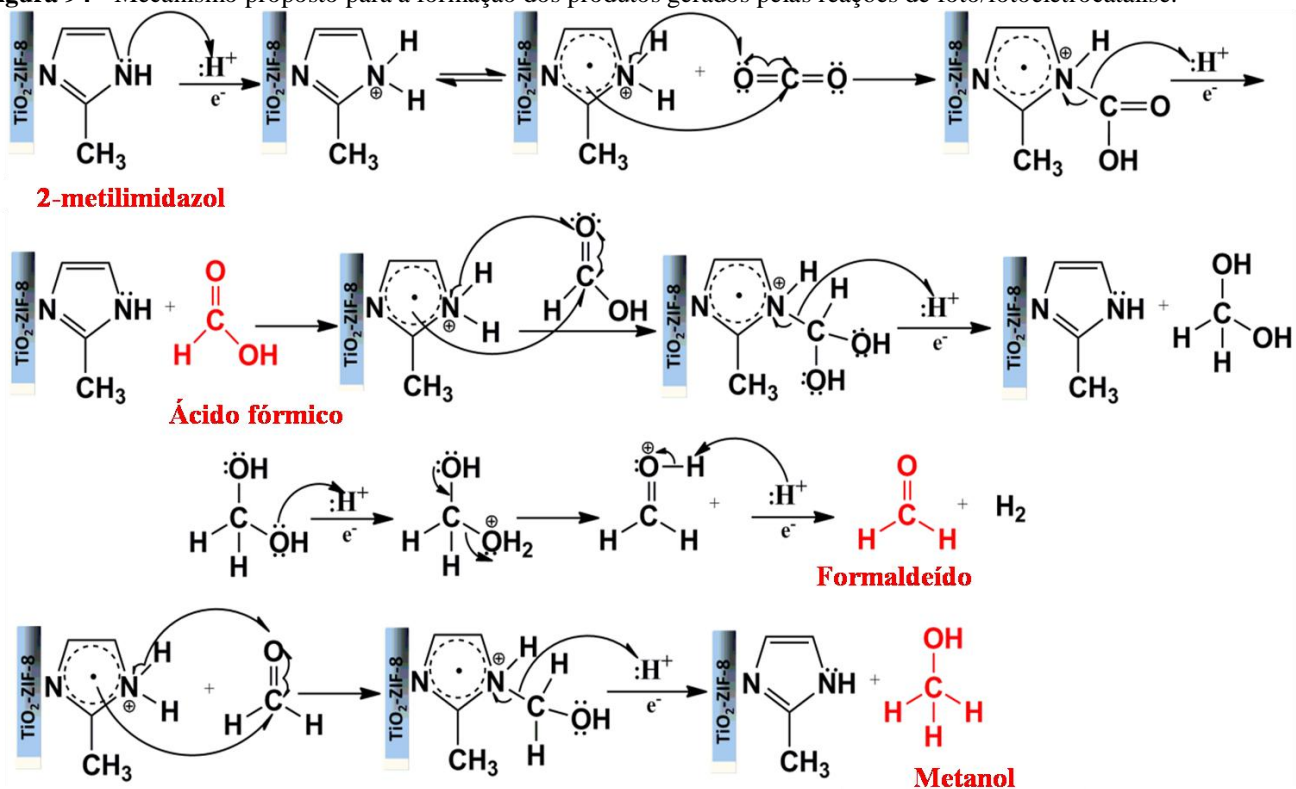
Abreviação usada: AA - ácido ascórbico, ND – Não detectável, NQ – Não quantificado.

Os resultados da redução fotoeletrocatalítica realizada com o eletrodo Ti/TiO₂-ZIF-8 mostraram que, na presença de ácido ascórbico, os produtos majoritários gerados na forma líquida (Tabela 11) foram metanol e ácido fórmico (1,4 e 0,28 mmol/L, respectivamente). No entanto, quando analisada a região correspondente ao *headspace*, verificou-se que o produto gerado majoritariamente foi o etanol, cuja concentração após 3 horas de reação fotoeletrocatalítica (com AA) chegou a 104,3 mmol/L com o potencial aplicado de +0,1 V. Como já mencionado anteriormente, não há como fazer uma comparação entre os resultados obtidos com trabalhos anteriores da literatura no que diz respeito à fotoeletrocatalise, porque o nosso trabalho é precursor na área. No entanto, a partir de 2012, alguns trabalhos têm sido realizados usando MOFs de Ti, Zr e Fe na conversão fotocatalítica de CO₂. Em sua totalidade, a trietanolamina foi usada como agente de sacrifício (base doadora de elétron) e ácido fórmico

foi o único produto obtido¹⁰⁶. Com relação ao uso da **ZIF-8** em experimentos de fotocatalise de dióxido de carbono, há até o momento apenas um artigo na literatura, usando Zn_2GeO_4 como eletrodo, com produção de $2,44 \mu\text{mol/g}$ de metanol após 11 horas de reação¹⁰⁷. Esse resultado é significativamente inferior àqueles obtidos em nosso trabalho. Como mostra a Tabela 12, cerca de 30 mmol/L de etanol foi produzido na fotocatalise dos NTs de oxido de titânio modificados com a MOF, além de $2,23 \text{ mmol/L}$ de metanol. De qualquer modo, para a obtenção dos melhores resultados, foi necessária a presença do ácido ascórbico que com a incidência de luz na reação fotoeletrocatalítica contribui para uma maior formação de buracos (geração de prótons).

Do ponto de vista mecanístico, este trabalho propõe que o bom desempenho catalítico do compósito **Ti/TiO₂-ZIF-8** na redução de dióxido de carbono pode estar associado à provável interação do ligante imidazólico da estrutura da **ZIF-8** com o CO_2 , formando intermediários do tipo carbamato¹⁰⁴, como ilustra a Figura 94.

Figura 94 - Mecanismo proposto para a formação dos produtos gerados pelas reações de foto/fotoeletrocatalise.

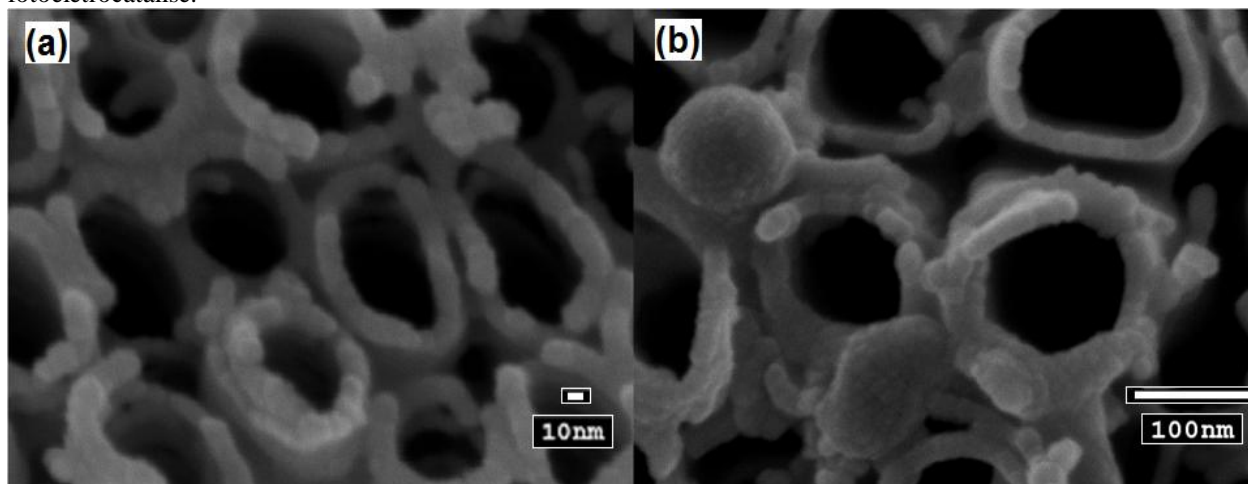


Fonte: autor

4.4.9 Comparação por MEV-FEG dos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 modificados com ZIF-8, antes e depois de seu uso em Fotocatálise (FC) e Fotoeletrocatalise (FEC)

A Figura 95 mostra as imagens MEV-FEG do eletrodo constituído de nanotubos de TiO_2 adsorvidos com a ZIF-8, antes e depois do seu uso em fotocatalise e fotoeletrocatalise. Os eletrodos modificados utilizados para as imagens MEV-FEG passaram por um recobrimento de metalização com nanopartículas de ouro, o que contribuiu para uma melhor definição das imagens obtidas. Assim, pode ser facilmente visualizado, que mesmo após 21 horas de uso dos eletrodos modificados na fotocatalise e na fotoeletrocatalise, as nanopartículas do material ZIF-8 permaneceram ancoradas nos nanotubos de TiO_2 (ver Figura 95b), sugerindo que a MOF permanece estável durante a reação fotoeletrocatalítica.

Figura 95 - Imagens MEV-FEG dos nanotubos de TiO_2 adsorvidos com a ZIF-8, antes (a) e após (b) a fotoeletrocatalise.



Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram inicialmente preparadas e caracterizadas algumas MOFs de Cu(II), uma das quais (**HKUST-1**) tendo sido submetida à processos de funcionalização *PSM* (ou modificação pós-síntese) com a isoniazida. A obtenção, então, de sítios metálicos coordenativamente insaturados (*CUS*) após a retirada de moléculas de água da estrutura do material, via ativação em estufa a vácuo, permitiu a preparação do composto inédito **MOF-INZ**. Como os sítios metálicos são tipicamente ácidos de Lewis, a introdução de ligantes com grupos funcionais básicos na estrutura da MOF resultou na presença de sítios ácido-base adjacentes no mesmo material. A motivação na realização do processo *PSM* esteve ligada à possibilidade de preparação de um material que pudesse oferecer simultaneamente dois tipos distintos de interação com a molécula de CO₂, a saber, a sua adsorção nos poros intrínsecos da MOF e a sua coordenação com o ligante isoniazida pela natureza ácida do substrato. De fato, a estratégia parece ter funcionado bem, uma vez que o material preparado apresentou muito boa atividade catalítica frente a reações de cicloadição de CO₂, levando com sucesso à formação de carbonato cíclico de propileno a temperatura ambiente atingindo uma conversão da ordem de 35,6 e 59,6 % após 24 e 72 h de reação respectivamente. A próxima etapa deverá envolver o uso desse composto como matéria prima para a obtenção catalítica do propilenoglicol.

Em uma segunda frente de investigação, foram preparados compósitos a partir da interação entre eletrodos de titânio contendo nanotubos de TiO₂ e a MOF de Zn(II) conhecida como **ZIF-8**. Os resultados proporcionaram a preparação de materiais híbridos inéditos, nos quais as MOFs não só ocuparam os poros dos nanotubos como também preencheram boa parte de sua superfície. Como havia sido previamente escolhida uma MOF cuja capacidade de adsorção de CO₂ fosse bastante alta, foi possível obter um bom desempenho do material como catalisador na foto- e fotoeletrocatalise (pela primeira vez) de redução de CO₂ sob irradiação de luz e na presença de ácido ascórbico, o compósito **Ti/TiO₂-ZIF-8** gerou cerca de 30 mmol/L de etanol e 2 mmol/L de metanol em fase gasosa, enquanto que reações fotoeletrocatalíticas de redução de CO₂ produziram 104 mmol/L e 17 mmol/L desses mesmos produtos, respectivamente. Esses resultados apontam indubitavelmente para o potencial de MOFs como foto e fotoeletrocatalisadores para a redução de CO₂.

6 PERSPECTIVAS

São perspectivas desse trabalho:

- ✓ Estudos de desempenho catalítico da **MOF-INZ** na reação de cicloadição de CO₂ feita em outras condições (temperatura, pressão, razão catalisador:substrato:co-catalisador), incluindo uso de outros epóxidos, como o epóxido de estireno;
- ✓ Teste de reúso do catalisador **MOF-INZ**;
- ✓ Tentativa de obtenção do propilenoglicol a partir do carbonato de propileno formado;
- ✓ Medidas de adsorção de nitrogênio para verificação da área superficial e porosidade das MOFs;
- ✓ Experimentos TPD (*temperature-programmed desorption*) de CO₂ sobre as MOFs;
- ✓ Ensaio sobre possibilidade de uso desses materiais como sensores de CO₂;
- ✓ Incorporação da **MOF-INZ** no eletrodo de nanotubos de TiO₂, caracterização do composto obtido e investigação em fotoeletrocatalise na redução de CO₂;

REFERÊNCIAS

- 1 BEOBIDE, G. et al. Metal-carboxylato-nucleobase systems: from supramolecular assemblies to 3D porous materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 19/20, p. 2716-2736, 2013.
- 2 FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 9, n. 6149, p. 974-986, 2013.
- 3 XAMENA, F. X. L. GASCON, J. Introdução. In: _____. (Ed.). **Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. Chap. 1, p. 1-5.
- 4 DANTAS, R. A. L.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.
- 5 LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276-279, 1999.
- 6 BATTEN, S. R.; HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Two interpenetrating 3D networks which generate spacious sealed-off compartments enclosing of the order of 20 solvent molecules in the structures of $Zn(CN)(NO_3)(tpt)_{2/3}$ (solv(tpt) = 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazines, solv = $\sim 3/4$ $C_2H_2Cl_4$ $3/4$ CH_3OH or $\sim 3/2$ $CHCl_3$ $-1/3CH_3OH$). **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5385-5386, 1995.
- 7 HOSKIN, B. F.; ROBSON, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4'''$ -tetracyanotetraphenylmethane] $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 1546-1554, 1990.
- 8 KITAGAWA, S. et al. Synthesis and crystal structures of novel copper(I) co-ordination polymers and a hexacopper(I) cluster of quinoline-2-thione. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 9, p. 1399-1404, 1993.
- 9 KITAGAWA, S. et al. Synthesis and crystal structures of novel one-dimensional polymers, $[\{ M(bpen)X \} \infty]$ [$M = CuI$, $X = PF_6^-$; $M = AgI$, $X = ClO_4^-$; $bpen = trans$ -1,2-bis(2-pyridyl)ethylene] and $[\{ Cu(bpen)(CO)(CH_3CN)(PF_6) \} \infty]$. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 11, p. 2869-2874, 1991.
- 10 RIOU, D. et al. Hybrid open frameworks (MIL-*n*). Part 3: crystal structures of the HT and LT forms of MIL-7: a new vanadium propylenediphosphonate with an open-framework. Influence of the synthesis temperature on the oxidation state of vanadium within the same structural type. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2733-2735, 1998.
- 11 GANGU, K. K. et al. A review on contemporary metal-organic framework materials. **Inorganica Chimica Acta**, v. 446, p. 61-74, 2016.
- 12 BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.

- 13 ÖHRSTRÖM, L. Let's talk about MOFs - topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them. **Crystals**, v. 5, n. 1, p. 154-162, 2015.
- 14 YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705-714, 2003.
- 15 LI, Y.-W. et al. Structural modulation in two Cu(II)-based MOFs by synergistic assembly involving the mixed-ligand synthetic strategy and the solvent effect. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 42, p. 15708-17712, 2014.
- 16 DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5750-5765, 2014.
- 17 KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 2334-2375, 2004.
- 18 EDDAOUDI, M. et al. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319-330, 2001.
- 19 ZAWOROTKO, M. J. Molecules to crystals, crystals to molecules... and back again? **Crystal Growth and Design**, v. 7, n. 1, p. 4-9, 2007.
- 20 YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; KANATZIDIS, M. Design of solids from molecular building blocks: golden opportunities for solid state chemistry. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, n. 1, p. 1-2, 2000.
- 21 ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1/2, p. 3-14, 2004.
- 22 SUDIK, A. C. et al. A metal-organic framework with a hierarchical system of pores and tetrahedral building blocks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 16, p. 2528-2533, 2006.
- 23 CHUI, S. S.-Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{n}$. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148-1150, 1999.
- 24 BORDIGA, S. et al. Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2676-2685, 2007.
- 25 WU, D. et al. Thermodynamics of methane adsorption on copper HKUST-1 at low pressure. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 13, p. 2439-2443, 2015.
- 26 PRESTIPINO, C. et al. Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 5, p. 1337-1346, 2006.
- 27 TANABE, K. K.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks—a progress report. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 498-519, 2011.

- 28 CHOI, S. B. et al. Porosity changes in a metal-organic framework HKUST-1 by controlled hydrolysis. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 37, n. 5, p. 767-770, 2016.
- 29 LIU, J. et al. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2308-2322, 2012.
- 30 PIMENTEL, B. R. et al. Zeolitic imidazolate frameworks: next-generation materials for energy-efficient gas separations. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3202-3240, 2014.
- 31 TIAN, Y. Q. et al. Two polymorphs of cobalt(II) imidazolate polymers synthesized solvothermally by using one organic template N,N-dimethylacetamide. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 15, p. 4631-4635, 2004.
- 32 WANG, B. et al. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. **Nature**, v. 453, n. 7192, p. 207-211, 2008.
- 33 PHAN, A. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Accounts Chemical Research**, v. 43, n. 1, p. 58-67, 2010.
- 34 PARK, K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, 2006.
- 35 KAUR, G. et al. Room-temperature synthesis of bimetallic Co-Zn based zeolitic imidazolate frameworks in water for enhanced CO₂ and H₂ uptakes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 39, p. 2333-2345, 2016.
- 36 XIA, W. et al. Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal-organic frameworks for oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 30, p. 11606-11613, 2014.
- 37 CRAVILLON, J. et al. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 8, p. 2130-2141, 2011.
- 38 CRAVILLON, J. et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410-1412, 2009.
- 39 CRAVILLON, J. et al. Fast nucleation and growth of ZIF-8 nanocrystals monitored by time-resolved in situ small-angle and wide-angle X-ray scattering. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 35, p. 8067-8071, 2011.
- 40 MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A. Morphological study and potential applications of nano metal-organic coordination polymers. **RSC Advances**, v. 3, n. 42, p. 19191-19218, 2013.
- 41 McGUIRE, C. V.; FORGAN, R. S. The surface chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Communications**, v. 51, n. 25, p. 5199-5217, 2015.

- 42 LEMAIRE, P. C. et al. Copper benzenetricarboxylate metal-organic framework nucleation mechanisms on metal oxide powders and thin films formed by atomic layer deposition. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 14, p. 9514-9522, 2016.
- 43 AHVENNIEMI, E.; KARPPINEN, M. In situ atomic/molecular layer-by-layer deposition of inorganic-organic coordination network thin films from gaseous precursors. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 17, p. 6260-6265, 2016.
- 44 ZACHER, D. et al. Thin films of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1418-1429, 2009.
- 45 ZHUANG, J. L. et al. Rapid room-temperature synthesis of metal-organic framework HKUST-1 crystals in bulk and as oriented and patterned thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 8, p. 1442-1447, 2011.
- 46 FALCARO, P. et al. A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals. **Nature Communications**, v. 2, n. 237, p. 1-8, 2011.
- 47 SHEKHAH, O. Layer-by-layer method for the synthesis and growth of surface mounted metal-organic frameworks (SURMOFS). **Materials**, v. 3, n. 2, p. 1302-1315, 2010.
- 48 YUE, Y. et al. Synthesis of metal-organic framework particles and thin films via nanoscopic metal oxide precursors. **CrystEngComm**, v. 17, n. 8, p. 1728-1735, 2015.
- 49 BERTAZZO, S.; REZWAN, K. Control of alfa-alumina surface charge with carboxylic acids. **Langmuir**, v. 26, n. 5, p. 3364-3371, 2010.
- 50 NAN, J. et al. Step-by-step seeding procedure for preparing HKUST-1 membrane on porous α -alumina support. **Langmuir**, v. 27, n. 8, p. 4309-4312, 2011.
- 51 WANG, H. et al. Metal-organic frameworks for energy applications. **Chem**, v. 2, n. 1, p. 52-80, 2017.
- 52 HASAN, M. M. F. et al. Nationwide, regional, and statewide CO₂ capture, utilization, and sequestration supply chain network optimization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 18, p. 7489-7506, 2014.
- 53 GIBSON, D. H. Carbon dioxide coordination chemistry: metal complexes and surface-bound species. What relationships? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 185/186, p. 335-355, 1999.
- 54 MAINA, J. et al. Metal organic frameworks based catalysts for CO₂ conversion. **Materials Horizons**, 2017. doi:10.1039/C6MH00484A.
- 55 BEYZAVI, M. H. et al. Metal-organic framework-based catalysts: chemical fixation of CO₂ with epoxides leading to cyclic organic carbonates. **Frontiers in Energy Research**, 2015. doi:10.3389/fenrg.2014.00063
- 56 HAMLMMANN, M. M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. **Nature**, v. 275, p. 115-116, 1978.

- 57 BLAJENI, B. A.; HALMANN, M.; MANASSEN, J. Electrochemical measurement on the photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-Gallium phosphide and p-Gallium arsenide semiconductor electrodes. **Solar Energy Materials**, v. 8, n. 4, p. 425-440, 1983.
- 58 EGGINS, B. R. et al. Formation of two-carbon acids from carbon dioxide by photoreduction on cadmium sulphide. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 1, p. 1123-1124, 1988.
- 59 FUJIWARA, H. Surface characteristics of ZnS nanocrystallites relating to their photocatalysis for CO₂ reduction. **Langmuir**, v.14, n.18, p. 5154-5159, 1998.
- 60 KUWABATA, S. et al. Photochemical reduction of carbon dioxide to methanol using ZnS microcrystallite as a photocatalyst in the presence of methanol dehydrogenase. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 6, p. 1498-1503, 1994.
- 61 INOUE, T. et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, p. 637-638, 1979.
- 62 WANG, H. et al. Enhanced photocatalytic oxidation of isopropanol by HKUST-1@TiO₂ core-shell structure with ultrathin anatase porous shell: toxic intermediate control. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 29, p. 8096-8103, 2016.
- 63 DEKRAFFT, K. E.; WANG, C.; LIN, W. Metal-organic framework templated synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposite for hydrogen production. **Advanced Materials**, v. 24, n. 15, p. 2014-2018, 2012.
- 64 DHAKSHINAMOORTHY, A.; ASIRI, A. M.; GARCÍA, H. Metal-organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 18, p. 5414-5445, 2016.
- 65 SCHLICHTE, K.; KRATZKE, T.; KASKEL, S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1/2, p. 81-88, 2004.
- 66 HWANG, Y. K. et al. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 22, p. 4144-4148, 2008.
- 67 CARDOSO, J. C. **Eletrodos nanoestruturados de TiO₂ aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de aminas aromáticas e desenvolvimento de dispositivo fotovoltaico de TiO₂/Sb₂S₃/P3HT**. 2011. 167 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 68 SANGALE, M. D. et al. The study of aspirin and copper (II) aspirinate by using small scale approaches. **Weekly Science Research Journal**, v. 1, n. 14, p. 1- 6, 2013.
- 69 SEGUEL, G. V.; RIVAS, B. L.; CONTRERAS, J. G. Synthesis and characterization of copper complexes: interaction of metallic carboxylates with 1,3-thiazole ligand. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 1967-1970, 2013.

- 70 XIE, C. et al. The synthesis and structure of a novel 1D copper(II) weak coordination polymer with 2,6-pyridinedicarboxylic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 57, n. 14, p. 1173-1178, 2004.
- 71 MISTRI, S.; ZANGRANDO, E.; MANNA, S. C. Cu(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and N-donor neutral ligands: synthesis, crystal structure, thermal behavior, DFT calculation and effect of aromatic compounds on their fluorescence. **Inorganica Chimica Acta**, v. 405, p. 331-338, 2013.
- 72 MAHALAKSHMI, G.; BALACHANDRAN, V. FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of trimesic acid. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 535-547, 2014.
- 73 AL-JANABI, N. et al. Mapping the Cu-BTC metal-organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO₂ adsorption from flue gases. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 669-677, 2015.
- 74 SUN, X. et al. A novel mechanochemical method for reconstructing the moisture-degraded HKUST-1. **Chemical Communications**, v. 51, n. 54, p. 10835-10838, 2015.
- 75 BRATU, I. et al. FT-IR and X-ray spectroscopic investigations of Na-diclofenac-cyclodextrins interactions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54A, n. 1, p. 191-196, 1998.
- 76 GUNASEKARAN, S. et al. FTIR, FT Raman spectra and molecular structural confirmation of isoniazid. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 12-18, 2009.
- 77 MONTORO, C. et al. Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO₂ capture. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 10155-10158, 2012.
- 78 ZULUAGA, S. et al. Study of van der Waals bonding and interactions in metal organic framework materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 13, p. 13300211-133002115, 2014.
- 79 WINDISCH, C. F.; THALLAPALLY, P. K.; McGRIL, B. P. Adsorption of CO₂ on Co^{II}₃[Co^{III}(CN)₆]₂ using DRIFTS. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 74, p. 629-634, 2009.
- 80 ZALOMAEVA, O. V. et al. Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over metal-organic framework Cr-MIL-101. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 179-185, 2013.
- 81 ZALOMAEVA, O. V. et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides or olefins and CO₂ catalyzed by metal-organic frameworks and quaternary ammonium salts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, p. 130-135, 2013.
- 82 JU, H. Y. et al. Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 157-160, 2008.

- 83 GAO, W. et al. Crystal engineering of an nbo topology metal-organic framework for chemical fixation of CO₂ under ambient conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 10, p. 2615-2619, 2014.
- 84 BROOKSBY, P. A.; FAWCETT, W. R. Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, n. 2, p. 372-382, 2006.
- 85 CARDOSO, J. C.; LUCCHIARI, N.; ZANONI, M. V. B. Bubble annular photoelectrocatalytic reactor with TiO₂ nanotubes arrays applied in the textile wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1177-1184, 2015.
- 86 CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Structural effects of nanotubes, nanowires, and nanoporous Ti/TiO₂ electrodes on photoelectrocatalytic oxidation of 4,4-oxydianiline. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 1628-1636, 2010.
- 87 SAYÃO, F. A. et al. Nitrite reduction enhancement on semiconducting electrode decorated with copper(II) aspirinate complex. **Electrocatalysis**, v. 7, n. 6, p. 486-494, 2016.
- 88 LIU, D. et al. Experimental and molecular simulation studies of CO₂ adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8. **Adsorption**, v. 19, n. 1, p. 25-37, 2013.
- 89 PAN, Y. et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2071-2073, 2011.
- 90 HAFNER, B. **Introductory transmission electron microscopy primer**. Mineapoles: University of Minnesota, 2011. Disponível em: <http://www.charfac.umn.edu/instruments/tem_primer.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2016.
- 91 DUARTE, L. da C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varreura (MEV) e sistema de energia dispesiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.
- 92 KAZANSKY, V. B. et al. First observation of the broad-range {DRIFT} spectra of carbon dioxide adsorbed on {NaX} zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 3701-3702, 1999.
- 93 HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure: infrared and Raman spectra of polyatomic molecules**, New York: Krieger Publishing, 1945. 632 p.
- 94 HU, Y. et al. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. **Chemical Communications**, v. 47, n. 47, p. 12694-12696, 2011.
- 95 TIAN, F. et al. Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 26, p. 14449-14456, 2014.
- 96 HU, Y. et al. Evidence of pressure enhanced CO₂ storage in ZIF-8 probed by FTIR spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 25, p. 9287-9290, 2013.

- 97 SANTORO, M. et al. Silicon carbonate phase formed from carbon dioxide and silica under pressure. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 19, p. 7689-7692, 2011.
- 98 PÉREZ-PELLITERO, J. et al. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on zeolitic imidazolate frameworks: experiments and simulations. **Chemistry A European Journal**, v. 16, n. 5, p. 1560-1571, 2010.
- 99 KNÖFEL, C. et al. Study of carbon dioxide adsorption on mesoporous aminopropylsilane-functionalized silica and titania combining microcalorimetry and in situ infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 52, p. 21726-21734, 2009.
- 100 BOSSA, J. B. et al. Carbamic acid and carbamate formation in NH₃:CO₂ ices - UV irradiation versus thermal processes. **Astronomy and Astrophysics**, v. 492, n. 3, p. 719-724, 2008.
- 101 VOLPONI, A.; SANTOS FILHO, S. G. D. Carbon dioxide sensing at near infrared using zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) absorbers. In: SYMPOSIUM ON MICROELECTRONICS AND DEVICES. 30th, 2015, Salvador. **Proceedings...** Danvers: IEEE, 2015.
- 102 SERPA, R. B. **Filmes de TiO₂ eletrossintetizados sobre ITO com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- 103 CHENTHAMARAKSHAN, C. R. et al. Immobilizing semiconductor particles by occlusion electrosynthesis in an oxide film matrix: the titania model case. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 871-876, 2002.
- 104 XIE, S. et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical Communications**, v. 52, p. 35-59, 2016.
- 105 CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 2177-2196, 2016.
- 106 WANG, C. et al. Photocatalytic CO₂ reduction in metal-organic frameworks: a mini review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1083, p. 127-136, 2015.
- 107 LIU, Q. et al. ZIF-8/Zn₂GeO₄ nanorods with an enhanced CO₂ adsorption property in an aqueous medium for photocatalytic synthesis of liquid fuel. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 13, p. 11563-11569, 2013.