

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

SIMONISE FIGUEIREDO AMARANTE CUNHA

REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS
BIFUNCIONAIS PARA REAÇÕES ÁCIDO-BASE

São Cristóvão (SE)

(2016)

SIMONISE FIGUEIREDO AMARANTE CUNHA

REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS
BIFUNCIONAIS PARA REAÇÕES ÁCIDO-BASE

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, como
requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: André Luís Dantas Ramos

Co-orientador: José Jailton Marques

São Cristóvão (SE)

(2016)

C972r

Cunha, Simonise Figueiredo Amarante

Redes metalorgânicas como catalisadores heterogêneos bifuncionais para reações ácido-base / Simonise Figueiredo Amarante Cunha ; orientador André Luís Dantas Ramos. – São Cristóvão, 2016. 73 F. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Engenharia química. 2. MOFs. 3. ZIFs. 4. Catálise. I. Ramos, André Luís Dantas, orient. II. Título

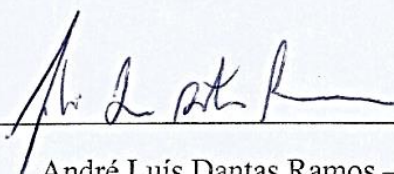
CDU: 544.36:544.47

SIMONISE FIGUEIREDO AMARANTE CUNHA

REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS
BIFUNCIONAIS PARA REAÇÕES ÁCIDO-BASE

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 29 de setembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



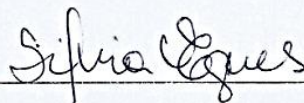
André Luís Dantas Ramos – Orientador

(Universidade Federal de Sergipe)



José Jailton Marques – Coorientador

(Universidade Federal de Sergipe)



Silvia Maria Egues Dariva

(Universidade Tiradentes)



Marcelo José Barros de Souza

(Universidade Federal de Sergipe)

*Dedico este trabalho aos meus
pais, pois sem todo o apoio deles
eu não chegaria aqui.*

AGRADECIMENTOS

Agradecer é preciso, afinal ninguém consegue fazer nada sozinho e se o fizer com certeza não será tão bem feito quanto àquele feito com a colaboração dos que sabem.

Antes de tudo e de todos quero agradecer a Deus, por me proporcionar sabedoria e coragem para enfrentar mais esse desafio que foi o mestrado, por me guiar para mais esta escolha e me dar a oportunidade de aprender cada vez mais.

Agradecer à minha família. Mainha, painho e Denise que me apoiaram em mais esta escolha, que me incentivaram, me ajudaram e torceram por mim durante mais esses dois anos. A meu esposo, Ícaro, pela paciência nos meus dias de estresse, pelo apoio nos dias em que tudo dava errado, e pela preocupação durante meus silêncios. Amo todos vocês!

E quase nada disso seria possível sem a ajuda daqueles presentes no meu dia-a-dia na UFS. Ao meu orientador e coorientador, André Ramos e José Jailton, por toda paciência ao me transmitir os ensinamentos, não só com relação ao mestrado, mas ensinamentos de vida. A toda a equipe dos laboratórios LQA, LCP, LTA e a Escola de Química da UFRJ que me ajudaram com a infraestrutura e com todo o apoio técnico, em especial às professoras Lisiane Freitas e Mariana de Mattos, e aos alunos Juciara e Douglas Thainan. Ao meu companheiro de experimentos, Maikon, que me ajudou e me ensinou muito, que me acalmava e me fazia sorrir após cada novo desespero. A Cris e Silvanio, casal companheiro das antigas, por toda a amizade, o apoio, desprendimento e ensinamentos. A Douglas e Ricardo pela paciência ao me socorrer com as análises que eu não sabia e não podia fazer. E às minhas companheiras de turma, Ana, Carol e Sharlene, por todos os momentos e aventuras vividas nestes dois anos. À minha cunhada, Iohana, que mesmo não sabendo nada sobre o meu mestrado (risos) tentava me ajudar e sempre me apoiava e fazia companhia. Aos meus alunos da graduação por todo o apoio em cada nova fase.

Enfim, a todos que contribuíram para que esta etapa fosse concluída, e que eu pudesse me tornar Mestre em Engenharia Química. A caminhada foi longa e árdua, mas nada foi em vão.

*A menos que modifiquemos a
nossa maneira de pensar, não
seremos capazes de resolver os
problemas causados pela forma
como nos acostumamos a ver o
mundo.(Albert Einstein)*

RESUMO

As redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) são uma classe de materiais cristalinos que apresentam geralmente um átomo central (íon metálico) coordenado a moléculas orgânicas (ligantes), aliando cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico. Na área da catálise, as MOFs podem atuar como catalisadores bifuncionais ativos, tanto para reações que exigem sítios básicos quanto ácidos. *Zeoliticimidazolate frameworks* (ZIFs) é uma subfamília de redes metalorgânicas particularmente atraente para aplicações em catálise, devido à sua elevada estabilidade química e térmica, resultado da junção das características das zeólitas e das MOFs. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais, à base de redes metalorgânicas, para aplicação em reações que exigem simultaneamente sítios ácidos e básicos, compará-los com catalisadores tradicionais (hidrotalcita, anilina, óxido de nióbio, zircônia sulfatada e Amberlyst), caracterizar os catalisadores, aplicá-los em reações ácido-base modelo (condensação de Knoevenagel e esterificação de *n*-butanol com ácido acético) e identificar os parâmetros que influenciam o processo. A análise dos espectros de infravermelho identificou todas as bandas características dos catalisadores. A difração de raios-X mostrou que, com exceção do óxido de nióbio, catalisador amorfo, todos os catalisadores apresentam estrutura cristalina bem definida e que os difratogramas das ZIFs apresentam uma única fase e estão condizentes com os teóricos das mesmas. A análise termogravimétrica identificou que a ZIF-8 e a ZIF-67 são estáveis abaixo de 520°C. A fisissorção de nitrogênio mostrou que ambas as ZIFs possuem área superficial maior que os catalisadores tradicionais e que a ZIF-8 apresentou valor acima do relatado na literatura, além disto, observou-se que ambas as ZIFs possuem isotermas de adsorção de nitrogênio do tipo II, segundo a IUPAC, característica de materiais com grande variação de tamanho de poros. A dessorção a temperatura programada evidenciou a existência de três sítios básicos e dois sítios ácidos, para a ZIF-8. A aplicação dos catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel mostrou que a ZIF-67 levou a maior conversão, aproximadamente 95% em 24 h. Através do planejamento experimental fatorial da reação de condensação, utilizando a ZIF-67 como catalisador, verificou-se, que a conversão do reagente limitante tende a aumentar significativamente com a temperatura e a dosagem de catalisador na faixa de condições analisadas. A aplicação dos catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com *n*-butanol evidenciou maiores conversões para a Amberlyst-15 e conversões abaixo de 20% para as ZIFs, o que pode se dever a baixa disponibilidade dos sítios ativos ácidos destes catalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: MOFs; ZIFs; catálise.

ABSTRACT

The metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline materials which generally has a central atom (metal ion) coordinated to organic molecules (ligands), combining crystallinity, high porosity and the presence of strong organic metal-ligand interaction. In Catalysis, the MOFs can act as bifunctional catalysts active for both reactions which require basic and acid sites. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) is a particularly attractive subfamily of MOFs used for some applications as Catalysis, due to its high chemical and thermal stability, merging the characteristics of zeolites and MOFs. The objectives of this work are the development of bifunctional metal-organic frameworks-based heterogeneous catalysts, for application in reactions that require both acidic and basic sites, comparing them with traditional catalysts (hydrotalcite, aniline, niobium oxide, sulfated zirconia and Amberlyst). Some characterization techniques were performed and the catalysts were evaluated in acid-base type reactions (Knoevenagel condensation and esterification of n-butanol with acetic acid), identifying the parameters that influence the process. Analysis of infrared spectra identified all characteristic bands of the catalysts. The X-ray diffraction showed that, except for niobium oxide (amorphous catalyst), all catalysts have well-defined crystal structure and the diffraction patterns of ZIFs have a single phase and are consistent with the theoretical thereof. Thermogravimetric analysis showed that the ZIF-8, and ZIF-67 are stable up to 520 ° C. The nitrogen physisorption showed that both ZIFs have greater surface area than traditional catalysts and the ZIF-8 showed a value higher than that reported in the literature, moreover, it was observed that both ZIFs have nitrogen adsorption isotherms of type II according to IUPAC characteristic of materials with widely varying pore size. The temperature programmed desorption showed the existence of three basic sites and two acid sites for ZIF-8. The use of catalysts in the Knoevenagel condensation reaction showed that ZIF-67 led to higher conversion, approximately 95% at 24 h. Through the factorial design of condensation reaction using the ZIF-67 as catalyst, it was found that the conversion of the limiting reactant tends to increase significantly with the temperature and catalyst content in the range of conditions studied. The use of catalysts in the esterification reaction of acetic acid with n-butanol showed higher conversions for Amberlyst-15 and conversions below 20% for ZIFs, which may be due to low availability of the acid sites of these catalysts.

KEYWORDS: MOFs; ZIFs; catalysis.

LISTA DE TABELAS

1 – Variáveis utilizadas para o planejamento fatorial.....	43
2 – Tamanho dos cristalitos dos catalisadores.....	51
3 – Áreas superficiais dos catalisadores.....	55
4 – Propriedades texturais dos catalisadores.....	56
5 – Densidade dos sítios ácidos dos catalisadores.....	57
6 – Quantidade de sítios ácidos para a ZIF-8.....	58
7 – Quantidade de sítios básicos para a ZIF-8.....	60
8 – Conversões e seletividade para a Reação de Knoevenagel utilizando catalisadores heterogêneos (tempo de reação = 24h; temperatura = 40 °C; razão molar = 1:1; porcentagem de catalisador = 3%).....	62
9 – Variáveis do planejamento fatorial e as conversões obtidas para cada experimento.....	63
10 – Conversões para a reação de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos (tempo de reação = 3h; temperatura = 70 °C; razão molar = 1:1; porcentagem de catalisador 3%).....	65

LISTA DE FIGURAS

1 – Estrutura polimérica de complexos metálicos, característica das MOFs.....	15
2 – (a) Estrutura metal-ligante orgânico da ZIF-8; (b) Estrutura cristalina da ZIF-8.....	19
3 – (a) Estrutura metal-ligante orgânico da ZIF-67; (b) Estrutura cristalina da ZIF-67.....	21
4 – Mecanismo 1 para a reação de condensação de Knoevenagel.....	29
5 – Mecanismo 2 para a reação de condensação de Knoevenagel.....	29
6 – Reação de condensação de Knoevenagel.....	29
7 – Mecanismo para a reação de esterificação.....	31
8 – Reação de esterificação do ácido acético com n-butanol.....	31
9 – Mistura reacional da síntese da rede metalorgânica ZIF-8.....	33
10 – Mistura reacional da síntese da rede metalorgânica ZIF-67.....	34
11 – Aparato experimental para a síntese da hidrotalcita.....	35
12 – Espectro de infravermelho da ZIF-8.....	44
13 – Espectro de infravermelho da ZIF-67.....	45
14 – Espectro de infravermelho da Hidrotalcita.....	46
15 – Espectro de infravermelho da Zircônia Sulfatada.....	47
16 – Espectro de infravermelho do Óxido de Nióbio.....	47
17 – Espectros de DRX obtidos para o óxido de nióbio.....	48
18 – Espectros de DRX obtidos para a zircônia.....	49
19 – Espectros de DRX obtidos para a ZIF-8.....	49
20 – Espectros de DRX obtidos para a ZIF-67.....	50
21 – Espectros de DRX obtidos para a Hidrotalcita.....	51
22 – Curvas de ATG (verde) e de DTA (azul) para a ZIF-8.....	52
23 – Curvas de ATG (verde) e de DTA (azul) para a ZIF-67.....	53
24 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para a ZIF-8.....	54
25 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para a ZIF-67.....	55
26 – Perfil de TPD-NH ₃ para a ZIF-8.....	58
27 – Perfil de TPD-CO ₂ para a ZIF-8.....	60
28 – Curva cinética para os catalisadores utilizados na condensação de Knoevenagel.....	61
29 – Curva cinética para os catalisadores utilizados na reação de esterificação.....	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1.Redes Metalorgânicas.....	15
2.2.ZeoliticImidazolate Frameworks (ZIFs).....	18
2.3.Caracterização das redes metalorgânicas.....	22
2.3.1. Fisissorção de nitrogênio.....	22
2.3.2. Análise termogravimétrica (ATG).....	23
2.3.3. Difração de raios X (DRX).....	24
2.3.4. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	25
2.3.5. Determinação da densidade de sítios ácidos.....	26
2.3.6. Determinação da densidade de sítios básicos.....	27
2.4.Reação de Condensação de Knoevenagel.....	28
2.5.Reação de Esterificação do Ácido Acético com n-butanol.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1.Reagentes e Catalisadores.....	32
3.2.Síntese dos catalisadores.....	32
3.2.1. Síntese da ZIF-8.....	32
3.2.2. Síntese da ZIF-67.....	33
3.2.3. Síntese da hidrotalcita.....	34
3.2.4. Preparo do óxido de nióbio.....	36
3.2.5. Síntese da zircônia (sulfatada).....	36
3.3.Caracterização.....	36
3.3.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	36
3.3.2. Difração de raios X (DRX).....	37
3.3.3. Análise termogravimétrica (ATG).....	37
3.3.4. Fisissorção de nitrogênio.....	37
3.3.5. Determinação da densidade de sítios ácidos.....	38
3.3.5.1. Método da titulação.....	38
3.3.5.2.Determinação através da dessorção a temperatura programada de	

amônia (DTP-NH ₃).....	38
3.3.6. Determinação da densidade de sítios básicos (Dessorção a temperatura programada de CO ₂).....	39
3.4. Atividade Catalítica.....	40
3.4.1. Condensação de Knoevenagel.....	40
3.4.2. Esterificação do ácido acético com n-butanol	42
3.5. Efeito das Variáveis Operacionais na Reação de Condensação de Knoevenagel - Planejamento Experimental Fatorial.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Caracterização dos catalisadores.....	44
4.1.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	44
4.1.2. Difração de raios X (DRX).....	48
4.1.3. Análise Termogravimétrica (ATG).....	52
4.1.4. Fisissorção de nitrogênio.....	54
4.1.5. Densidade dos sítios ácidos.....	56
4.1.6. Densidade dos sítios ácidos (dessorção a temperatura programada de NH ₃).....	58
4.1.7. Densidade dos sítios básicos (dessorção a temperatura programada de CO ₂).....	59
4.1.8. Reação de condensação de Knoevenagel.....	61
4.1.9. Planejamento experimental fatorial da reação de Knoevenagel.....	62
4.1.10. Reação de esterificação do ácido acético com n-butanol.....	64
5. CONCLUSÕES E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

As redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) são uma classe de materiais cristalinos que apresentam geralmente um átomo central (íon metálico) coordenado a moléculas orgânicas (ligantes). Essa unidade metal-ligante se repete, formando uma estrutura polimérica de complexos metálicos. Devido à sua grande estabilidade, estruturas cristalinas bem definidas, elevada especificidade na obtenção de diferentes compostos e ampla funcionalidade orgânica, devido à escolha do ligante orgânico e íon metálico, esses materiais têm se mostrado promissores para aplicações em diversas áreas, tais como armazenamento/separação de gases, catálise, química fina e aplicações biomédicas (ROWSELL E YAGHI, 2004).

As MOFs pertencem a uma nova classe de polímeros de coordenação que alia cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico (ROWSELL E YAGHI, 2004). O trabalho de Li *et al.* (1999) pode ser considerado um marco no estudo destes materiais e o primeiro caso de sucesso de síntese de um polímero de coordenação de altíssima porosidade e estabilidade.

A síntese das redes metalorgânicas passa pela adição de uma solução contendo o metal e outra com o componente orgânico. Ao juntar as duas, ocorre um processo de auto-arranjo (*self assembly*), com os metais ou *clusters* formando os “nós” e a molécula orgânica as “hastes”, atuando como ligante, cedendo os elétrons na ligação coordenada com o centro metálico. É possível, nessa estrutura, a presença de moléculas “visitantes” em seu interior (RAMOS *et al.*, 2014). Na sua síntese, pode-se modular tanto a estrutura porosa quanto as propriedades eletrônicas do sítio ativo, escolhendo cuidadosamente o ligante orgânico ou modificando-o com tratamentos pós- síntese.

Assim como as zeólitas, as MOFs são compostas de células unitárias que se repetem, a partir da união das duas unidades secundárias de construção (*secondary building units* – SBUs), formando uma rede tridimensional que dá a característica de porosidade e cristalinidade à MOF. Características geométricas e químicas das SBUs levam à predição da topologia da rede (EDDAOUDI *et al.*, 2001). Em termos de porosidade, estes materiais preenchem uma lacuna entre as zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos.

Na Catálise, as MOFs ganham destaque por poderem atuar como catalisadores bifuncionais ativos, tanto para reações que exigem sítios básicos quanto ácidos. Além de sítios intrínsecos da estrutura original da MOF, a acidez pode ser introduzida através de tratamentos pós-síntese (como a sulfonação) e a basicidade pela incorporação de grupamentos como guanidinas e aminas terciárias na estrutura da MOF, dentre outras estratégias. Este catalisador tem vantagens potenciais em relação aos catalisadores bifuncionais já reportados na literatura, como óxidos mistos $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (LIU *et al.*, 2009), tais como área superficial elevada (até $6000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e controle do caráter ácido-básico dos sítios (Brönsted ou Lewis). A viabilidade econômica do uso das MOFs como catalisadores heterogêneos passa pela escolha do ligante orgânico. Alguns ligantes tais como o ácido tereftálico e trimésico, podem ser considerados *commodities* da indústria química e são alguns dos ligantes mais utilizados na síntese de MOFs (LEE *et al.*, 2013). Particularmente, a MOF ZIF-8, à base do ligante 2-metilimidazol e do metal zinco, já teve atividade reportada para a conversão de triglicerídeos em monoglicerídeos, com o uso de diversos álcoois, a 200°C , graças à presença de sítios ácidos fortes de Lewis (em particular espécies Zn^{2+}), sítios fortes ácidos de Brönsted (grupos NH) e sítios básicos, à base de grupos OH e funcionalidades N^- (CHIZALLET *et al.*, 2010).

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) é uma subfamília emergente de redes metalorgânicas particularmente atraente para aplicações em catálise, devido à sua elevada estabilidade química e térmica, resultado da junção das características das zeólitas e das MOFs. As ZIFs se assemelham às estruturas de zeólitas, isto é, as pontes TOT (T=Si, Al, P) nas zeólitas são substituídos por pontes H-Im-H (H=Zn, Co; Im= imidazol). Algumas subfamílias das ZIFs vêm ganhando maior atratividade, como a ZIF-8 e a ZIF-67, devido suas aplicações funcionais potenciais no armazenamento de gás, catálise e de separação de gás (HUANG *et al.*, 2006).

Como característica marcante, as MOFs, e consequentemente as ZIFs, podem ser sintetizadas de modo a possuir sítios ácidos e básicos, simultaneamente. Essa especificidade possui grande atratividade, em especial, para reações que podem ocorrer por mecanismos que exigem ambos os sítios, tal como a produção do biodiesel.

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais, à base de redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs), para aplicação em reações que exigem simultaneamente sítios ácidos e básicos.

São objetivos específicos a serem alcançados:

- Sintetizar redes metalorgânicas com propriedades simultâneas ácido-base;
- Sintetizar catalisadores heterogêneos tradicionais (hidrotalcita, zircônia sulfatada e óxido de nióbio) e utilizar também catalisadores comerciais (anilina e Amberlyst-15), para comparação com o desempenho das MOFs;
- Caracterizar os catalisadores quanto à área superficial específica e volume de poros (Fisissorção de N_2 - método BET e BJH), estrutura cristalina (Difração de Raios X – DRX), análise termogravimétrica (ATG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR);
- Estudar a aplicação dos catalisadores preparados em reações ácido-base modelo: a condensação de Knoevenagel (que exige sítios básicos) e a esterificação de n-butanol com ácido acético (que necessita de sítios ácidos);
- Identificar os parâmetros que influenciam o processo das reações modelo e otimizar as condições para reações ácido-base.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Redes Metalorgânicas

Redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) é uma classe de materiais híbridos inorgânico-orgânicos com estruturas uni, di ou tridimensional (LI *et al.*, 2009). Também chamadas polímeros de coordenação ou de redes de coordenação, são formadas pela automontagem de íons metálicos ou *clusters* e ligantes orgânicos. Essa estrutura metal-ligante se repete, formando uma estrutura polimérica de complexos metálicos, como mostra a Figura 1 (ROWSELL *et al.*, 2004). Para ser considerada uma MOF, estas unidades de metal e ligante devem se organizar espacialmente de modo a formar estruturas porosas cristalinas com canais e cavidades de tamanho e forma regular (CORMA *et al.*, 2010).



Figura 1 – Estrutura polimérica de complexos metálicos, característica das MOFs.

Fonte: Park *et al.* (2006).

Além da ligação coordenada com o ligante orgânico, os átomos de metal podem estar coordenados com outras moléculas, tais como CO₂, H₂O, Cl, CN, etc. Existem diversos compostos que podem atuar como ligante orgânico, dentre eles destacam-se moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas (imidazol, triazol, tetrazol, pirimidina, pirazinas e outras), sendo o ácido tereftálico um dos mais utilizados (RAMOS *et al.*, 2014). Recentemente, ligantes contendo tetrazolatos, triazolatos, imidazolatos ou pirazolatos têm sido muito utilizados na síntese das MOFs, o que lhes confere uma maior

estabilidade térmica e química, do que as sintetizadas à base de carboxilatos (ALBANESE *et al.*, 2012).

Embora as MOFs possam ser sintetizadas utilizando diversas espécies de metais de transição, metais “não nobres” parecem relativamente mais atraentes para sua preparação, em virtude da sua disponibilidade, normalmente são utilizados ferro, cobalto, titânio, cobre, zircônio, e zinco (LIN *et al.*, 2015).

Devido à sua grande estabilidade, estruturas cristalinas bem definidas, elevada especificidade na obtenção de diferentes compostos e ampla funcionalidade orgânica, devido à escolha do ligante orgânico e íon metálico, esses materiais têm se destacado há alguns anos como uma importante interface entre a ciência de materiais e a química. Além disto, as combinações ilimitadas entre os metais e os ligantes orgânicos permitem manipulações das propriedades físico-químicas das MOFs para aplicações específicas (DELLA ROCCA *et al.*, 2011). Na última década, estudos relatam um importante progresso no uso destes materiais, com resultados promissores em diversas áreas, tais como armazenamento/separação de gases (MURRAY *et al.*, 2009; HAMON *et al.*, 2009), catálise (MA *et al.*, 2009; TAYLOR-PASHOW *et al.*, 2010) e aplicações biomédicas (DELLA ROCCA *et al.*, 2011).

As propriedades das redes metalorgânicas dependem parcialmente das propriedades dos ligantes orgânicos e da forma com que eles estão coordenados ao metal. Assim, novas propriedades podem ser dadas a estes materiais através de alterações prévias do ligante orgânico obtido por diferentes rotas sintéticas. O desenvolvimento de rotas econômicas e seguras para sínteses de materiais metalorgânicos tem sido uma tarefa desafiadora para aplicações práticas.

Ainda não há uma nomenclatura padrão para as MOFs. Batten *et al.* (2012) sugerem três classificações para estes materiais: com base na estrutura ou topologia da rede (Ex: dia-MOF, srs-MOF; com base nos componentes (Ex: carboxylate-MOF, imidazolate-MOF, anionic-MOF) e a com base nas propriedades (Ex: porous-MOF, porous-CP, spin transition-MOF). Em 2009, a IUPAC recomenda fortemente o uso de topologia para melhorar a descrição das estruturas dos cristais das MOFs e dos polímeros de coordenação 3-D, segundo descrito no trabalho de O’Keeffe *et al.* (2008). Até o momento, as MOFs são nomeadas com um acrônimo, seguido de um número sequencial em termos de descoberta. Os acrônimos podem indicar o tipo de material (Ex: MOF =*metal organic framework*; COF=*covalent*

organic framework; RPF = *rare earth polymeric framework*), o tipo de estrutura (Ex: ZMOF=MOF com estrutura similar à uma zeólita; ZIF=*zeolitic imidazole framework*; IRMOF=MOF isorecticular) ou o laboratório que o material foi preparado (Ex: CPO = *coordination polymer of Oslo*). Uma alternativa para a nomenclatura é o uso da fórmula empírica, expressando o(s) metal(is), o(s) ligante(s) e a estequiometria na célula unitária (RAMOS *et al.*, 2014).

A síntese das MOFs ocorre em temperaturas relativamente amenas (usualmente abaixo de 200 °C), o processo normalmente ocorre em recipiente único (*one pot*), sendo procedido de etapas de filtração e lavagem com solvente apropriado, não sendo recomendada uma etapa de calcinação. A problemática da síntese reside em prever como ocorrerá o processo de automontagem (*self assembly*) do ligante e do centro metálico, o que exige conhecimento de química de coordenação, de estado sólido e exploração das condições reacionais. A automontagem acontece pela formação de ligações coordenadas entre o metal e o ligante, ou ainda, ligações mais fracas do tipo van der Waals ou pontes de hidrogênio, entre os componentes não metálicos (RAMOS *et al.*, 2014).

Quanto às propriedades porosas, as MOFs podem atuar como peneiras moleculares, selecionando as moléculas que podem se difundir em seus poros. Dessa forma, as redes metalorgânicas preenchem uma lacuna entre catalisadores organometálicos superficiais não porosos, zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos, com poros que podem variar de ultramicroporos a mesoporos. Em reações em que o controle difusivo não é desejado, pode-se projetar redes com poros largos, que se mantêm após ativação. Em geral, a área superficial pode atingir 6300 m²/g e volume de poros de 2 cm³/g, com poros de dimensões e topologias variadas. A presença de forte interação metal-ligante pode (e deve) conferir porosidade permanente ao material, mesmo após a retirada de moléculas de solvente, sem colapso da estrutura (MURRAY *et al.*, 2009).

A elevada área superficial e flexibilidade de síntese e estrutura são características importantes para a aplicação das MOFs na catálise. Entretanto, na prática, o uso das MOFs para atividades catalíticas ainda é restrito, devido à combinação de dois fatores: a menor estabilidade em relação à temperatura, umidade e compostos químicos comparada com materiais similares, como as zeólitas, e o bloqueio de sítios ativos pelo ligante orgânico, não deixando posições livres disponíveis para quimissorção dos reagentes (CORMA *et al.*, 2010). Quanto à baixa estabilidade, isto se deve à presença de ligantes orgânicos e à menor força da

ligação metal-ligante comparada às ligações covalentes Si-O das zeólitas. Quanto à estabilidade térmica, ela é limitada à faixa de 300-400 °C em ar, dependendo do ligante orgânico utilizado. Sendo assim, o desenvolvimento recente de MOFs com aplicações catalíticas passa por minimizar estes problemas de estabilidade.

A atividade das redes metalorgânicas em diversas reações químicas são reportadas na literatura. Elas têm flexibilidade para atuar como catalisador ácido de Lewis, ácido de Bronsted, base de Lewis, reações de oxidação e polimerização/formação de ligação C-C. Como testes catalíticos para avaliar seus sítios ácidos de Lewis, a reação de esterificação do n-butanol com ácido acético pode ser utilizada (JUAN-ALCAÑIZ *et al.*, 2013). Já para sítios básicos, a reação de condensação de Knoevenagel é bastante estudada (SERRA-CRESPO *et al.*, 2011). Há ainda registro de diversas reações nas quais os MOFs possuem atividade catalítica, tais como: hidrogenação, redução de nitrobenzeno, isomerização, acetalização, hidrodessulfurização, (trans)esterificação (CORMA *et al.*, 2010).

2.2. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)

Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) trata-se de um tipo de MOF, reportada pela primeira vez por Huang *et al.* (2006), entretanto eram conhecidas como MOFs com características de zeólitas. A denominação ZIF se estabeleceu a partir do trabalho de Park *et al.* (2006). Trata-se de uma rede metalorgânicas com características zeolíticas.

As ZIFs têm adquirido interesse principalmente por combinar as vantagens das MOFs (alta porosidade, grande área de superfície, baixa densidade, centros de metal de transição e ligantes adaptáveis) com a elevada estabilidade térmica e química das zeólitas. Em sua estrutura, átomos de zinco (Zn) e de cobalto (Co) são ligados a átomos de nitrogênio através de íons imidazolatos (Im) ou ligações Im funcionalizadas, para formar estruturas neutras e fornecer poros nanométricos ajustáveis formados por anéis de 4-, 6-, 8-, e 12 membros (FENG & CARREON, 2015). A estrutura das ZIFs assemelha-se às zeólitas, isto é, as pontes T – O – T (T = Si, Al, P) das zeólitas são substituídas por pontes de M – Im – M (M = Zn, Co; Im = imidazolato), e coincidentemente, os ângulos de ligação em ambas as estruturas são de 145 ° (BANERJEE *et al.*, 2008). Estas características fazem da subfamília

ZIF uma boa candidata para aplicações de armazenamento de hidrogênio e dióxido de carbono (MOGGACH *et al.*, 2009).

Uma compreensão fundamental sobre os mecanismos de formação da ZIF é altamente importante, a fim de melhorar o controle morfológico e estrutural na síntese destes novos materiais. Infelizmente, quase nada se sabe sobre a nucleação, crescimento e eventos de cristalização para este tipo particular de MOF.

Assim como as MOFs, a subfamília ZIF se subdivide em diversas classes, de acordo com os materiais utilizados na síntese. A ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mim})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mim = 2-metilimidazol), representada na Figura 2, é um dos materiais mais representativos da subfamília ZIF. Trata-se de uma MOF com elevada estabilidade que tem atraído grande interesse devido à gama de aplicações às quais pode ser submetida. Este material exibe uma elevada área de superfície de até $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, estabilidade térmica até 420°C e diâmetros de poros relativamente elevado, de cerca de $11 \text{ \AA}$ (PHAN *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2006).

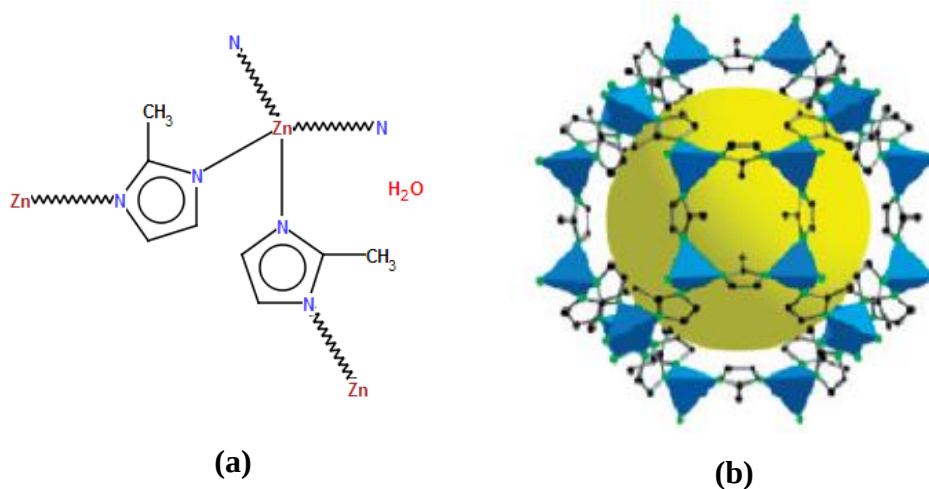


Figura 2 – (a) Estrutura metal-ligante orgânico da ZIF-8; (b) Estrutura cristalina da ZIF-8 (C: preto; N: verde; cavidade: amarelo).

Fonte: (a) *The Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC number: 602542); (b) PHAN *et al.* (2010).

A ZIF-8 poderia não ser ativa como catalisador pelo fato de que o Zn acomoda uma coordenação tetraédrica muito favorável, sem posição de coordenação livre para agir como catalisador, e pela dificuldade de funcionalização adicional do ligante 2-metilimidazol. Entretanto, trabalhos envolvendo reações de transesterificação de óleos para produção de ésteres (biodiesel) mostram um bom desempenho destes materiais como catalisadores

(CHIZALLET *et al.*, 2010), pois possuem sítios ácidos e básicos em sua estrutura, característica requerida para este tipo de reação.

Comumente, a ZIF-8 é sintetizada utilizando 2-metilimidazol ($C_4H_6N_2$) como molécula orgânica e um composto à base de zinco, para fornecer o metal, usualmente o nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). A dimetilformamida (DMF) ou o metanol (CH_3OH) são os solventes mais relatados na literatura para a obtenção da ZIF-8, e a síntese ocorre em temperaturas em torno de 120° (PARK *et al.*, 2006).

Entretanto, trabalhos recentes relatam a obtenção da ZIF-8 utilizando sistemas aquosos em temperatura ambiente em substituição ao metanol e ao DMF, diminuindo custos de produção e consequentes impactos ambientais da utilização de solventes durante a síntese (PAN *et al.*, 2011).

Além da ZIF-8, outra subfamília das *Zeolitic Imidazolate Frameworks* é comumente relatada na literatura, a ZIF-67 ($Co(mim)_2$, $mim = 2$ -metilimidazol), representada na Figura 3. Esta rede metalorgânica é uma isoestrutura da ZIF-8, ou seja, a estrutura é praticamente idêntica, diferindo apenas no metal ligante, que neste caso é o cobalto. Esta ZIF possui um diâmetro de poro de cerca de $11,6 \text{ \AA}$ acessível através de pequenas “janelas” com diâmetro de $3,4 \text{ \AA}$. Recentemente, recebeu considerável atenção devido às suas propriedades desejáveis como catalisador, adsorvente, sensor e membrana para captura de gases (FENG & CARREON, 2015).

A síntese da ZIF-67 é semelhante ao processo de obtenção da ZIF-8, utilizando os mesmos solventes e a mesma temperatura de síntese, porém, o metal ligante, neste caso, é fornecido comumente utilizando-se o nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (FENG & CARREON, 2015).

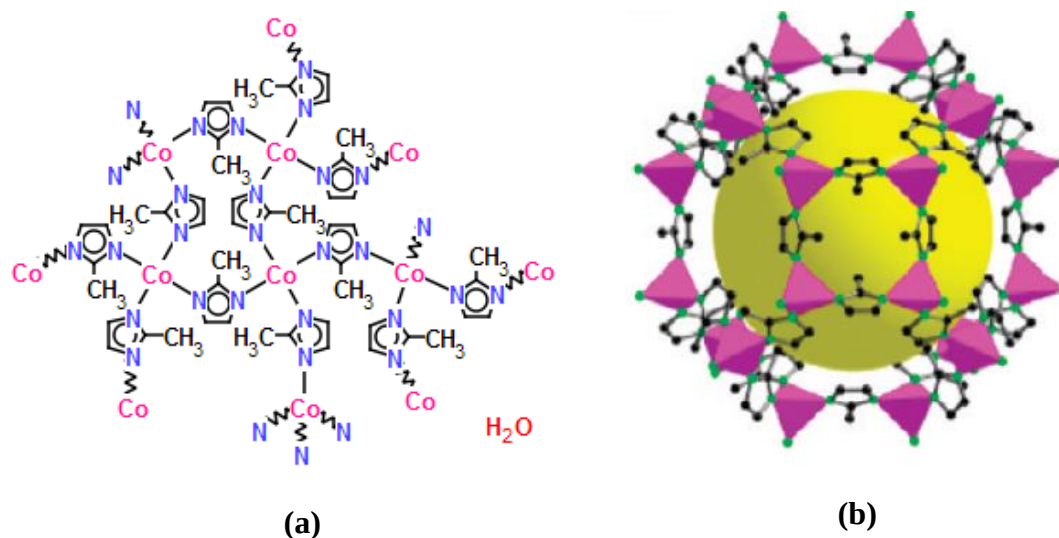


Figura 3 – (a) Estrutura metal-ligante orgânico da ZIF-67; (b) Estrutura cristalina da ZIF-67 (C: preto; N: verde; Co: rosa; cavidade: amarelo).

Fonte: (a) *The Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC number: 671073); (b) PHAN *et al.* (2010).

Tanto a ZIF-8 quando a ZIF-67 destacam-se em aplicações em diferentes áreas da química, engenharia, farmacologia, que envolvem catálise heterogênea, adsorção, separação molecular, dentre outras.

A busca de rotas alternativas de síntese destes materiais, visando menores custos de produção e menor impacto ambiental, e a compreensão do mecanismo de formação da estrutura cristalina são um passo importante para firmar estas estruturas como materiais de referência em diversas aplicações, dentre elas a catálise.

Muitas ZIFs possuem em sua estrutura sítios com atividade ácida e com atividade básica. Estas características as tornam compostos de elevada atratividade em diversas aplicações, em especial em reações que exigem catalisadores ácidos e básicos, tal como a produção do biodiesel. O estudo da atividade catalítica destes materiais é de suma importância para posterior aplicação neste tipo de reação. O uso destes materiais, em reações comumente relatadas na literatura, é a maneira mais eficaz de avaliação da atividade catalítica (PHAN *et al.*, 2011).

2.3.Caracterização das redes metalorgânicas

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura. Para tal, são utilizadas diferentes técnicas de caracterização, que visam identificar e quantificar as propriedades e características de cada catalisador. Para as MOFs, as técnicas de caracterização mais relevantes visam a determinação de sua área específica, tamanho e distribuição de poros, estrutura cristalina, tamanho do cristalito, bandas de ligações características e acidez.

2.3.1. Fisissorção de nitrogênio

A técnica de caracterização por fisissorção de nitrogênio tem por objetivo a determinação das propriedades texturais da MOFs. A determinação da textura de um catalisador é de extrema importância para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusivos de adsorção dos reagentes, dessorção de produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica (RODELLA, 2001).

A adsorção gasosa de nitrogênio a temperatura de 77 K é normalmente utilizada para a caracterização de catalisadores heterogêneos. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, a partir das quais se pode obter informações tais como área superficial, volume de poros, distribuição de poros.

Vários modelos foram propostos para descrever os fenômenos de adsorção, com o intuito de determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Dois modelos são comumente utilizados para a determinação das propriedades texturais supracitadas, o modelo desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller (BET) e o modelo de Barret, Jayner e Halenda (BJH). Ambos utilizam dados obtidos através da curva de adsorção de $\frac{P_A}{V(P_0 - P_A)}$ versus

a pressão relativa do sistema, sendo P_A a pressão do nitrogênio no sistema, V o volume do gás adsorvido e P_0 a pressão de vapor do nitrogênio à temperatura do sistema.

Para a ZIF-8 e ZIF-67, usualmente, são obtidas isotermas de adsorção de nitrogênio do Tipo 1, indicando que os materiais são tipicamente microporosos. A análise das isotermas através dos métodos BET e BJH revelam que a ZIF-8 e a ZIF-67 usualmente possuem áreas superficiais acima de 1000 m²/g e volume de microporos acima de 0,3 cm³/g (TSAI, 2014; LI *et al.*, 2014).

2.3.2. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é usada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura nas quais o material adquire composição química definida, ou temperatura em que se inicia algum processo de decomposição, sinterização, mudança de fase, etc. Assim as curvas de variação de massa em função da temperatura, obtidas a partir de uma termobalança, permitem chegar a algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento (SILVA *et al.*, 2006).

O objetivo dessa análise é verificar o comportamento térmico dos catalisadores, ou seja, o perfil de sua perda de massa com o aumento da temperatura, fornecendo dados como a estabilidade térmica do material, composição da amostra inicial e possíveis intermediários decompostos no decorrer do experimento. Para as MOFs, a técnica é bastante útil para identificar a faixa de temperatura onde se inicia a perda de massa das MOFs, através da eliminação de moléculas residuais de seus poros (solventes ou reagentes em excesso), identificar onde ocorre o colapso da estrutura.

As ZIFs possuem elevada estabilidade térmica, e isto, usualmente, é comprovado através da análise termogravimétrica. As estruturas das ZIF-8 e ZIF-67 possuem estabilidade térmica geralmente reportada acima de 500 °C, sob atmosfera de nitrogênio (CRAVILLON *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2014)

2.3.3. Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica usa radiações eletromagnéticas, de maneira controlada em um equipamento específico, para se determinar propriedades de um determinado material, e possui muitas aplicações: identificação da estrutura cristalina e de suas fases; identificação de fases; análise quantitativa de fases; textura e análise de tensão (CULLITY, 1959).

O princípio de obtenção dos raios-X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada - mantida sob alto vácuo - a qual é um tubo que consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo e, quando estes colidem com o metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado (CULLITY, 1959).

O objetivo do uso desta técnica é a determinação das fases cristalinas presentes nos compostos e o tamanho dos cristais. A forma mais usual de se determinar tamanho de cristalito de um material através do seu padrão de difração de raios X é utilizando a equação de Scherrer, Equação 1. Essa equação é deduzida com base na largura dos picos de um padrão de difração de raios X (CULLITY, 1959).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: D: dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração; B: largura à meia altura do pico de difração em radianos; θ : ângulo de Bragg expresso em radianos; K: constante de proporcionalidade que está relacionada ao formato da partícula (de modo geral, assume-se $K=0,9$, quando não se conhece o formato da partícula); λ : comprimento de onda da radiação empregada em ângström (Å).

Para as MOFs esta técnica é importante para identificar se o material é cristalino, suas fases cristalinas, calcular o tamanho dos cristalitos e, quando possível, comparar com os

difratogramas teóricos para verificar se a síntese do material foi bem sucedida. Para as ZIFs, usualmente, o difratograma exhibe um material puro, composto por uma única fase.

2.3.4. *Espectroscopia de infravermelho (FTIR)*

Espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas mais comuns e utilizadas em diversas áreas. Baseia-se fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam de 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13.000 a 10 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho, geralmente, são gráficos apresentados na forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo X) versus absorbância ou transmitância (eixo Y) (SETTLE, 1997).

O objetivo desta técnica é a determinação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho (IV). Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

Para as MOFs, a técnica é bastante útil para identificar as bandas características dos grupos funcionais formadores da estrutura, apontando se a síntese ocorreu de maneira satisfatória.

Para a ZIF-8 e a ZIF-67 as vibrações semelhantes nos espectros de infravermelho são atribuídas as bandas das ligações carbono-hidrogênio, dupla carbono-carbono e carbono-nitrogênio. Além destas bandas, também são identificadas as atribuídas às ligações zinco-nitrogênio e cobalto-nitrogênio para a ZIF-8 e a ZIF-67, respectivamente.

2.3.5. Determinação da densidade de sítios ácidos

A determinação da densidade de sítios ácidos de catalisadores envolve a determinação de duas propriedades distintas, que em conjunto determinam a sua acidez: o número e a força dos centros ácidos presentes na superfície do catalisador.

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores, que proporcionam a reação de caráter ácido, é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, permitindo relacionar as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. Algumas técnicas de caracterização (Ex: infravermelho com CO adsorvido) e reações modelos permitem determinar as características dos centros ácidos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Em relação às características ácidas dos catalisadores, quanto à natureza, existem os que se caracterizam por serem doadores de prótons (tipo Brønsted) e os receptores de elétrons (tipo Lewis) (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989). Um catalisador normalmente não possui uma única classe de sítios, mas mostra uma larga distribuição de forças para os sítios ácidos. Isto pode resultar da não homogeneidade na composição do sólido como também da existência de interações de curto alcance, ou mesmo da estrutura da superfície. Ácidos de Lewis e Brønsted podem estar presentes em um mesmo catalisador (INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1995).

Normalmente os sítios de Brønsted têm uma força ácida maior associada a sua atividade, podendo ser medida pela capacidade de retenção de uma base a temperaturas elevadas. Quanto maior essa força maior a atividade do catalisador. A força ácida de um sólido também pode ser definida como a facilidade de doar prótons seguindo a expressão de Hammett e Deyrup, Equação 02. Já a densidade dos centros ácidos se torna importante para catalisadores em reações bimoleculares, pois requerem para sua catálise centros ácidos muito próximos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (\text{Equação 02})$$

onde: [B] e [BH⁺] são as concentrações da base neutra e de seu conjugado, respectivamente.

A densidade de sítios ácidos de um catalisador pode ser determinada através de uma metodologia envolvendo técnicas de titulação ácido-base. Esta densidade pode ser calculada através da Equação 03.

$$Densidade = \frac{1000.N.V_c}{m_{cat}} \quad (\text{Equação 03})$$

onde: N é a molaridade da solução básica utilizada para a titulação em mol.L⁻¹; V_c é o volume de solução titulante consumida, em mL; m_{cat} é a massa de catalisador utilizada, em g.

Além desta técnica, pode-se utilizar o método de dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃), para determinação dos sítios ácidos.

A técnica de TPD-NH₃ envolve a saturação dos sítios ácidos com amônia, seguida de uma rampa de temperatura sob fluxo de gás inerte. A rampa pode seguir até um valor fixo de temperatura, após o qual a dessorção é realizada isotermicamente. A concentração de amônia dessorvida é então calculada a partir de um método de calibração que deve ser realizado previamente (SILVA, 2012).

2.3.6. Determinação da densidade de sítios básicos

A técnica de dessorção a temperatura programada de CO₂ (DPT-CO₂) é bastante utilizada para determinação da densidade de sítios básicos de catalisadores.

Nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte. O catalisador é submetido à adsorção de dióxido de carbono. Em seguida, o dióxido não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado (MOURA, 2001).

2.4.Reação de Condensação de Knoevenagel

A reação de Knoevenagel é usualmente utilizada para verificar a atividade dos sítios básicos dos catalisadores. Esta reação pertence à classe geral das condensações do tipo aldólicas, catalisadas por bases. Consiste na condensação de aldeídos ou cetonas que geralmente não possuem átomo de H ácido, na posição β , com um composto que contenha metileno ativo ($Z-CH_2-Z'$ ou $Z-CHR-Z'$; Z e $Z' = CHO, COR, COOH, COOR, CN, etc$). Esta reação é catalisada por bases, como amônia, amidas, aminas ou seus respectivos sais (MEDEIROS, 2006).

Nos últimos anos, a condensação de Knoevenagel vem sendo aplicada utilizando-se sistemas catalíticos heterogêneos (ISOBE *et al.*, 2005), devido a atratividade da fácil separação e reuso destes catalisadores, reduzindo, em alguns casos, os custos de produção.

Por se tratar de uma reação amplamente conhecida e estudada, ela é comumente utilizada para estudos de eficiência de novos catalisadores com sítios básicos, podendo-se verificar sua eficiência através de comparação com resultados amplamente divulgados na literatura.

Para esta reação, usualmente são relatados dois mecanismos: um mecanismo 1 de caráter aldólico onde a reação ocorre em três etapas (Figura 4): (a) desprotonação do composto com metileno ativo; (b) adição do carbânion ao composto carbonílico; (c) eliminação de água, a partir do intermediário aldólico; e um mecanismo 2 (Figura 5) que passa por um sal de imina intermediário, quando se emprega amina como catalisador. Este mecanismo não passa pela formação de carbânion, mas leva ao mesmo produto de condensação (MEDEIROS, 2006).

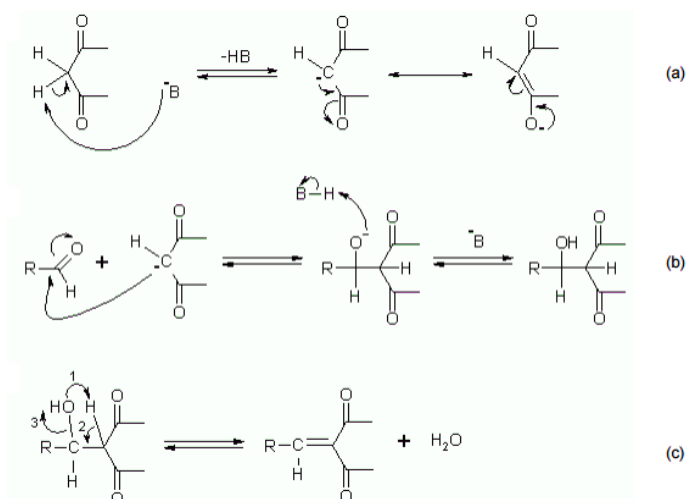


Figura 4 – Mecanismo 1 para a reação de condensação de Knoevenagel.

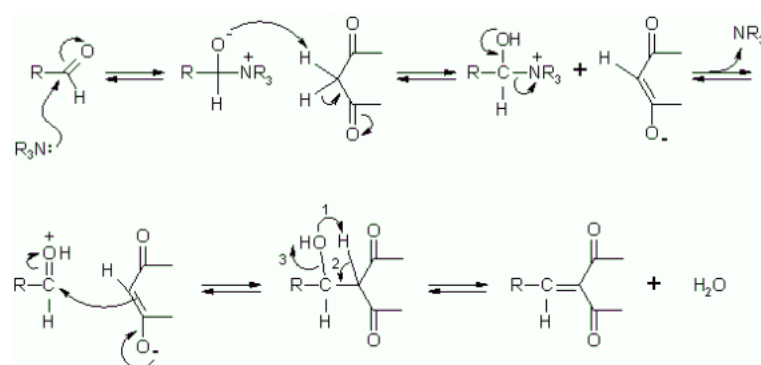


Figura 5 – Mecanismo 2 para a reação de condensação de Knoevenagel.

Usualmente, na literatura, esta reação acontece entre o benzaldeído e o etilcianoacetato, como mostrado na Figura 6.

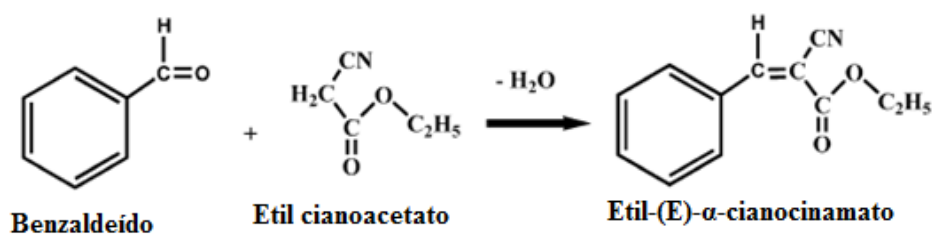


Figura 6 – Reação de condensação de Knoevenagel.

Fonte: GASCON *et al.* (2009).

2.5. Reação de Esterificação do Ácido Acético com *n*-butanol

A reação de esterificação é usualmente utilizada para verificar a atividade dos sítios ácidos dos catalisadores. Esta é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água (SOLOMONS & FRYHLE, 2000). As reações de esterificação envolvendo álcoois orgânicos e ácidos carboxílicos foram exaustivamente estudadas no que concerne aos mecanismos de reação, termodinâmica do equilíbrio reacional e parâmetros da cinética reacional.

A reação de esterificação se desenvolve muito lentamente na ausência de catalisadores ácidos. A catálise ácida permite o ataque nucleofílico do ácido (protonado pelo catalisador) pelo álcool de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 7.

As etapas do mecanismo de reação segundo Dias (2012), Figura 7, são:

- 1- Protonação do ácido carboxílico (reagente) pelo íon H^+ livre do catalisador ácido sobre o oxigênio do grupo carbonila;
- 2- Ataque nucleofílico do álcool sobre o grupo carbonila protonado (os elétrons deste carbono tornam-se fracamente ligados ao oxigênio do grupo carbonila protonado, configurando sítio positivamente carregado para o ataque nucleofílico);
- 3- Formação de intermediário tetraédrico (nesta etapa, os efeitos estéricos são determinantes para a estabilidade do intermediário);
- 4- Formação do radical OH_2^+ no intermediário;
- 5- Hidrólise e formação de éster protonado;
- 6- Regeneração do catalisador pela saída de H^+ do éster protonado e formação do éster.

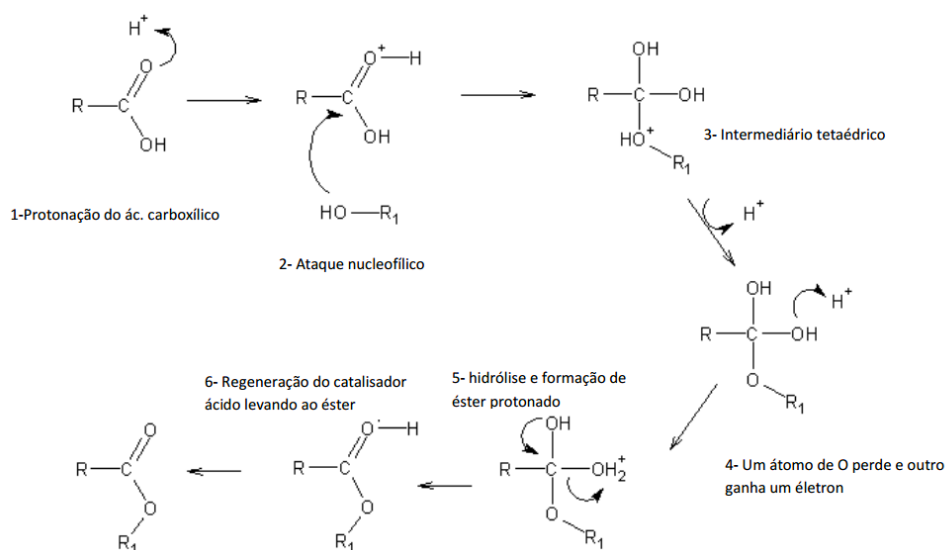


Figura 7 – Mecanismo para a reação de esterificação.

Fonte: Dias (2012).

Um exemplo típico da aplicação desta reação, comumente relatado na literatura, é a esterificação do ácido acético com butanol, mostrada na Figura 8.

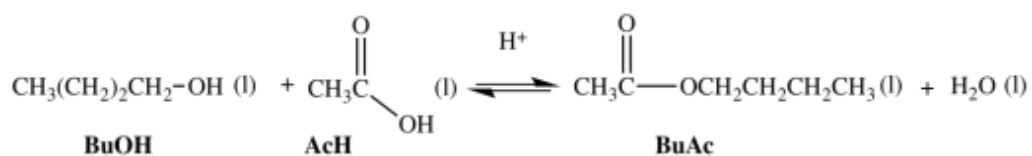


Figura 8 – Reação de esterificação do ácido acético com n-butanol.

Fonte: GANGADWALA *et al.* (2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e catalisadores

Como catalisador homogêneo comercial, para a reação de condensação, foi utilizada a anilina (99%, Aldrich) e como catalisador heterogêneo comercial para a reação de esterificação foi utilizada a resina comercial Amberlyst-15. Para a síntese dos catalisadores heterogêneos foram utilizados os reagentes nitrato de zinco hexahidratado (96% Synth), 2-metilimidazol (99% Aldrich), metanol (99,8% Vetec), nitrato de cobalto hexahidratado (98%, Vetec), nitrato de magnésio hexahidratado (98% Vetec), nitrato de alumínio eneahidratado (98% Synth), carbonato de sódio (99,5% Synth), hidróxido de sódio (97% Dinâmica), óxido de nióbio (HY 340 - CBMM), hidróxido de zircônio (97% Aldrich) e sulfato de amônia (99% Sigma).

Para as reações de atividade catalítica, foram utilizados como reagentes benzaldeído (99,5% Aldrich) e etilcianoacetato (98% Aldrich), para a reação de condensação de Knoevenagel. Na reação de esterificação os reagentes foram ácido acético (99% Aldrich) butanol (99,4% Aldrich).

3.2. Síntese dos catalisadores

3.2.1. Síntese da ZIF-8

A rede metalorgânica ZIF-8, utilizada como base para catalisador, foi sintetizada utilizando a metodologia proposta por Cravillon *et al.* (2009). Foram preparadas uma solução (A) composta por 2,933 g de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (9,87 mmol) dissolvidos em 200 mL de metanol e uma solução (B) contendo 6,489 g de 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) (79,04 mmol) dissolvidos em 200 mL de metanol.

De posse das duas soluções (A e B), a solução (A) foi misturada rapidamente à solução (B), que estava sob agitação, resultando instantaneamente em uma solução com aspecto leitoso. O sistema reacional foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação por uma hora. Em seguida, o produto foi recolhido por centrifugação (3000 rpm) e lavado com metanol fresco, a fim de remover os resíduos de reagentes. Após a lavagem, seguiu-se novamente uma etapa de centrifugação, para remoção do metanol, e o produto final foi seco, até peso constante, em estufa a 40°C. A Figura 9 mostra a mistura com aspecto “leitoso” resultante, no início da síntese da ZIF-8.

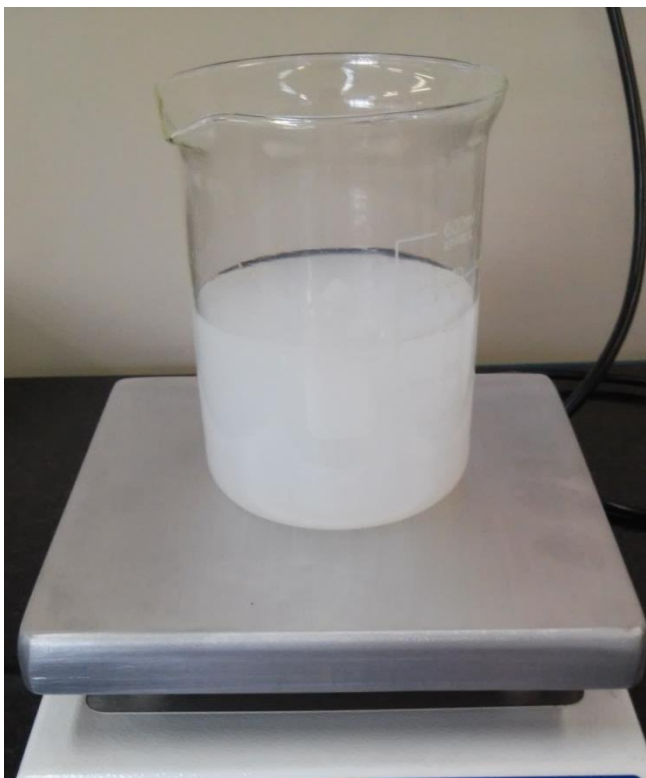


Figura 9 – Mistura reacional da síntese da rede metalorgânica ZIF-8.

3.2.2. Síntese da ZIF-67

A rede metalorgânica ZIF-67, utilizada como base para catalisador, foi sintetizada utilizando a metodologia proposta por Li *et al.* (2014). Uma solução de 2-metilimidazol (6,489 g, 79,04 mmol) em 200 mL de metanol foi rapidamente misturada à uma solução de

nitrito de cobalto hexahidratado (2,933 g, 10,01 mmol) em 200 mL de metanol sob agitação magnética. O sistema reacional foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação por 8 horas. Após a agitação, os cristais foram separados por centrifugação (4000 rpm), seguida de uma etapa de lavagem com metanol fresco, a fim de remover os resíduos de reagentes. Os nanocristais foram secos, até peso constante, em estufa a 80°C. A Figura 10 mostra a mistura reacional resultante, no início da síntese da ZIF-67.



Figura 10 – Mistura reacional da síntese da rede metalorgânica ZIF-67.

3.2.3. Síntese da hidrotalcita

A hidrotalcita é o catalisador heterogêneo tradicional utilizado como comparação para as reações que necessitem de sítios com atividade básica. Para o preparo do catalisador foi adotada a metodologia de co-precipitação baseada no trabalho de Silva (2008). Foram preparados 250 mL de uma solução (A) contendo 76,80 g de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 28,12 g de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 250 mL de uma solução (B) contendo 26,50 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 23,00 g de hidróxido de sódio (NaOH).

De posse das duas soluções (A e B), a solução (A) foi adicionada por gotejamento à solução (B) já contida em um béquer de plástico, a um fluxo de 1 mL/min, através de uma bomba peristáltica. O sistema foi mantido sob agitação por 4 horas, com o auxílio de um agitador mecânico a temperatura ambiente. Em seguida a mistura reacional, com aspecto de gel, foi levada para a etapa de envelhecimento em estufa na temperatura de 60°C por um período de 18 horas. Após esse período o material foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada na temperatura entre 80-90°C até pH neutro, a fim de remover os resíduos de reagentes. Após, o material foi seco novamente em estufa a 100°C por cerca de 18 horas até peso constante. Após essa secagem a hidrotalcita foi macerada e calcinada a 200°C em uma mufla durante 12 horas, para remoção de moléculas de água interlamelares existentes na estrutura da hidrotalcita, com o objetivo de melhorar a atividade do catalisador.

A Figura 11 mostra o aparato experimental utilizado para a síntese do catalisador hidrotalcita. O sistema consiste em um balão volumétrico com a solução A, uma bomba peristáltica, um béquer de plástico contendo a solução B e um agitador magnético.



Figura 11 – Aparato experimental para a síntese da hidrotalcita.

3.2.4. *Preparo do óxido de nióbio*

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é o catalisador heterogêneo tradicional utilizado como comparação para as reações que necessitem de sítios com atividade ácida. O óxido de nióbio hidratado, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi calcinado a uma temperatura de 300°C por 3 horas utilizando uma rampa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ com fluxo de ar.

3.2.5. *Síntese da zircônia (sulfatada)*

A zircônia sulfatada (S-ZrO_2) é outro catalisador heterogêneo ácido utilizado para comparação. A mesma foi obtida a partir de uma mistura de 10g de hidróxido de zircônio ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) suspensos em 200 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionado sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) numa razão molar de 1:6 ($\text{Zr}(\text{OH})_4:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2 horas, sendo posteriormente filtrada e seca numa estufa a 100°C por aproximadamente 12 horas. Em seguida a amostra foi calcinada durante 5h a uma temperatura de 500°C utilizando uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ com fluxo de ar. Essa metodologia foi adaptada do trabalho de STICHERT *et al.* (2001). A zircônia não sulfatada foi obtida a partir da calcinação direta do hidróxido de zircônio, nas mesmas condições da zircônia sulfatada.

3.3. Caracterização

3.3.1. *Espectroscopia de infravermelho (FTIR)*

As análises foram realizadas utilizando a metodologia de pastilhas de KBr, em um equipamento da Perkin Elmer Spectrum BX, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de leitura de

4000 – 400 cm^{-1} com 16 varreduras. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.2. *Difração de raios X (DRX)*

A caracterização foi realizada em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40kV e 30mA), sendo o intervalo 5° a 60° com taxa de 2°/minuto. Os resultados obtidos foram comparados com os DRX teórico do material, encontrado na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre*, através da inscrição do CCDC da ZIF-8 e da ZIF-67. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.3. *Análise termogravimétrica (ATG)*

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento da marca NETZSCH STA, modelo 449 F1 Jupiter. As amostras foram inseridas em cadinhos de platina e submetidas a aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 10°C/ min sob atmosfera inerte com fluxos de N_2 . A análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.4. *Fisissorção de nitrogênio*

As propriedades texturais do material (área superficial específica, volume e distribuição de tamanho de poros) foram determinadas por fisissorção de N_2 a 77K utilizando-se um Analisador de Adsorção Física, marca Novo, modelo 1200e. A partir dos resultados obtidos, a área superficial específica do material foi determinada utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume e diâmetro dos poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Os materiais inicialmente foram submetidos a um aquecimento a 150°C durante 1 hora para remoção de umidade. Em seguida foram postos em contato com nitrogênio gasoso para a etapa de adsorção/dessorção e submetidos a 20 pontos de diferentes pressões parciais, a temperatura foi mantida a 77K com o auxílio de um banho de nitrogênio líquido. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe.

3.3.5. *Determinação da densidade de sítios ácidos*

3.3.5.1. Método da titulação

Para determinação da densidade de sítios ácidos de Brönsted dos catalisadores foi utilizada a metodologia de López *et al.* (2007) de titulação ácido-base. Cerca de 0,2 g de catalisador foi pesado e imergido em 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,42 mol.L⁻¹ sob agitação por 30 horas. Em seguida a mistura foi filtrada e a solução titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,05 mol.L⁻¹, sendo monitorada com o auxílio de um pHmetro. O ponto final da titulação era determinado quando com o pH era igual a 7.

3.3.5.2. Método da dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

A análise de TPD-NH₃ é utilizada para determinar a quantidade e a natureza dos sítios ácidos dos catalisadores. As medidas foram realizadas em equipamento convencional acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER. Esse tipo de análise consiste basicamente em adsorver NH₃ e depois aquecer a amostra, a temperatura programada, a fim de dessorver a NH₃.

Inicialmente, 140 mg das amostras foram pesadas e colocadas no reator de quartzo preparado com lã de quartzo. Em seguida, o reator carregado foi acoplado na unidade de TPD-NH₃, medindo-se vazão de 30 mL/min de hélio e foi iniciado o tratamento térmico *in*

situ. O tratamento consistiu em duas etapas: rampa de aquecimento a 10 °C/min até 400 °C e isoterma por 1 h. Terminado o tratamento térmico, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. Toda a análise de TPD-NH₃ foi realizada com 40 mL/min, tanto da mistura de 10% NH₃/He quanto de hélio.

A análise foi constituída de seis etapas:

1. Adsorção de NH₃: fluxo da mistura de 10% NH₃/He pelo leito do adsorvente com tempo de adsorção de 30 min em temperatura ambiente;
2. Remoção de NH₃ fisissorvida: fluxo de He pelo leito do adsorvente com tempo de dessorção de 1 h em temperatura ambiente;
3. Primeira estabilização da linha de base: a partir dessa etapa até a etapa 5 o reator foi isolado com atmosfera inerte (*by pass*), a estabilização foi processada com fluxo de He por um período de 1 h e 30 min;
4. Degrau de NH₃: a mistura de 10% NH₃/He fluiu por 30 min;
5. Segunda estabilização da linha de base: essa etapa foi idêntica a etapa 3;
6. Dessorção de NH₃: nessa etapa He voltou a fluir pelo leito do adsorvente e o reator foi aquecido até 700 °C com taxa de 20 °C/min. Ao atingir 700 °C, a amostra permaneceu nessa temperatura por mais 15 min, a fim de confirmar que toda NH₃ foi dessorvida.

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.3.6. *Determinação da densidade de sítios básicos (Dessorção a temperatura programada de CO₂)*

A análise de TPD-CO₂ determinou a quantidade e a natureza dos sítios básicos dos catalisadores. As medidas foram realizadas em equipamento convencional acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER. Esse tipo de análise consiste basicamente em adsorver CO₂ e depois aquecer a amostra, a temperatura programada, a fim de dessorver o CO₂.

A metodologia aplicada é idêntica à descrita anteriormente para a dessorção a temperatura programa de amônia, substituindo-se apenas a amônia pelo dióxido de carbono.

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.4. Atividade catalítica

A fim de verificar a atividade dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores empregados, foram utilizadas reações modelo, já comumente reportadas na literatura: a condensação de Knoevenagel, característica de sítios básicos, e a esterificação de *n*-butanol com ácido acético, característica de sítios ácidos.

Ambas as reações foram conduzidas em balão, com banho de óleo com controle de temperatura. A concentração de catalisador e razão molar de reagentes foram variáveis a serem otimizadas. Amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo e a conversão foi calculada a partir de dados obtidos por cromatografia gasosa.

Para realização das medidas, foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (CGMS) com uma coluna ZB-5MS de 60 m de comprimento, 0,25 µm de espessura do filme e 0,25 mm de diâmetro interno, disponibilizado pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe. O método cromatográfico iniciou-se a uma temperatura de 70 °C, onde permaneceu por 1 minuto. Em seguida, o aquecimento foi iniciado a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C. Por fim, a taxa de aquecimento foi elevada para 20 °C/min até atingir a temperatura de 300 °C, onde permaneceu por 1 minuto.

3.4.1. Condensação de Knoevenagel

A reação de Knoevenagel entre benzaldeído e etilcianoacetato, foi realizada seguindo a metodologia proposta por Gascon *et al.* (2009). Além de realizar a reação sem catalisador (SC), foram testados os catalisadores anilina (ANL), hidrotalcita (HTC), ZIF-8 e ZIF-67.

Foi utilizada uma quantidade de catalisador equivalente a 3% em massa em relação ao benzaldeído. O catalisador foi adicionado a uma solução contendo 7 mmol de etilcianoacetato e 5 mL de etanol (solvente), em um balão de fundo redondo (10 mL) fechado com uma rolha, temperatura de 40°C. Após a estabilização da temperatura, foram adicionados a este sistema 8 mmol de benzaldeído, e este foi mantido sob agitação.

A análise da conversão da reação foi realizada acompanhando as concentrações reagente/produto por meio do CGMS. Utilizou-se um método com temperatura inicial de 70 °C, seguido por uma rampa de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, e por fim, mais uma rampa de aquecimento a uma taxa de 20 °C/min até a temperatura de 300 °C, onde permaneceu por 1 min.

Alíquotas de 50µL eram retiradas, em tempos pré-estabelecidos (0, 20 e 40 min, 1, 2, 3, 5, 8 e 24 h), do reator e diluídas com a adição de 1 mL de diclorometano e injetadas imediatamente para leitura no CGMS, com o intuito de conferir maior confiabilidade aos dados e evitar que as amostras continuassem reagindo, dada a dificuldade de separação do catalisador.

Os cálculos de conversão foram baseados na diminuição da área do pico do reagente limitante e a efetividade da reação pôde ser observada pelo aumento do pico do produto ao longo das 24h de reação. Foi utilizada a equação 04 para o cálculo de conversão e a equação 05 para a determinação da seletividade.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 04})$$

$$\text{Seletividade(\%)} = \frac{A_{principal}}{A_{principal} + A_{secundário}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 05})$$

Onde: $A_{inicial}$ é a área do pico correspondente à concentração inicial do reagente etilcianoacetato; A_{final} é a área do pico correspondente à concentração final do reagente etilcianoacetato; $A_{principal}$ é a área do pico correspondente à concentração final do produto principal da reação, etil-(E)- α -cianocinamato; $A_{secundário}$ é a área do pico correspondente à concentração final do produto secundário da reação, 1,2-etoxi-difenil;

3.4.2. Esterificação do ácido acético com *n*-butanol

Para esta reação foi utilizada a metodologia proposta por Juan-Alcañiz *et al.* (2013). Nesta reação foram testados os catalisadores Amberlyst-15 (A-15), óxido de nióbio (Nb-O), zircônia sulfatada (ZrS), ZIF-8 e ZIF-67.

A reação foi realizada utilizando uma mistura de proporção molar 1:1, ácido acético: *n*-butanol. A mistura reacional (20 mL) foi introduzida em um balão de fundo chato, sob agitação com refluxo, à temperatura na faixa de 70 °C. Uma proporção de 3g de catalisador por mol de ácido acético foi utilizada.

A conversão foi monitorada mediante a retirada de alíquotas do sistema de reação, após 2 horas de reação, analisando-as por cromatografia gasosa. Utilizou-se um método com temperatura inicial de 60 °C, seguido por uma rampa de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 100 °C onde permaneceu por 3 min, e por fim, mais uma rampa de aquecimento a uma taxa de 8 °C/min até a temperatura de 150 °C. A conversão foi calculada a partir da equação 04.

3.5. Efeito das Variáveis Operacionais na Reação de Condensação de Knoevenagel - Planejamento Experimental Fatorial

Definido o catalisador de melhor desempenho em condições operacionais idênticas, o efeito das variáveis operacionais (temperatura, razão molar etilcianoacetato:benzaldeído e porcentagem de catalisador) foi avaliado neste catalisador através do planejamento experimental fatorial, analisando-se os resultados com o tempo reacional de 120 min. O planejamento foi realizado com dois níveis e três variáveis, com três repetições no ponto central, resultando em 11 reações, conforme mostrado na Tabela 1. De posse das conversões associadas a cada reação, realizou-se o tratamento dos dados utilizando o software *Statistica* 7.0.

Tabela 1: Variáveis utilizadas para o planejamento fatorial.

Experimento	Temperatura (°C)	Razão Molar	%catalisador	Níveis		
				T	R	C
1	40	1:2,5	3	0	0	0
2	40	1:2,5	3	0	0	0
3	40	1:2,5	3	0	0	0
4	30	1:2	1	-1	-1	-1
5	50	1:2	1	+1	-1	-1
6	30	1:2	5	-1	-1	+1
7	30	1:3	1	-1	+1	-1
8	30	1:3	5	-1	+1	+1
9	50	1:3	5	+1	+1	+1
10	50	1:3	1	+1	+1	-1
11	50	1:2	5	+1	-1	+1

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Catalisadores

4.1.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Pelo método da espectroscopia de infravermelho, foi possível determinar os grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores ZIF-8, ZIF-67, hidrotalcita, zircônia sulfatada e óxido de nióbio. As Figuras 12, 13, 14, 15 e 16 mostram os espectros de infravermelho obtidos para cada catalisador, juntamente com a identificação das bandas características de cada um deles.

No espectro de infravermelho da ZIF-8, Figura 12, mostra duas bandas a 3135 e 2928 cm^{-1} referentes ao estriamento para o C-H aromático e as ligações C-H alifáticos, respectivamente, e o pico em torno de 1595 cm^{-1} está relacionado ao alongamento C=C. Os picos encontrados entre 1100 e 1400 cm^{-1} representam as bandas de absorção C-N. A banda de estriamento do Zn-N é observada em torno de 421 cm^{-1} (TSAI, 2014).

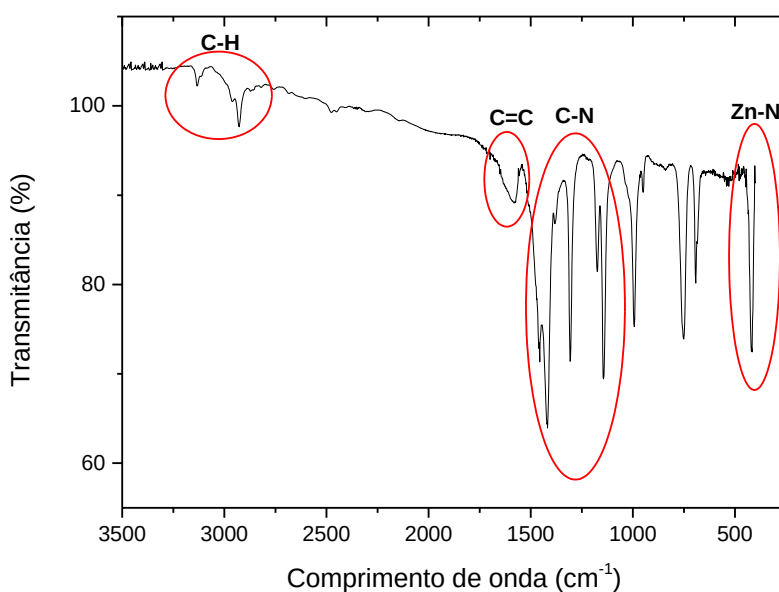


Figura 12 – Espectro de infravermelho da ZIF-8.

Além das bandas em comum com a ZIF-8, o espectro de infravermelho da ZIF-67, Figura 13, apresenta um singlete em aproximadamente 3450 cm^{-1} referente à ligação N-H. E, neste caso, a banda de estriamento Co-N é observada em torno de 431 cm^{-1} , em substituição à banda do Zn-N (LI *et al.*, 2015).

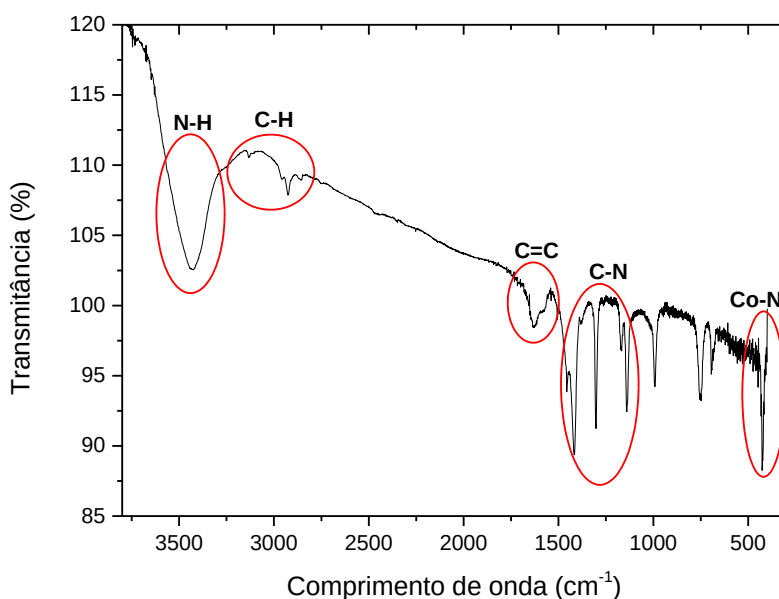


Figura 13 – Espectro de infravermelho da ZIF-67.

O espectro na região do infravermelho da hidrotalcita, mostrado na Figura 14, apresenta uma banda larga e intensa, próxima a 3440 cm^{-1} , que é atribuída à água de hidratação e às hidroxilas do hidróxido duplo lamelar. A banda de menor intensidade, em torno de 1630 cm^{-1} , refere-se à deformação angular das moléculas de água. As bandas em torno de 1360 a 1487 cm^{-1} são atribuídas ao estriamento simétrico do carbonato interlamelar. Os picos em torno de 620 e 420 cm^{-1} são atribuídos à presença de bandas Al-O e Mg-O (RODRIGUES, 2007).

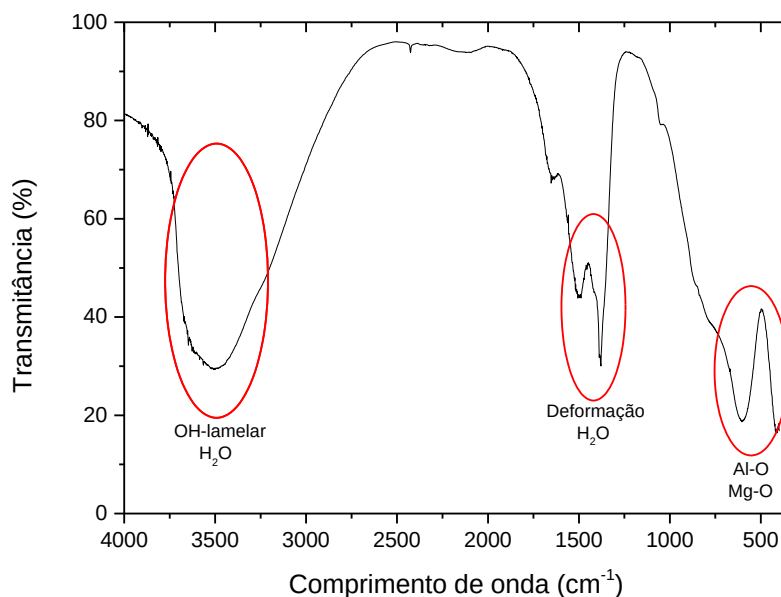


Figura 14 – Espectro de infravermelho da Hidrotalcita.

No espectro na região do infravermelho da zircônia sulfatada, mostrado na Figura 15, as bandas em torno de 750 e 500 cm^{-1} são atribuídas à ligação Zr-O. A presença de sulfato da zircônia sulfatada é confirmada pelas bandas entre 1500 e 1000 cm^{-1} . A intensa banda em torno de 3420 cm^{-1} é atribuída à hidratação da amostra. E a banda em 1630 cm^{-1} é referente à deformação HOH, também atribuída à presença de água, no entanto, coordenada ao material.

Em relação ao óxido de nióbio, observa-se na Figura 16 uma banda larga entre 500 e 900 cm^{-1} que representa a vibração Nb-O típica de óxidos de nióbio amorfos. O pico em 1629 cm^{-1} é devido às vibrações angulares de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície. A banda larga em torno de 3412 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento OH de moléculas de H_2O ou, ainda, referente a estiramento OH ligado à superfície (CARVALHO, 2009).

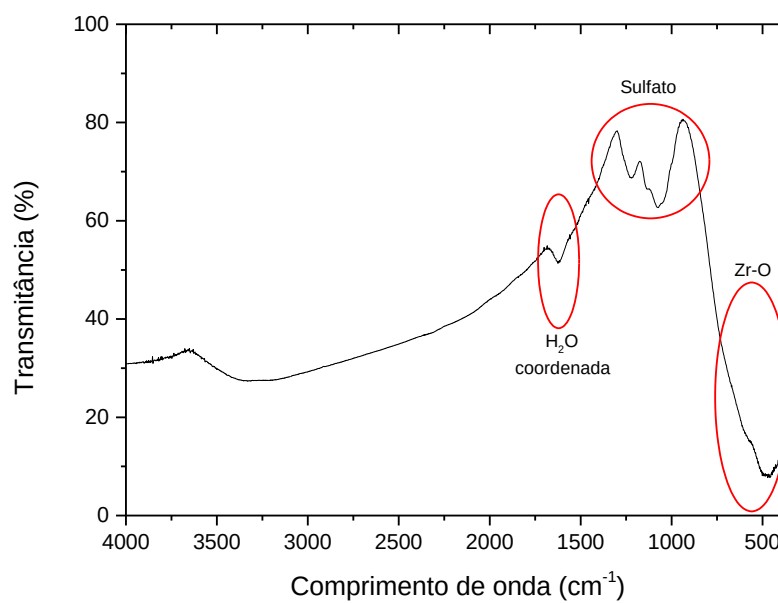


Figura 15 – Espectro de infravermelho da Zircônia Sulfatada.

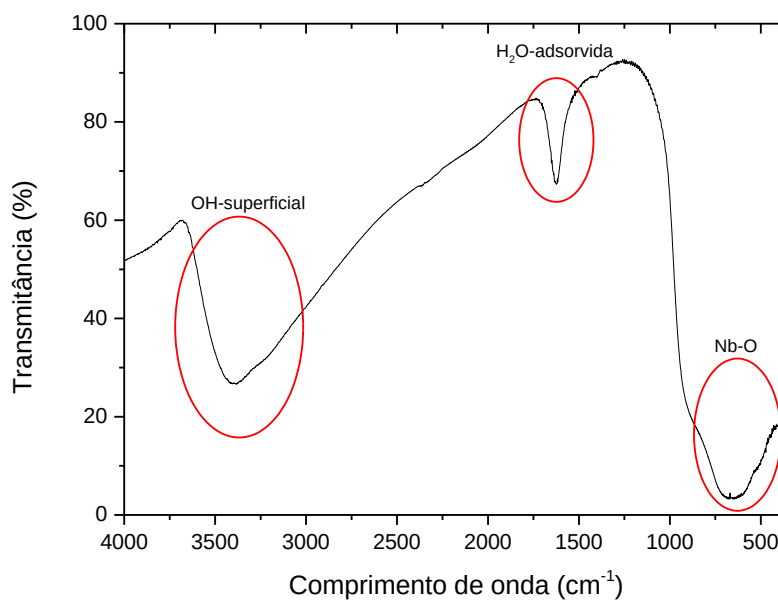


Figura 16 – Espectro de infravermelho do Óxido de Níbio.

4.1.2. Difração de raios-X (DRX)

Nas Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 é possível observar os difratogramas com os picos característicos dos catalisadores utilizados. A Figura 17 mostra a ausência de picos correspondentes à presença de fases cristalinas, comprovando que o catalisador óxido de nióbio é um material amorfo, dentro da resolução desta técnica.

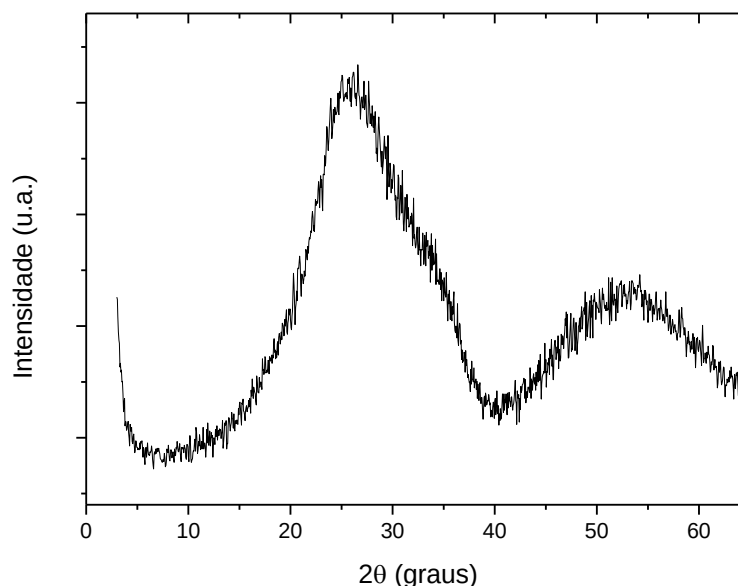


Figura 17 – Espectros de DRX obtidos para o óxido de nióbio.

Analisando-se o difratograma da zircônia sulfatada, Figura 18, observa-se que a sulfatação não alterou significativamente a cristalinidade do material e os picos característicos. Observou-se a formação de um material com fase predominantemente tetragonal (AKKARI *et al.*, 2007), o que é bastante desejável pois quanto maior a quantidade de fase tetragonal maior é a acidez para a zircônia, consequentemente, uma maior atividade catalítica (REDDY & PATIL, 2009).

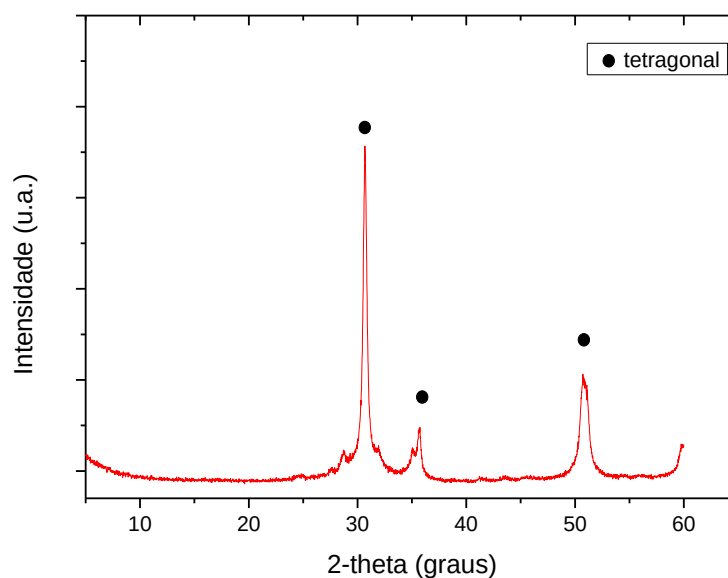


Figura 18 – Espectros de DRX obtidos para a zircônia sulfatada.

Os padrões gerais de DRX da ZIF-8, Figura 19, mostram a formação de um material com fase única, ou seja, material puro. Além disso, o difratograma está de acordo com o padrão teórico obtido a partir dos dados de cristal único, disponíveis através da inscrição CCDC 602542 na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre*, o que mostra que o material sintetizado é altamente cristalino (TSAI, 2014). A similaridade entre o DRX teórico e experimental evidencia que a síntese foi realizada com sucesso.

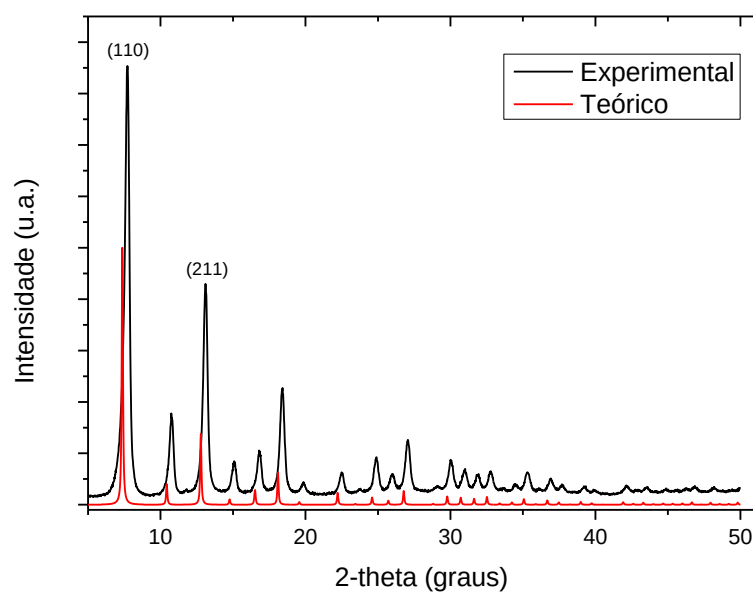


Figura 19 – Espectros de DRX obtidos para a ZIF-8.

A análise do difratograma da ZIF-67, Figura 20, evidencia, também, a formação de um material puro de fase única, o que indica uma elevada cristalinidade. Além disto, a intensidade do pico de valor de 2-theta aproximadamente $7,6^\circ$, atribuído ao plano (110), muito maior que os outros picos, indicam uma orientação favorável da direção (110) (LI *et al.*, 2015). O difratograma obtido mostrou-se de acordo com o padrão teórico obtido a partir dos dados de cristal único, disponíveis através da inscrição CCDC 671073 na base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre*, o que comprova o sucesso da síntese.

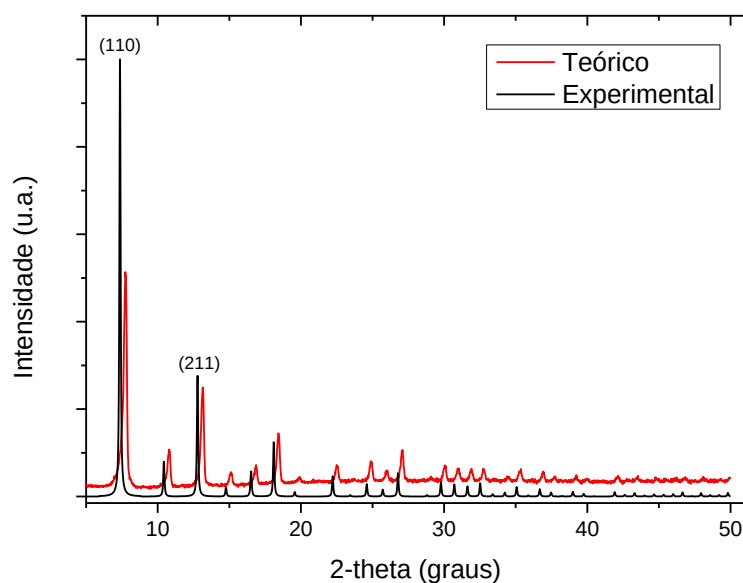


Figura 20 – Espectros de DRX obtidos para a ZIF-67.

O difratograma de raios-X da hidrotalcita, Figura 21, apresenta apenas picos característicos de material puro. O gráfico revela reflexões distintas em $11,6^\circ$ (003), $22,7^\circ$ (006), $34,65^\circ$ (009), $38,65^\circ$ (012) e $45,1^\circ$ (015), indexadas com simetria romboédrica hexagonal (Queiroz, *et al.*, 2015). Observa-se, predominantemente, a fase hidrotalcita, para o material (ficha JCPDS, 22-0700).

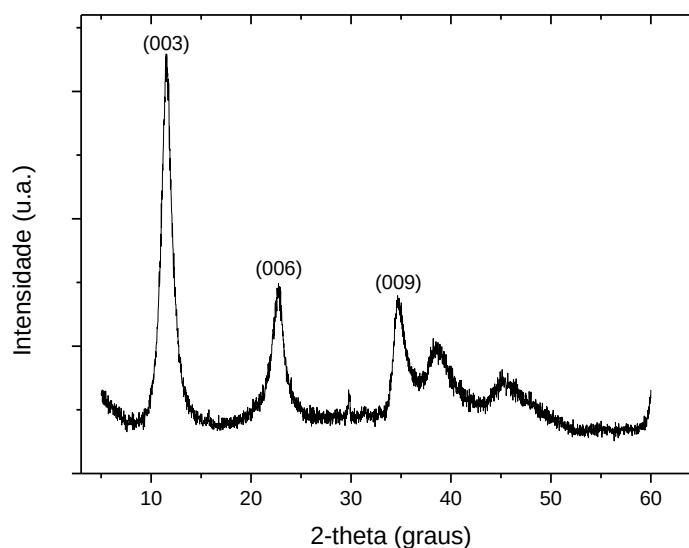


Figura 21 – Espectros de DRX obtidos para a Hidrotalcita.

De posse dos difratogramas, foi possível o cálculo do tamanho dos cristalitos dos catalisadores, utilizando a Equação de Scherrer (Equação 1). Foram escolhidos os três picos de maior intensidade, em cada catalisador, para o cálculo. A Tabela 2 apresenta os tamanhos de cristalitos estimados para os catalisadores.

Tabela 2 – Tamanho dos cristalitos dos catalisadores.

Catalisador	Picos utilizados (graus)	Diâmetro da partícula (nm)
ZIF-8	7,7; 13,1; 18,4	20±3,7
ZIF-67	7,7; 13,1; 18,4	23±6,8
Hidrotalcita	11,5; 22,7; 34,7	4,5±1,3
Zircônia Sulfatada	30,7; 35,7; 50,8	21±8,1

A equação de Scherrer fornece valores médios para o tamanho de cristalito, foram calculados também o desvio padrão. Sendo assim, os dados que foram apresentados na Tabela 1 estima também a incerteza experimental. Verificou-se que os catalisadores ZIF-8 e ZIF-67 possuem um tamanho de cristalito próximo, a pequena diferença se devendo apenas aos tamanhos dos metais zinco e cobalto, sendo este último o de maior raio atômico.

4.1.3. Análise Termogravimétrica (ATG)

A curva de ATG da ZIF-8, mostrada na Figura 22, exibe uma pequena perda de massa gradual (1%) até, aproximadamente, 172 °C, o que é atribuído à remoção de moléculas hóspedes (por exemplo, o metanol) das cavidades e algumas espécies (por exemplo, a partir de 2 metilimidazol) da superfície dos nanocristais, um evento exotérmico, como evidenciado pela curva de DTA). Uma segunda perda, de aproximadamente 7%, entre 200 e 582 °C, que é provavelmente relacionada com a liberação de todas as moléculas hóspedes, um evento exotérmico. Em seguida, inicia-se a degradação térmica do material, em torno de 585 °C, sendo aconselhável, portanto, trabalhar com temperaturas abaixo deste limite. A perda de massa total para a ZIF-8 foi de aproximadamente 43%, para um aquecimento até 1000 °C, comprovando, novamente, a alta estabilidade térmica do material (TSAI, 2014; IONASHIRO, 2004).

Cravillon *et al.* (2009) conseguiu um material com uma estabilidade térmica até 550 °C, um pouco abaixo do material sintetizado neste trabalho, o que pode se dever, possivelmente, à uma maior remoção de moléculas hóspedes (2-metilimidazol e/ou metanol) no processo de lavagem dos cristais, resultando em um material mais puro, aumentando sua estabilidade térmica.

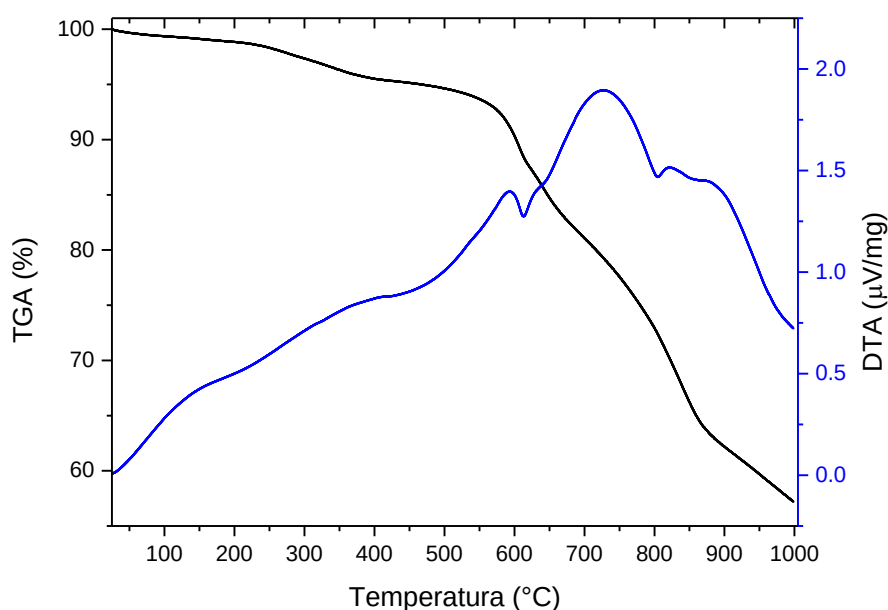


Figura 22 – Curvas de ATG (verde) e de DTA (azul) para a ZIF-8.

Assim como a ZIF-8, a curva de ATG da ZIF-67, Figura 23, também apresenta uma pequena perda de 1% provavelmente atribuída à remoção de moléculas hóspedes do interior dos poros (como o metanol ou o 2-metilimidazol), entretanto, esta perda só ocorre em torno de 250 °C. Uma segunda perda, de aproximadamente 5%, entre 250 e 490 °C, que é provavelmente relacionada com a liberação de todas as moléculas hóspedes, um evento exotérmico. O pico em torno de 605 °C na curva de DTA, correspondente a uma reação exotérmica, possivelmente indica a degradação do ligante orgânico, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 23%. Esta ZIF tem sua estrutura danificada, entra em colapso, em torno de 520°C, sendo necessário, então, trabalhar com temperaturas abaixo deste limite, evitando danos à estrutura do catalisador. A perda de massa total para a ZIF-67 foi de aproximadamente 45%, para um aquecimento até 1000 °C, comprovando, novamente, a alta estabilidade térmica do material (LI *et al.*, 2014; ; IONASHIRO, 2004).

Li *et al.* (2014) obtiveram um material com estabilidade térmica até, aproximadamente 500 °C, muito próxima do material sintetizado neste trabalho, podendo esta pequena diferença se dever ao processo de lavagem dos cristais, durante a síntese, e eliminação dos reagentes em excesso.

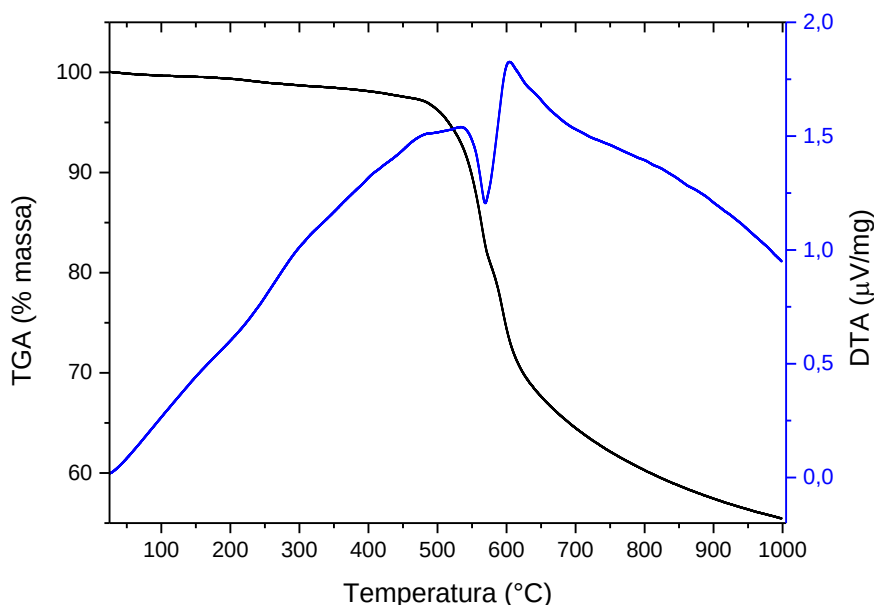


Figura 23 – Curvas de ATG (verde) e de DTA (azul) para a ZIF-67.

4.1.4. Fisissorção de nitrogênio

As figuras 24 e 25 mostram as isotermas de adsorção obtidas para a ZIF-8 e a ZIF-67, respectivamente. Devido a limitações do equipamento utilizado, não foi possível realizar a análise de dessorção de nitrogênio. A partir das análises destas, foi possível verificar que ambos os materiais apresentam isotermas do Tipo II, segundo a atual classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Este tipo de isoterma é característica de materiais com uma grande variação de tamanho de poros, sendo eles meso ou macroporosos. Nessas isotermas, o ponto de inflexão indica o completo recobrimento da superfície do material por uma monocamada do gás adsorvido (MILEO, 2014).

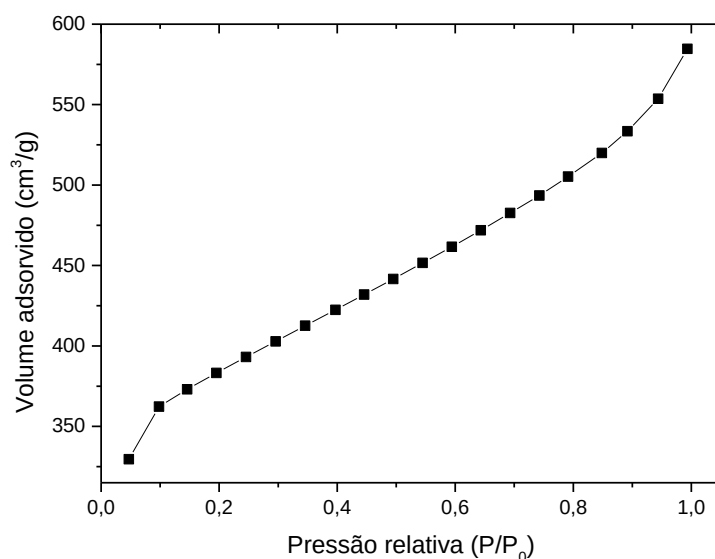


Figura 24 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para a ZIF-8.

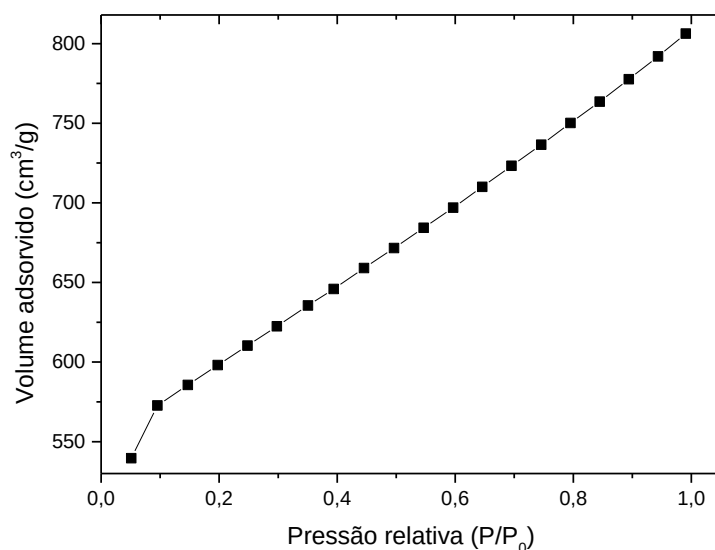


Figura 25 – Isotherma de adsorção de nitrogênio para a ZIF-67.

Barbosa *et al.* (2015) também obtiveram ZIFs-8 com um comportamento característico de materiais de isoterma do tipo II, variando-se a razão molar metanol:metilimidazol.

Através da análise das isotermas obtidas no método de fisissorção de nitrogênio A 77K foi possível a determinação das propriedades texturais dos catalisadores. A área específica foi determinada utilizando o método BET e o volume e tamanho médio dos poros foi obtido a partir do método BJH. Os dados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Áreas superficiais dos catalisadores.

Catalisador	Área Superficial (m²/g)
ZIF-8	1229
ZIF-67	1881
Zircônia Sulfatada	13
Óxido de Nióbio	112
Amberlyst-15	91

Os catalisadores ZIFs apresentaram a maior área superficial, como era esperado. O valor obtido para área superficial do catalisador ZIF-8 foi superior ao obtido por Janosch *et al.* (2009), que obteve 962 m²/g, o que pode se dever a uma maior remoção de moléculas das

cavidades do catalisador, após a síntese. Entretanto, o valor da área superficial obtida para a ZIF-67 foi inferior ao obtido por Hongyan *et al.* (2014), que obteve 2380 m²/g, o que indica que, após a síntese, restaram algumas espécies residuais nas cavidades (por exemplo, o metilimidazol que não reagiu), impedindo o processo de adsorção e dessorção do nitrogênio. Isto poderia ser evitado através do uso de técnicas além da centrifugação, para eliminação das moléculas não reagidas e do solvente, tal como técnicas de filtração.

Para estes dois catalisadores também foram medidos, através da fisissorção de nitrogênio, o raio do poro, o volume de mesoporos (através do método BJH) e o volume total de poros. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	Raio do poro (Å)	Volume do (meso)poro (cm ³ /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)
ZIF-8	17	0,26	0,90
ZIF-67	15	0,34	1,25

Ambas as ZIFs apresentaram volumes de poros inferiores aos relatados por Janosch *et al.* (2009) e Hongyan *et al.* (2014) para a ZIF-8 e ZIF-67, respectivamente. Novamente, isto pode se dever à presença de moléculas de reagentes, que não reagiram, nos poros dos catalisadores, o que impediu o processo de adsorção e dessorção do nitrogênio. A ZIF-67 apresentou volumes maiores, o que é coerente pelo fato da mesma ter apresentado maior área superficial.

4.1.5. Densidade dos sítios ácidos

Utilizando-se a metodologia de titulação proposta por López *et al.* (2007) e a Equação 03, foi possível o cálculo da densidade de sítios ácidos dos catalisadores em estudo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Densidade dos sítios ácidos dos catalisadores.

Catalisadores	Sítios ácidos (mmol/g _{cat})
Óxido de nióbio	0,875±0,071
Zircônia Sulfatada	0,225±0
Amberlyst-15	4,225±0,106
Hidrotalcita	0
ZIF-8	0
ZIF-67	0

A acidez da Amberlyst-15 era esperada ser a mais elevada, por se tratar de um catalisador comercial desenvolvido para uso em reações que exigem sítios predominantemente ácidos. Para as ZIFs, através deste método, não foi quantificado sítios ácidos, entretanto, este resultado pode estar mascarado, visto que os sítios ácidos e básicos destes materiais podem não ter sido contabilizados através desta técnica de titulação, pois a acidez do próprio catalisador pode ter sido neutralizada por sua basicidade. Para uma quantificação mais exata, serão utilizadas técnicas de dessorção a temperatura programada. E para a hidrotalcita, a densidade de sítios ácidos era esperada ser a mais baixa, por se tratar de um catalisador utilizado, tipicamente, em reações básicas.

4.1.6. Densidade dos sítios ácidos (dessorção a temperatura programada de NH₃)

Foi realizada a análise de dessorção a temperatura programada de NH₃ apenas para a ZIF-8. Não foi possível realizar a análise para a ZIF-67, pois este catalisador possui um tipo de interação eletrostática que faz com que ele adira às superfícies e não consiga ser manipulado eficientemente, não sendo possível a inserção deste no reator. Outra técnica deverá ser utilizada para detecção destes sítios na ZIF-67.

A Figura 26 mostra os perfis da dessorção de NH₃ (TPD-NH₃) para a ZIF-8. O catalisador apresentou dois picos ou ombros de dessorção, a 667 e 723 °C, caracterizando dois sítios com forças diferentes, cuja força está relacionada com a temperatura do pico de dessorção, ou seja, quanto maior for a temperatura para dessorver a NH₃ maior é a força ácida do sítio.

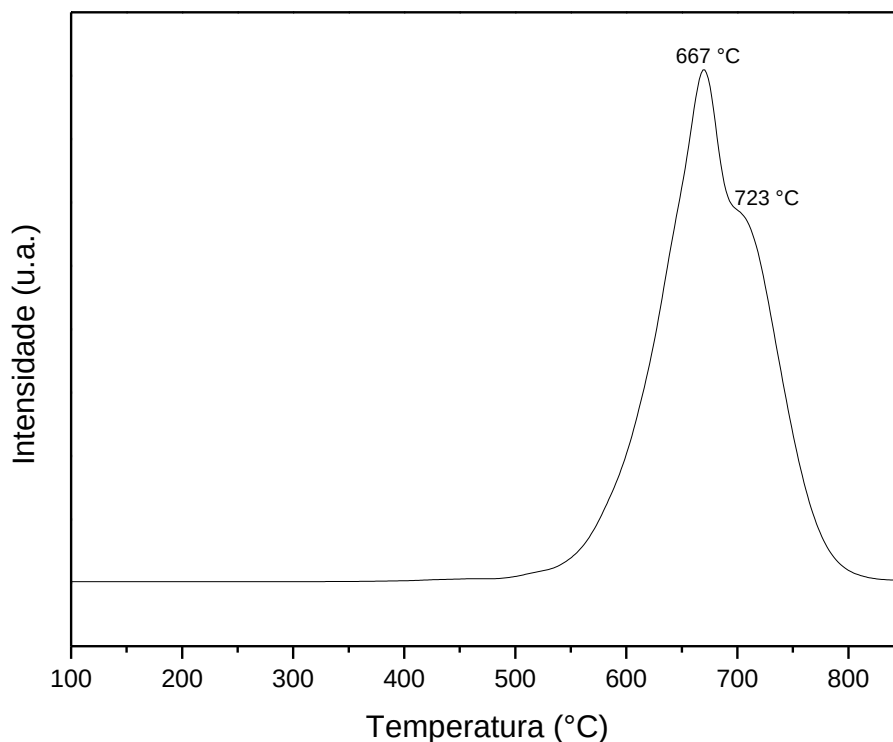


Figura 26 – Perfil de TPD-NH₃ para a ZIF-8.

A Tabela 6 mostra a quantidade de sítios ácidos e a temperatura dos picos de dessorção. O catalisador possui grande predominância de sítios de acidez moderada. Esta atividade ácida foi checada, experimentalmente, através da aplicação dos catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com *n*-butanol.

Tabela 6 – Quantidade de sítios ácidos para a ZIF-8.

Temperatura máxima (°C)	Quantidade de sítios ácidos (mmol _{NH3} /g _{cat})	Intensidade da força do sítio
667	38,01 (94,76%)	Moderado
723	2,10 (5,24%)	Forte
Total de sítios ácidos	40,11	

Saravanan *et al.* (2014) quantificaram os sítios ácidos da zircônia sulfatada, através da técnica de dessorção a temperatura programada de amônia, e verificaram que o material sintetizado, um catalisador tipicamente ácido, apresentava três diferentes picos de dessorção: fraco (98 °C), moderado (531 °C) e forte (815 °C), e uma quantidade total de sítios ácidos de 1,16 mmol de NH₃/g de catalisador.

Juan-Alcañiz *et al.* (2013) sintetizaram MIL-101 modificada, com a inserção de grupamentos ácidos ($\text{HSO}_3\text{-MIL-101(Cr)}_{\text{HF}}$ e $\text{HSO}_3\text{-MIL-101(Cr)}_{\text{HF}}$) e compararam a densidade de sítios ácidos destas e da A-15, e verificaram que, mesmo com a modificação ácida, estas MOFs apresentaram baixa densidade de sítios ácidos, 1,9 e 2,2 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente, valores bem inferiores ao da A-15, 4,2 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$.

A ZIF-8 apresentou densidade de sítios ácidos superior do que a zircônia, a A-15 e as MOFs relatadas na literatura, o que resultaria em uma atividade catalítica elevada da ZIF-8 para atuação como catalisador ácido, frente a estes catalisadores.

4.1.7. Densidade dos sítios básicos (dessorção a temperatura programada de CO_2)

Pelo mesmo motivo exposto no tópico anterior, não foi possível realizar a análise de dessorção a temperatura programada de CO_2 para a ZIF-67, sendo realizada apenas para a ZIF-8. A Figura 27 mostra os perfis da dessorção. O catalisador apresentou três picos ou ombros de dessorção mais relevantes, caracterizando três tipos de sítios básicos: fraco, moderado e forte. A força do sítio básico está relacionada com a temperatura do pico de dessorção, ou seja, quanto maior for a temperatura para dessorver o CO_2 maior é a força básica do sítio.

A Tabela 7 mostra a quantidade de sítios básicos e a temperatura dos picos de dessorção. A quantidade de sítios básicos fracos é menor do que a quantidade de sítios básicos fortes, evidenciando, desta forma, a elevada capacidade da ZIF-8 atuar como catalisador para reações que exigem sítios básicos (ROSSI, 2015). Esta atividade básica foi checada, experimentalmente, através da aplicação dos catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel.

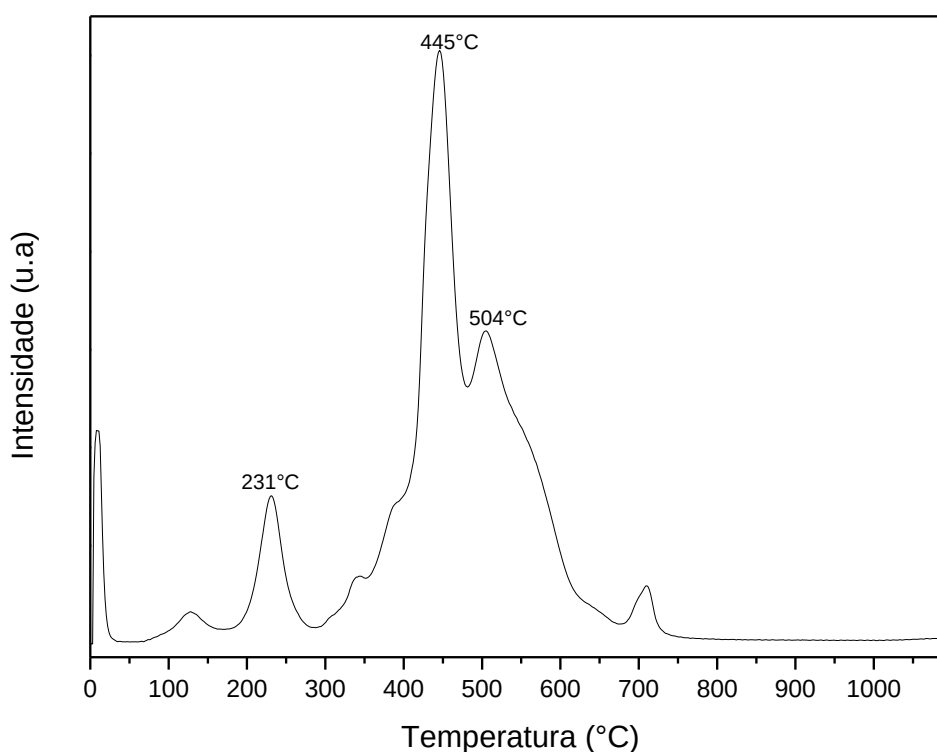


Figura 27 – Perfil de TPD-CO₂ para a ZIF-8.

Tabela 7 – Quantidade de sítios básicos para a ZIF-8.

Temperatura máxima (°C)	Quantidade de sítios básicos (mmol _{CO2} /g _{cat})	Intensidade da força do sítio
231	0,012 (7,41%)	Fraco
445	0,027 (16,67%)	Moderado
504	0,124 (75,54%)	Forte
Total de sítios básicos	0,162	

ROSSI (2015) verificou, para a hidrotalcita, a presença de três sítios básicos (fraco, moderado e forte), em 128, 241 e 513 °C, respectivamente, e, para este material, verificou-se um total de 0,221 mmol de CO₂/g_{cat}. Verifica-se que as temperaturas de dessorção do CO₂, para a ZIF-8, foram muito próximas àquelas obtidas para a hidrotalcita por ROSSI (2015), bem como a quantidade de sítios básicos quantificados. Esta comparação evidencia, novamente, o caráter de catalisador básico para a ZIF-8, tendo em vista que a hidrotalcita é um catalisador tipicamente básico.

4.1.8. Reação de condensação de Knoevenagel

Inicialmente a reação foi realizada utilizando-se a anilina, catalisador homogêneo tipicamente básico, com o intuito de identificar os picos cromatográficos característicos dos reagentes e dos produtos formados. Após a identificação dos picos realizou-se a reação sem catalisador, com a hidrotalcita, com a ZIF-8 e com a ZIF-67.

Para a anilina foram observados todos os picos característicos dos reagentes e dos produtos no cromatograma. Para este catalisador, a conversão observada foi de aproximadamente 97%, com relação ao reagente limitante, etilcianoacetato.

Além da anilina, foram utilizados nesta reação os catalisadores tradicionais heterogêneos e as ZIFs. A partir das análises por cromatografia, foi possível a construção das curvas cinéticas para a reação sem catalisador (SC) e para as reações com cada catalisador, Figura 28. Analisando-se os dados cinéticos ficou evidente que a ZIF-67 foi o catalisador heterogêneo que apresentou maior conversão inicial para a reação de Knoevenagel.

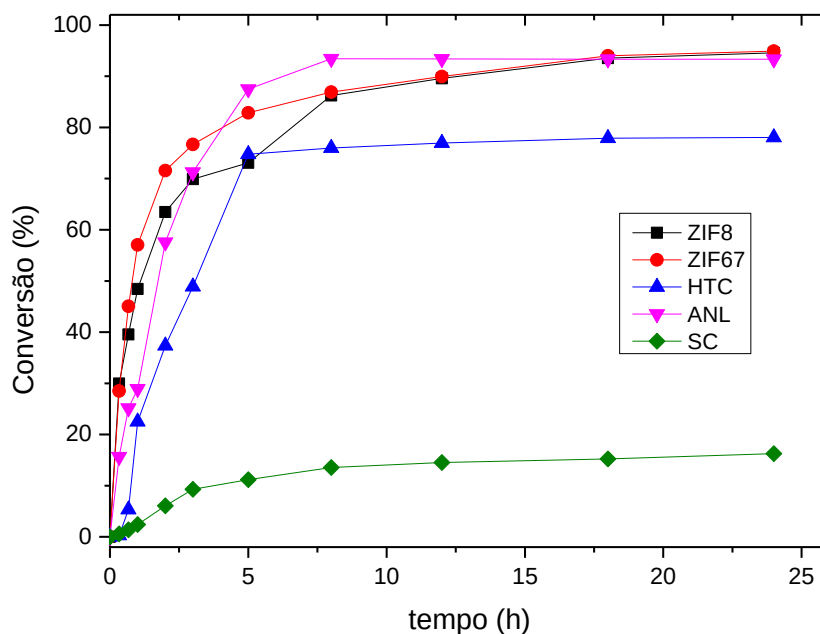


Figura 28 – Curva cinética para os catalisadores utilizados na condensação de Knoevenagel. (T=40°C; razão molar: 1:1).

As conversões e seletividades, para cada catalisador, foram calculadas utilizando as equações 04 e 05. A Tabela 8 mostra os resultados de conversão do reagente limitante (etilcianoacetato) e de seletividade para o produto principal (Etil-(E)- α -cianocinamato).

Tabela 8 – Conversões e seletividade para a reação de Knoevenagel utilizando catalisadores heterogêneos (tempo de reação = 24h; temperatura = 40 °C; razão molar = 1:1; porcentagem de catalisador = 3%).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)
Sem catalisador	11,17	33,8
ZIF-8	94,58	99,8
ZIF-67	94,89	99,7
Hidrotalcita	78,03	99,9

Os catalisadores ZIFs apresentaram elevadas conversões, se comparadas à reação sem catalisador e à reação com a hidrotalcita, catalisador tipicamente básico, e alta seletividade para o produto de interesse (Etil-(E)- α -cianocinamato), sendo estas muito próximas, evidenciando a atividade catalítica dos sítios básicos. A reação sem catalisador favoreceu a formação do produto secundário, 2-etoxi-1,2-difenil, frente ao produto principal para a condensação.

Serra-Crespo *et al.* (2011) utilizaram a NH₂-MIL101 (outra subfamília MOF funcionalizada com um grupo amino) na reação de condensação de Knoevenagel e obtiveram uma conversão de, aproximadamente, 80% do etilcianoacetato e uma seletividade de 100% para o etil-(E)- α -cianocinamato, utilizando como solvente da reação a dimetilformamida (DMF) a 40 °C, em 4 horas de reação. Apesar da funcionalização com o grupo amino, tipicamente básico, esta conversão foi inferior à obtida com as ZIFs, comprovando, novamente, a atividade catalítica básica destas MOFs.

4.1.9. Planejamento experimental fatorial da reação de Knoevenagel

Aplicando-se as condições experimentais do planejamento experimental fatorial obtiveram-se as conversões mostradas na Tabela 9.

Tabela 9: Variáveis do planejamento fatorial e as conversões obtidas para cada experimento.

Experimento	Temperatura (°C)	Razão Molar	%catalisador	Níveis			Conversão do etilcianoacetato (%)
				T	R	C	
1	40	1:2,5	3	0	0	0	80,01
2	40	1:2,5	3	0	0	0	75,43
3	40	1:2,5	3	0	0	0	77,85
4	30	1:2	1	-1	-1	-1	23,56
5	50	1:2	1	+1	-1	-1	56,16
6	30	1:2	5	-1	-1	+1	81,17
7	30	1:3	1	-1	+1	-1	41,10
8	30	1:3	5	-1	+1	+1	81,66
9	50	1:3	5	+1	+1	+1	99,07
10	50	1:3	1	+1	+1	-1	79,23
11	50	1:2	5	+1	-1	+1	97,04

A maior conversão, obtidas utilizando as diferentes condições das variáveis reacionais, foi igual a 99,07%, obtida para a seguinte condição: 50° C, razão molar de 1:3 e 5% de catalisador.

Baseado nos resultados do planejamento experimental e utilizando a Equação 06, foi possível analisar o efeito de cada variável na conversão, bem como verificar a significância desses efeitos.

$$X = (a_0 \pm \varepsilon_0) + (a_1 \pm \varepsilon_1) * T + (a_2 \pm \varepsilon_2) * R + (a_3 \pm \varepsilon_3) * C + (a_4 \pm \varepsilon_4) * T * R + (a_5 \pm \varepsilon_5) * T * C + (a_6 \pm \varepsilon_6) * R * C + (a_7 \pm \varepsilon_7) * T * R * C \quad (\text{Equação 06})$$

onde: X é a conversão do reagente limitante; a_i são parâmetros; ε_i são os desvios padrão associados a cada parâmetro; T é a temperatura normalizada; R é a razão molar otimizada; C é a porcentagem de catalisador otimizada.

De acordo com a teoria de planejamento fatorial, a Equação 06 mostra que os efeitos das variáveis reacionais podem ser representados por uma soma de contribuições lineares. Os parâmetros do modelo e incertezas paramétricas podem ser obtidos com o auxílio de processos de estimação de máxima probabilidade, tal como descrito na literatura (Schwaab & Pinto, 2007).

Quando a Equação 06 é utilizada para ajustar os dados apresentados na Tabela 1, é obtida a Equação 5, através da aplicação de métodos de estimação de parâmetros utilizando o software *Statistica 7.0*.

$$X = (72,03 \pm 2,91) + (13,00 \pm 3,41) * T + (19,86 \pm 3,41) * C \quad (\text{Equação 07})$$

A Equação 07 mostra que, com 95% de confiança, nem todos os parâmetros do modelo proposto, Equação 4, são significativos. Fica evidente, após o tratamento dos dados, que a conversão tende a aumentar significativamente com a temperatura e a porcentagem de catalisador na gama de condições analisadas e que a razão molar não influencia significativamente a mesma.

Através da Equação 07 a conversão do reagente limitante da condensação de Knoevenagel, utilizando o catalisador ZIF-67, pode ser estimada em diferentes condições reacionais.

4.1.10. Reação de esterificação do ácido acético com *n*-butanol

Foram utilizados nesta reação os catalisadores tradicionais heterogêneos, zircônia sulfatada (S-Zr) e Amberlyst (A-15) e as ZIFs. A partir das análises por cromatografia, foi possível a construção das curvas cinéticas para a reação sem catalisador (SC) e para as reações com cada catalisador, Figura 29. Analisando-se os dados cinéticos ficou evidente que a A-15 foi o catalisador heterogêneo que apresentou maior conversão inicial para a reação de esterificação.

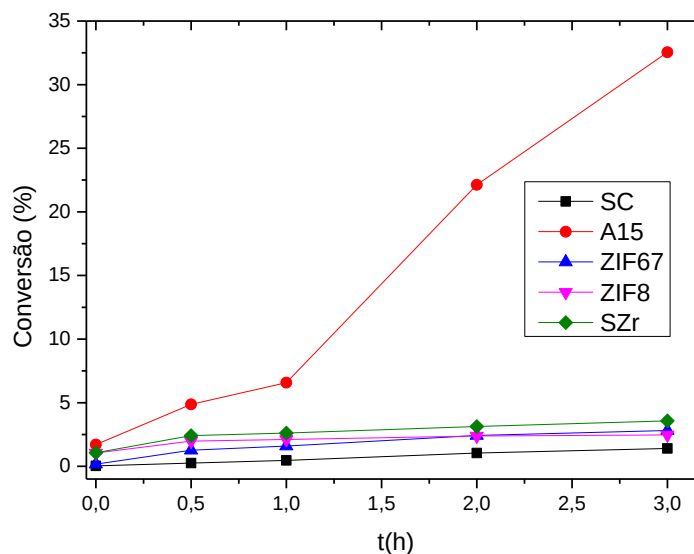


Figura 29 – Curva cinética para os catalisadores utilizados na reação de esterificação. (T=70°C; razão molar: 1:1; porcentagem de catalisador: 3% em massa).

As conversões obtidas para cada catalisador foram calculadas utilizando a equação 04, e os resultados obtidos, para um tempo de reação de 3 horas, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Conversões para a reação de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos (tempo de reação = 3h; temperatura = 70 °C; razão molar = 1:1; porcentagem de catalisador = 3% em massa).

Catalisador	Conversão (%)
Sem catalisador	1,40
ZIF-8	2,47
ZIF-67	2,81
S-Zr	3,57
A-15	32,55

O resultado obtido revela dados normalmente relatados na literatura, a conversão elevada da A-15 frente aos demais catalisadores, em reações que exigem sítios catalíticos ácidos. Juan-Alcañiz *et al.* (2013) obtiveram, para estas mesmas condições reacionais, uma conversão de, aproximadamente, 40% para a Amberlyst-15, e conversões abaixo de 20% para duas MOFs funcionalizadas, HSO₃-MIL-101(Cr)_{HF} e HSO₃-MIL-101(Cr)_{HCl}.

Na comparação direta da acidez por titulação, a Amberlyst-15 apresentou uma densidade de sítios ácidos elevada e não foi possível determinar esta acidez para as ZIFs, embora a elevada acidez, para a ZIF-8, tenha sido comprovada pelo TPD de NH_3 . Tal fato pode se dever a baixa disponibilidade dos sítios ácidos da ZIF-8, sendo eles o metal existente na estrutura.

A funcionalização destas ZIFs, com a inserção de grupos sulfônicos, por exemplo, em um tratamento pós síntese, poderia resultar em maiores conversões para a reação de esterificação.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho evidenciaram que a síntese dos catalisadores foi bem sucedida, através da identificação das estruturas cristalinas e dos grupos funcionais característicos de cada material.

A análise termogravimétrica evidenciou que as estruturas da ZIF-8 e da ZIF-67 entram em colapso em torno de 585°C e 520°C, respectivamente, sendo aconselhável, portanto, trabalhar com temperaturas abaixo deste limite.

Através da fisissorção de nitrogênio foi observado que ambas as ZIFs apresentam isotermas do Tipo II característica de materiais com uma grande variação de tamanho de poros. Além disto, a análise revelou que os catalisadores ZIFs apresentaram a maior área superficial. Ambas as ZIFs apresentaram volumes de poros inferiores aos relatados na literatura, podendo se dever à presença de moléculas de reagentes, que não reagiram, nos poros dos catalisadores, o que impediu o processo de adsorção do nitrogênio.

A determinação da densidade dos sítios ácidos por titulação mostrou que a Amberlyst-15 possui maior densidade. Para as ZIFs, através deste método, não foram quantificados sítios ácidos. Já a quantificação dos sítios ácidos através da dessorção a temperatura programada de NH_3 mostrou para a ZIF-8 dois grupos de sítios ácidos, um moderado e um forte, estando o moderado em maior quantidade.

A quantificação dos sítios básicos, através da dessorção a temperatura programada de CO_2 para a ZIF-8, mostrou que o catalisador possui três tipos de sítios básicos: fraco, moderado e forte, estando o sítio forte presente em maior quantidade, evidenciando a elevada capacidade da ZIF-8 atuar como catalisador básico.

Para a reação de condensação de Knoevenagel, os catalisadores ZIFs apresentaram elevadas conversões, acima de 90%, e seletividade acima de 99% para o produto de interesse, evidenciando a atividade catalítica dos sítios básicos. A atividade das ZIFs mostrou-se comparável à um catalisador homogêneo (anilina) e superior aos demais catalisadores heterogêneos.

No planejamento fatorial experimental da reação de condensação, utilizando a ZIF-67 como catalisador, verificou-se que a conversão do reagente limitante tende a aumentar significativamente com a temperatura e a porcentagem de catalisador na gama de condições analisadas, não sendo afetada pela razão molar dos reagentes.

Para a reação de esterificação do ácido acético com *n*-butanol verificou-se uma maior conversão para a Amberlyst-15. As baixas conversões obtidas para as ZIFs nesta reação pode se dever à baixa disponibilidade dos sítios ácidos destes catalisadores.

São aconselháveis como próximas etapas do trabalho a quantificação dos sítios ativos da ZIF-67, através de outras técnicas além das expostas aqui, funcionalização das ZIFs, com a inserção de propriedades ácidas, tal como a sulfonação pós síntese, caracterização destes materiais e realizar testes de reuso com as ZIFs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKKARI, R. Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol-gel process: Effect of the S/Zr molar ratio. **Applied Catalysis**, v.328, n.1, p. 43-51, 2007.

ALBANESE, E.; CIVALLERI, B.; FERRABONE, M.; BONINO, F.; GALLI, S.; MASPERO, A.; PETTINARI, C. Theoretical and experimental characterization of pyrazolato-based Ni(II) metal-organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, p. 22592-22602, 2012.

BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; KNOBLER, C.; FURUKAWA, H.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Microporous metallic-organic frameworks with two types of linkers between the metal atoms in a tetrahedral lattice can take up large amounts of CO₂ at ambient conditions. **Science**, v. 319, p. 939-943, 2008.

BARBOSA, P.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; SHI, F. N.; FIGUEIREDO, M. L. Protonic Conductivity of Nanocrystalline Zeolitic Imidazolate Framework 8. **Electrochimica Acta**, v.153, p. 19-27, 2015.

BATEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J.; Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, 3001-3004, 2012.

CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC), disponível em: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>>, consultado em 23/06/2015.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e Modificação de Óxidos de Nióbio para Uso como Catalisadores em Reações de Oxidação: Estudos por Cálculos Teóricos e Evidências Experimentais**. 2009. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil, 2009.

CHIZALLET, C.; LAZARE, S.; BAZER-BACHI, D.; BONNIER, F.; LECOCQ, V.; SOYER, E.; QUOINEAUD, A. A.; BATS, N.; Catalysis of Transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab Initio Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 12365-12377, 2010.

CORMA, A.; GARCIA, H.; XAMENA, F. X. L. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 4606-4655, 2010.

CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S.-J.; FELDHOFF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1410-1412, 2009.

CULLITY, B. D. **Elementos of x-ray diffraction**. New York: AddisonWesley, 1959. 514p.

DELLA ROCCA, J.; LIU, D.; LIN, W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, p. 957-968, 2011.

EDDAOUDI, M.; MOLIER, D. B.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T. M.; O'KEEFEE, M.; YAGUI, O. M. 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, p. 319-330, 2001.

FENG, X.; CARREON, M. A. Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 418, p.158–162, 2015.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 351, 1989.

GANGADWALA, J.; MANKAR, S.; MAHAJANI, S.; KIENLE, A.; STEIN, E. Esterification of acetic acid with butanol in presence of ion Exchange resins as catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2146 -2155, 2003.

GASCON, J.; AKTAY, U.; HERNANDEZ-ALONSO, M. D.; KLINK, G. P. M. V.; KAPTEIJN, F. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 261, p. 75-87, 2009.

HAMON, L.; LLEWELLYN, P.; DEVIC, T.; GHOUFI, A.; CLET, G.; GUILLERM, V.; PIRNGRUBER, G.; MAURIN, G.; SERRE, C.; DRIVER, G.; VAN BEEK, W.; JOLIMAITRE, E.; VIMONT, A.; DATURI, M.; FÉREY, G. Co-adsorption and Separation of CO₂-CH₄ Mixtures in the Highly Flexible MIL-53(Cr) MOF. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 17490-17499, 2009.

HALDOUPIS, E.; NAIR, S.; SHOLL, D. S. Efficient Calculation of Diffusion Limitations in Metal Organic Framework Materials: A Tool for Identifying Materials for Kinetic Separations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132(21), p. 7528–7539, 2010.

HU, H.; LIU, S.; CHEN, C.; WANG, J.; ZOU, Y.; LIN, L.; YAO, S. Two novel zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as sorbents for solid-phase extraction (SPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water samples. **Royal Society of Chemistry**, v. 139(22), p. 5818-5816, 2014.

HUANG, X. C.; LIN, Y. Y.; ZHANG, J. P.; CHEN, X. M. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(ii) Imidazoles with Unusual Zeolitic Topologies. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 1557–1559, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO (IBP). **Manual de Caracterização de Catalisadores**. Rio de Janeiro, 1995, 111 p.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo, 2004, 96 p.

ISOBE, K.; HOSHI, T.; SUZUKI, T.; HAGIWARA, H. Knoevenagel reaction in water catalyzed by amine supported on silica gel. **Molecular Diversity**, v. 9, Iss.4, p. 317-320, 2005.

JUAN-ALCAÑIZ, J.; GIELISSE, R.; LAGO, A. B.; RAMOS-FERNANDEZ, E. V. R.; SERRA-CRESPO, P.; DEVIC T.; GUILLOU, N.; SERRE, C.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Towards acid MOFs – catalytic performance of sulfonic acid functionalized architectures. **Catalysis Science & Technology - Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 2311-2318, 2013.

LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN, W. S.; Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 1667-1680, 2013.

LI, H.; MA, H.; WANG, X.; GAO, J.; CHEN, C.; SHI, S.; QU, M.; FENG, N.; XU, J. Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p.742–746, 2014.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276-279, 1999.

LI, J-R.; KUPPLERA, R. J.; ZHOU, H-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v.38, p. 1477-1504, 2009.

LI, X.; GAO, X.; AI, L.; JIANG, J. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.274, p.238–246, 2015.

LIN, K-Y. A.; CHANG, H-A. Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.53, p. 40–45, 2015.

LIU, S.; MA, J.; GUAN, L.; LI, JUNPING; WEI, W.; SUN, Y. Mesoporous CaO-ZrO₂ nano-oxides: a novel solid base with high activity and stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 466-471, 2009.

LÓPEZ, E. D.; GOODWIN JR., J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, v.245, p.381–391, 2007.

MA, L.; ABNEY, C.; LIN, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 1248-1256, 2009.

MEDEIROS, M. A. **Transformação de olefinas alil aromáticas pela seqüência: hidroformilação/ condensação de Knoevenagel / hidrogenação**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-RJ, Brasil, 2006.

MILEO, P. G. M. **Utilização da simulação molecular na predição da acumulação de alcanos em estruturas metalorgânicas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil, 2014.

MOGGACH, S. A.; BENNETT, T. D.; CHEETHAM, A. K. The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p. 7087–7089, 2009.

MOURA, L. F.; **Acidez de Catalisadores por TPD de Amônia**. In: 2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes, São Carlos, 2001.

MURRAY, L. J.; DINCA, M.; LONG, J. R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 1294-1314, 2009.

O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S.; Yaghi, O. M.; The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. **Acc. Chem. Res.** v. 41, 1782-1789, 2008.

PAN, Y.; HERYADI D.; ZHOU F.; ZHAO L.; LESTARI G.; SU H.; LAI Z. Tuning the Crystal Morphology and Size of Zeolitic Imidazolate Framework-8 in Aqueous Solution by Surfactants. **CrystEngComm - Royal Society of Chemistry**, v. 13, p. 6937-6940, 2011.

PARK, K. S.; NI Z.; CÔTÉ A. P.; CHOI J. Y.; HUANG R.; URIBE-ROMO F. J.; CHAE H. K.; O’KEEFFE M.; YAGHI O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, p. 10186–10191, 2006.

PHAN, A.; DOONAN, C. J.; URIBE-ROMO, F. J.; KNOBLER, C. B.; O’KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, p. 58–67, 2010.

PHAN, N. T. S.; TRAN, U. P. N.; LE, K. K. A. Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. **American Chemical Society**, v. 1, p. 120-127, 2011.

QUEIROZ, R. M.; ALMEIDA, C. W. M.; QUEIROZ, I. M.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G. N. R.; COSTA, C. E. F. Propriedades e atividade catalítica de hidrotalcitas com diferentes razões de Mg e Al na produção de Biodiesel. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 18, 2015, Porto Seguro, **Anais...** Bahia, 2015.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em Catálise; **Química Nova**, v. 37, p. 123-133, 2014.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia. **Chemical Reviews**, v. 109, n.6, p. 2185-2208, 2009.

RODELLA, C. B.; **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil, 2001.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul - RS, Brasil, 2007.

ROSSI, T. M. **Captura de CO₂ utilizando hidrotalcitas como adsorventes**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2015.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 3-14, 2004.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C. Catalytic activity of sulfated zirconia solid acid catalyst for esterification of myristic acid with methanol. **Indian Journal of Chemistry**, v. 53(A), p. 799-805, 2014.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. 1ª ed. E-papers, 2007. 462 p.

SERRA-CRESPO, P.; RAMOS-FERNANDEZ, E. V.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F.; Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 2565-2572, 2011.

SETTLE, F. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New York: Prentice Hall, 1997. 995p.

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5: Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, Brasil, 2012.

SILVA, C. C. C. M.; **Produção De Biodiesel a Partir do Óleo de Soja Utilizando Hidrotalcita como Catalisador**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2008.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. São José dos Campos: INPE, 2006. 66p.

STICHERT, W.; SCHUTH, F.; KUBA, S.; KNOZINGER, H. Monoclinic and tetragonal high surface area sulfated zirconias in butane isomerization: CO adsorption and catalytic results. **Journal of Catalysis**, v. 2, p. 277-285, 2001.

TAYLOR-PASHOW, K. M. L.; DELLA ROCCA, J.; HUXFORD, R. C.; LIN, W. B. Hybrid nanomaterials for biomedical applications. **Chemical Communications**, v.46, p. 5832–5849, 2010.

TSAI, C-W. **Synthesis And Adsorptive Properties Of Metal-Loaded Nano-Sized Zinc Zeolitic 2-Methylimidazolate Frameworks (Zif-8) With Applications In Heterogeneous Catalysis**. 2014. Magister Scientiae - Department of Chemistry Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of the Free State, Bloemfontein, South Africa, 2014.

WU, X.; SHAHRAK, M. N.; YUAN, B.; DENG, S. Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO₂ and CH₄ separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.190, p.189–196, 2014.