

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Departamento de Química e Física Molecular
Grupo de Química Inorgânica e Analítica

Aluno: VICTOR SEABRA

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

**SÍNTESES DE REDES METALORGÂNICAS (MOFs) DE COBALTO E ÁCIDO
TEREFTÁLICO RECICLADO DE GARRAFAS PET**

São Carlos
Fevereiro de 2024

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Grupo de Química Inorgânica e Analítica

**SÍNTESES DE REDES METALORGÂNICAS (MOFs) DE COBALTO E ÁCIDO
TEREFTÁLICO RECICLADO DE GARRAFAS PET**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação do
IQSC/USP para obtenção do título de
mestre em ciências na área de
Química com concentração em
Analítica e Inorgânica.

Aluno: Victor Seabra

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos
Fevereiro de 2024

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Seabra, Victor

Sínteses de Redes Metalorgânicas (MOFs) de cobalto e ácido tereftálico reciclado de garrafas PET / Victor Seabra. — São Carlos, 2024.

76 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

1. MOF. 2. Cobalto. 3. Ácido tereftálico. 4. PET. I. Título.

Sônia Alves - CRB: 4280/8



AGRADECIMENTOS

A meus pais (Carlos e Eliane), irmã (Carla) e namorada (Iasmim) que me deram forças e suporte para iniciar e concluir essa jornada, me permitindo chegar até aqui e me encorajando a buscar novos ares, me aventurando em busca de um sonho, que é a ciência de dados.

Ao meu orientador Prof. Dr. Benedito S. Lima-Neto que me acolheu em seu grupo de pesquisa e me deu a oportunidade de me desenvolver como pessoa e profissional, possibilitando ver o mundo com outros olhos. Para mim, um exemplo a ser seguido de orientador.

Aos amigos e colegas que fiz ao longo do caminho e que comigo dividiram muitos cafés, cervejas e caipirinhas os quais têm, com certeza, uma grande parcela de contribuição do que alcancei, sendo eles: Viniboy, Iridessa fada de luz (vulgo Eliada), Aninha do date, Renanzinho do pedal, Kelly de Sinop, Ziom Barrichello e João.

À Silmara pela paciência com os desastres que ocorreram no meio do caminho e pela disponibilidade em sempre me ajudar e acolher.

Ao Reinaldo e técnicos do laboratório de ensino que sempre estiveram dispostos a me ajudar, disponibilizar equipamentos, conversar e focar.

Escolher as nossas pessoas é o mais próximo que chegamos de controlar o nosso destino.

- This Is Us

Não adianta querer, tem que ser tem pá, o mundo é diferente da ponte pra cá.

- Racionais MC's

Nada floresce na mão do impaciente.

- Felipe de Santis Gonçalves

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Porcentagem de recuperação de PET em 2009. Adaptado de [2].....	16
Figura 2 - Exemplos de SBU's. (a) trigonal planar, (b) quadrada planar, (c) tetraédrica, (d) tetragonal "roda-de-pás" [19].....	19
Figura 3 - Ligantes funcionalizados de BDC para a síntese das MOFs de interesse. ...	21
Figura 4 - Solventes usados para a confecção dos MOFs.	27
Figura 5 - Reator empregado no uso das sínteses das MOFs. A) vista frontal. B) vista lateral.	27
Figura 6 - Espectros de FT-IR de BDC, NBDC e ABDC em pastilha de KBr.	30
Figura 7 - Molécula de BDC, ABDC e NBDC, respectivamente, com seus hidrogênios classificados para fins de atribuição e discussão.	31
Figura 8 - Comparação dos produtos formados e o deslocamento dos sinais de hidrogênios aromáticos observados com a funcionalização do BDC. A aferição usou como solvente deuterado DMSO d ₆	32
Figura 9 – Ilustração das moléculas de BDC, NBDC e ABDC, respectivamente, com seus carbonos enumerados para fins de atribuição e discussão.....	34
Figura 10 - Comparação dos produtos formados e o deslocamento dos sinais de carbono-13 observados com a funcionalização do BDC. A aferição usou como solvente DMSO d ₆	35
Figura 11 - Espectro bidimensional de NBDC obtido via experimento de HSQC de ¹³ C e ¹ H usando como solvente DMSO d ₆	37
Figura 12 - Espectro bidimensional de ABDC obtido via experimento de HSQC de ¹³ C e ¹ H usando como solvente DMSO d ₆	39
Figura 13 - Modos de coordenação de íons cobalto(II) em estruturas de MOFs usando o ligante BDC e suas variantes funcionalizadas (ABDC e NBDC). Adaptado de [39]. ...	42
Figura 14 - Unidade de repetição do VAKREG com viés de visualização de sua esfera de coordenação [38].....	43
Figura 15 - Unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc com finalidade de visualizar de sua esfera de coordenação; foram suprimidos os átomos de hidrogênio e a molécula não-coordenada de DMAc.....	45
Figura 16 - Estrutura da unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc com os átomos da esfera de coordenação dos átomos de cobalto rotulados; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.	46

Figura 17 - Interações intermoleculares na unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc. Com finalidade de esclarecimento da imagem os hidrogênios foram suprimidos, sendo evidenciado somente os átomos de carbono que se encontram ligados aos hidrogênios participantes das ligações de hidrogênio; os átomos de hidrogênio foram suprimidos..	49
Figura 18 - Unidade de repetição da MOF-NBDC-DMF obtido com a finalidade de se observar sua esfera de coordenação; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.....	50
Figura 19 - Esfera de coordenação do átomo Co1 na MOF-NBDC-DMF e as distâncias de ligação aferidas entre seus respectivos ligantes; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.	51
Figura 20 - Ângulos da esfera de coordenação do Co1 da MOF-NBDC-DMF.....	52
Figura 21 - Unidade de repetição do CIFGUV para fins de observação de sua esfera de coordenação e geometria dos centros metálicos. Para fins de lucidez, foi suprimida a molécula de água não-coordenada.....	53
Figura 22 - Distância de ligação do cobalto para com seus ligantes presentes na esfera de coordenação na CIFGUV.	54
Figura 23 - Ângulos de ligação na esfera de coordenação do Co1 presente na CIFGUV.	55
Figura 24 - Rede cristalina da MOF VAKREG. As espécies não-coordenadas foram suprimidas para viés de visualização dos poros.	56
Figura 25 - Rede cristalina da MOF-BDC-DMAc com as moléculas não-coordenadas e átomos de hidrogênio suprimidos para viés de clareza. A) vista frontal. B) vista lateral. As regiões amarelas representam os poros da MOF em questão.	57
Figura 26 - Vista frontal (A) e lateral (B) da MOF-NBDC-DMF. As regiões destacadas em amarelo se tratam da disposição espacial dos poros. Para fins de visualização, os átomos de hidrogênio foram suprimidos.	59
Figura 27 - Vista frontal (A) e lateral (B) da rede cristalina da CIFGUV. As regiões em amarelo se referem aos seus poros. Para fins de visualização moléculas de água não-coordenada foram suprimidas.....	60
Figura 28 - Curvas normais e a localização de suas medidas de média, moda e mediana de acordo com o fato de se há ou não assimetrias e seus possíveis tipos.....	61
Figura 29 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-BDC-DMF. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) ampliação de 25 mil	

vezes na região que contém os poros. D) ampliação de 50 mil vezes na região que contém os poros.....	63
Figura 30 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-BDC-DMF. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) ampliação de 25 mil vezes na região que contém os poros. D) ampliação de 50 mil vezes na região que contém os poros.....	63
Figura 31 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-NBDC-DMF. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) formato dos poros de modo mais claro. D) exemplo de como se deu a aferição dos diâmetros de poros.	64
Figura 32 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-NBDC-DMAc. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) ampliação de 6000 vezes na região que contém os poros. D) ampliação de 20 mil vezes na região que contém os poros.....	64
Figura 33 - Resultados de EDX para as MOFs MOF-BDC-DMF e MOF-BDC-DMAc.	65
Figura 34 - Distribuição dos diâmetros dos poros das MOFs A) MOF-NBDC-DMF e B) MOF-NBDC-DMAc.....	67
Figura 35 - Distribuição normal gerada por bootstrap para A) MOF-NBDC-DMF e B) MOF-NBDC-DMAc.....	68

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Reação de síntese de polimerização de condensação para síntese de PET.	16
Esquema 2 – Mecanismo Substituição Eletrofílica Aromática para nitração do ácido tereftálico.	26
Esquema 3 - Proposta de mecanismo de degradação de PET e obtenção de BDC.	29
Esquema 4 - Grupo funcional nitro (NO ₂) exercendo efeito desativante sobre um anel aromático por efeitos de ressonância e efeito indutivo.....	33
Esquema 5 - Ativação do anel aromático pela presença de grupamento amina e suas respectivas estruturas de ressonância.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ensaios efetuados para extração de BDC de PET, porém, sem a obtenção do BDC ou com longo tempo de reação.....	24
Tabela 2 - Valores de estiramentos característicos do BDC e suas variantes funcionalizadas (NBDC e ABDC).	31
Tabela 3 - Resultados aferidos por RMN de hidrogênio usando como solvente DMSO d ₆ para BDC, NBDC e ABDC.	32
Tabela 4 - Resultado das aferições por RMN de ¹³ C usando DMSO d ₆ como solvente para as moléculas de BDC, NBDC e ABDC.....	36
Tabela 5 - Abreviatura das MOFs resultados a partir dos respectivos ligantes de suporte e solvente.	40
Tabela 6 – Resumo de refinamento para todos as MOFs elucidados por Difração de Raios X de monocristal.....	41
Tabela 7 - Distâncias e ângulos de ligações na esfera de coordenação dos átomos de cobalto que compõe a unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc.....	47
Tabela 8 - MOFs e a dimensão de seus respectivos poros para fins de comparação. ...	61
Tabela 9 - Estatística descritiva para os diâmetros das amostras de 60 elementos de cada MOF.	67
Tabela 10 - Estatística descritiva para os ensaios de bootstrap dos diâmetros de poros das amostras de 60 elementos de cada MOF.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

BDC - ácido tereftálico

BDC⁻² - ânion tereftalato

DMAc - dimetilacetamida

DMF - dimetilformamida

DRX de monocristal - Difração de Raios X de monocristal

DRX de pó - Difração de Raios X de pó

MOF-BDC-DMAc - MOF de cobalto usando como ligante BDC e como solvente DMAc

MOF-NBDC-DMF - MOF de cobalto usando como ligante NBDC e como solvente DMF

MOFs - Metal-Organic Frameworks

NBDC - ácido 2-nitrotereftálico

PET - polietileno tereftalato

SBU - Secondary Building Unit

RESUMO

No presente estudo foi otimizado o tempo de reação para a obtenção de ácido tereftálico (BDC) de garrafas PET para usá-lo em sínteses de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) de cobalto. O método de extração do BDC foi otimizado em 20 minutos o que normalmente leva muitas horas. O BDC extraído foi funcionalizado com grupos funcionais nitro e amino, gerando os ligantes NBDC e ABDC, respectivamente. A síntese do ligante ABDC foi feita via metodologia inédita. Os ligantes foram caracterizados por RMN e FT-IR. Os rendimentos dos ligantes citados anteriormente foram respectivamente 92, 60 e 55%. As MOFs foram sintetizadas com os ligantes BDC e NBDC alternando nos solventes (DMAc e DMF). Os monocristais de MOF sintetizados tiveram suas estruturas elucidadas via Difração de Raios X de monocristal. A MOF com o ligante BDC e solvente DMAc e a MOF com o ligante NBDC e solvente DMF possuem estruturas inéditas, enquanto a MOF usando como ligante BDC e solvente DMF e o MOF usando como ligante NBDC e solvente DMAc, já foram resolvidas. A esfera de coordenação dos centros metálicos das MOFs conhecidas, observou-se distorções nas distâncias de ligação para todos as MOFs com exceção da MOF que foi usado como ligante NBDC e solvente DMF. Quando aferidos os diâmetros dos poros dos cristais das MOFs, observou-se que MOFs sintetizadas em solvente DMAc possuem maior diâmetro de poros que os sintetizados em DMF para o mesmo ligante de suporte. Fotografias via MEV foram obtidas com o intuito de aferir as dimensões de seus poros e a sua topologia. Pode-se constatar via MEV que os diâmetros de poro das MOFs MOF-NBDC-DMF possui maior valor médio que os da MOF-NBDC-DMAc além de possibilitar a determinação de intervalos de confiança para os diâmetros médios de poro para ambas MOFs com níveis de confiança de 68, 95 e 99,7%. Para as MOFs de cujo ligante de suporte foi usado o BDC, foi observado uma superfície rugosa e não porosa como de esperado. Via EDX pode-se constatar a disparidade de composição dos MOFs como esperado e observado via DRX de monocristal. A MOF-BDC-DMF é mais rica em átomos de carbono dado que possui uma molécula a mais de BDC em sua unidade de repetição ao passo que a MOF-BDC-DMAc é mais abundante em cobalto dado que possui um átomo de cobalto a mais em sua composição da unidade de repetição.

ABSTRACT

In this study, the reaction time for obtaining terephthalic acid (BDC) from PET bottles was optimized for its use in the synthesis of cobalt Metal-Organic Frameworks (MOFs). The BDC extraction process was significantly reduced to 20 minutes, compared to the typical time of several hours. The extracted BDC was functionalized with nitro and amino groups, yielding NBDC and ABDC ligands, respectively. Notably, the synthesis of the ABDC ligand employed a novel methodology. The NBDC and ABDC ligands were characterized using NMR and FT-IR spectroscopy. The yields for these ligands were 92, 60, and 55%, respectively. MOFs were then synthesized by alternating BDC and NBDC ligands in DMAc and DMF solvents. The single crystals of the synthesized MOFs were subjected to single-crystal X-ray diffraction (XRD) analysis to elucidate their structures. Both the MOF with BDC ligand in DMAc solvent and the MOF with NBDC ligand in DMF solvent exhibited novel structures. Conversely, the structures of the MOFs using BDC as the ligand with DMF solvent and NBDC as the ligand with DMAc solvent had already been reported. Analysis of the coordination sphere of the metal centers in the known MOFs revealed distortions in bond distances for all except the MOF synthesized with the NBDC ligand and DMF solvent. Pore diameter measurements of the MOF crystals revealed that those synthesized in DMAc solvent had larger diameters compared to those synthesized in DMF for the same supporting ligand. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained to further investigate the pore dimensions and topology. SEM analysis confirmed that the MOF-NBDC-DMF exhibited a higher average pore diameter compared to the MOF-NBDC-DMAc. Additionally, SEM enabled the determination of confidence intervals for the average pore diameters of both MOFs at 68, 95, and 99.7% confidence levels. As expected, MOFs synthesized using BDC as the supporting ligand displayed a rough and non-porous surface. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis confirmed the expected disparity in the elemental composition of the MOFs, consistent with the findings of single-crystal XRD. MOF-BDC-DMF was found to be richer in carbon atoms due to the presence of one additional BDC molecule in its repeating unit, while MOF-BDC-DMAc contained a higher abundance of cobalt with one extra cobalt atom in its repeating unit. These results demonstrate the successful optimization of BDC extraction and the development of novel MOFs with tailored properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Garrafas PET e o ácido tereftálico (BDC)	15
1.2. Metal-Organic Frameworks (MOFs)	17
1.3. Proposta de trabalho e justificativa	21
2. OBJETIVOS	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1. Materiais e métodos	24
3.2. Obtenção do BDC de garrafas PET	24
3.3. Síntese do ácido 2-nitrotereftálico (NBDC)	25
3.4. Síntese do ácido 2-aminotereftálico (ABDC)	26
3.5. Síntese dos MOFs	26
3.6. Instrumentação	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Proposta de mecanismo de degradação de PET e obtenção de BDC	29
4.2. Caracterização dos ligantes funcionalizados usando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	30
4.3. Caracterização por RMN de hidrogênio	31
4.4. Caracterização por RMN de ¹³ C	34
4.5. Cristais de MOFs caracterizados por difração de Raios X de monocristal	39
4.5.1. Aspectos intramoleculares dos monocristais de MOFs	39
4.5.2. Análise e comparação da dimensão dos poros	55
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
5. CONCLUSÃO	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
7. APÊNDICE	76

1. INTRODUÇÃO

1.1. Garrafas PET e o ácido tereftálico (BDC)

O uso de materiais do tipo PET (polietileno tereftalato) é muito frequente devido às suas propriedades físico-químicas, tais como sua baixa massa, resistência a choques mecânicos, ser facilmente moldável, sua inércia frente a gases como oxigênio e umidade [1], [2].

O uso de embalagens de PET no ramo alimentício (por exemplo na produção de garrafas de refrigerante), no setor de saúde [1], fitas de áudio e vídeo, filmes de Raios X [3], dentre outros, vêm ao longo de anos crescendo em consumo (chegando a próximo de 24 milhões de toneladas por ano [3]).

No entanto, com o aumento do uso de PET substituindo materiais como vidro, observou-se a necessidade de cuidados em sua recuperação pós-uso com o objetivo de evitar acúmulo de resíduos, os quais geram danos devido à poluição ambiental. É estimado que a decomposição do PET leva de 200 a 600 anos [4]. A preocupação com a reciclagem desses resíduos gerando novos produtos com valor agregado, como por exemplo fibras, ou ainda produtos análogos às garrafas coletadas [2] está sendo cada vez mais estudada para diminuir o impacto ambiental.

Por um lado, a coleta de PET pós-uso vem se intensificando por países da União Europeia, Estados Unidos da América, Brasil e Japão (deste último foram colhidos dados até 2008), os quais possuem um grande consumo de embalagens e garrafas.

Quando analisados os dados percentuais de recuperação de PET de cada país em 2009 por [2] (com exceção de Japão, por efeito de informações), observa-se que o Brasil figura entre os principais no quesito de coleta de resíduo de materiais de PET para reciclagem e reaproveitamento, superando até mesmo países desenvolvidos (Figura 1).

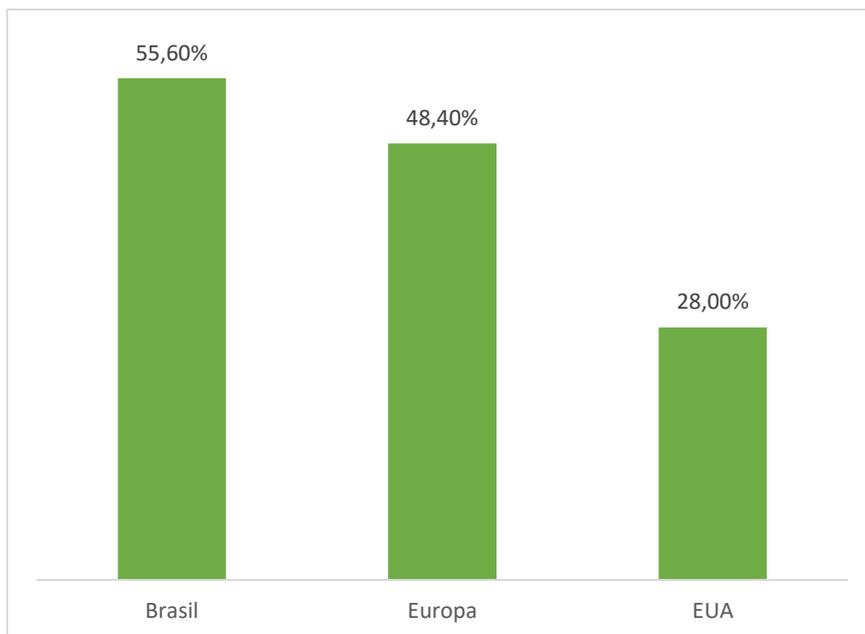
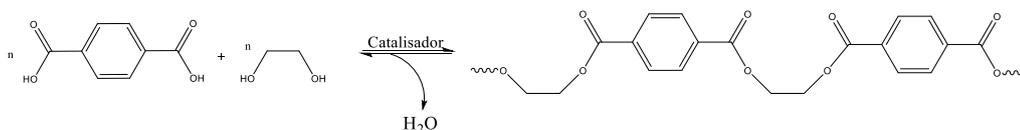


Figura 1 - Porcentagem de recuperação de PET em 2009. Adaptado de [2].

Industrialmente a síntese do PET pode ser feita via polimerização por condensação (Esquema 1) com os monômeros etilenoglicol e ácido tereftálico (BDC, Esquema 1) na presença de como catalisadores, trióxido de antimônio (Sb_2O_3), óxidos de germânio ou de titânio [2].

Por se tratar de uma reação de transesterificação, a mesma é reversível mediante a, por exemplo, alterações de pH. Assim, para favorecer a formação dos produtos, água e/ou excesso de etilenoglicol devem ser retirados do meio de modo a deslocar o equilíbrio favorecendo a formação do PET [2], [5].



Esquema 1 - Reação de síntese de polimerização de condensação para síntese de PET.

Uma maneira de se aproveitar resíduos de garrafas PET é a extração do BDC que corresponde a 85% em massa [6]. Assim, o que então era tratado como resíduo torna-se material de valor agregado, podendo ser empregado na síntese de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs).

Atualmente são reportadas na base de dados *Cambridge Structural Database* (CSD) mais de quarenta estruturas cristalinas de MOFs usando como ligante de suporte o BDC em estruturas de cromo [3], cádmio [7], manganês [8], vanádio [9], cobalto [10],

[11], [12], [13], [14], dentre outros. Sendo desses citados, somente um [3] usou BDC de extração de garrafas PET, atrelando a química verde e síntese de novos materiais.

1.2. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Metal-Organic Frameworks (MOFs) podem ser definidas como uma rede de coordenação de metais com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias [14].

Os usos de materiais porosos têm tido cada vez mais destaque no meio científico devido à gama de aplicações: armazenamento de gases, catálise seletiva por tamanho e por forma, armazenamento e entrega de fármacos (*drug delivery*), etc.

Os materiais porosos podem ser classificados em três tipos: sólidos orgânicos porosos, sólidos inorgânicos porosos e MOF [15], [16], [17], [18], [19].

Sólidos orgânicos porosos carregam consigo propriedades que permitem a purificação de águas contaminadas, separação e armazenamento de gases e remoção e recuperação de solventes. No entanto, quando analisadas suas estruturas, verifica-se um alto grau de desordem [15].

Em contrapartida, materiais porosos de origem inorgânica têm como vantagem o alto grau de organização. Porém, demandam de *templates* para serem construídos (que, de forma simplificada, se tratam de polímeros inertes ou co-solventes presente durante a formação da rede e que são removidos após o término da reação [20]). Os *templates* podem ser de origem orgânica ou inorgânica. No entanto, ao ocorrer a sua remoção, há o colapso estrutural, sendo uma desvantagem para a síntese [15].

Tratando-se das MOFs, em detrimento a sólidos orgânicos e inorgânicos pode-se destacar: (i) a sua capacidade de ter as dimensões de seus poros reguladas de acordo com o ligante orgânico selecionado sem gerar alterações na topologia da MOF; (ii) modificações pós-sintéticas dos poros, com o intuito de otimizar a interação com espécies de interesse; (iii) facilidade em caracterizar por difratômetro de Raios X de monocristal; (iv) possibilidade de sintetizar MOF em grandes quantidades; (v) elevado rendimento, dentre outras [21].

Outra propriedade de grande relevância das MOFs é a existência de *band gaps* que possibilitam reações fotoquímicas usando como fonte de radiação, por exemplo, a energia solar [22]. Soma-se ainda a propriedade de armazenar e/ou adsorver gases

possibilita a conversão de CO₂ a combustíveis renováveis como metano, ácido fórmico, monóxido de carbono e metanol [22].

Tendo essas características em evidência, o uso de MOFs, as quais consistem na mescla de ligantes orgânicos e sais metálicos com o viés de gerar polímeros de coordenação com estrutura bem definida, porosa, estável e com elevada superfície de contato [16] apresenta um crescente interesse em seu desenvolvimento e síntese de novos materiais dessa natureza [15], [21].

A estrutura de uma MOF é impactada por uma série de fatores, principalmente temperatura, tempo de reação, concentração do sal metálico, concentração do ligante orgânico, solubilidade do ligante e do sal metálico no solvente empregado (água, DMSO, acetonitrila e dialquil-N-amidas) e pH do meio reacional [15] – que fazendo uma analogia com sólidos cristalinos inorgânicos, seriam como as unidades assimétricas da MOF.

As SBUs (*Secondary Building Unit*) que são unidades de complexos ou clusters moleculares. As SBUs podem ter suas estruturas impactadas pela natureza do centro metálico empregado que forma a rede (Figura 2), dado que o centro metálico assume geometrias específicas, propriedades do ligante politópico usado (ângulos de ligação, tamanho do ligante, volume do ligante, quiralidade, grupo funcional coordenante, dentre outros), solvente empregado na confecção sintética da MOF, fonte de ânions empregada para balancear com a carga positiva advinda do sal metálico, todos esses parâmetros podem impactar no grau de cristalinidade da MOF produzido [14], [15]. De maneira geral, todas essas as variáveis impactam diretamente nas dimensões dos poros bem como na estabilidade das MOFs.

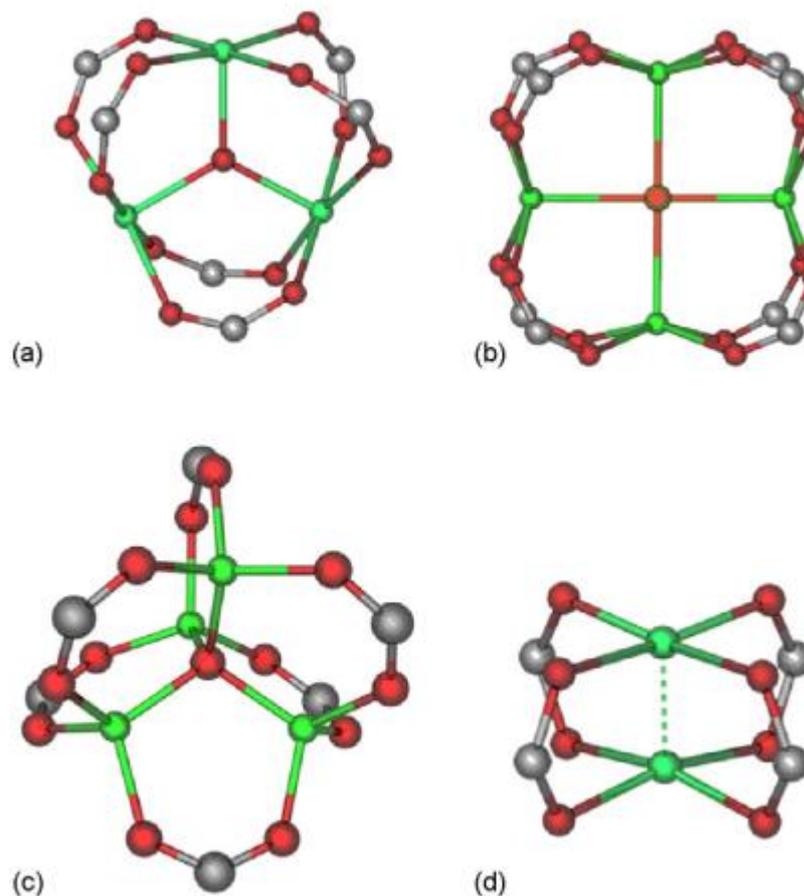


Figura 2 - Exemplos de SBU's. (a) trigonal planar, (b) quadrada planar, (c) tetraédrica, (d) tetragonal "roda-de-pás" [19].

Os poros das MOFs podem ser classificados de acordo com suas dimensões: microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 - 500 \text{ \AA}$) e macroporos (acima de 500 \AA) [16]. Ao fim do procedimento sintético da MOF os poros estão ocupados por moléculas de solventes e/ou contra-íons e devem ser liberadas para se tornarem ativos para sua aplicação – tal etapa é denominada ativação.

No procedimento de ativação há a possibilidade de colapso estrutural da MOF dado que, com o aumento das cavidades do material mediante a aquecimento, sua estrutura tende a colapsar [15]. Uma forma de conferir estabilidade à MOF é realizando sua síntese a partir de uma SBU pré-estabelecida. Isso favorece uma coordenação ordenada dos ligantes gerando uma MOF mais estável frente ao aquecimento e outros procedimentos de ativação [14].

Alguns procedimentos de síntese de MOFs são amplamente empregados como o uso de mistura de solventes imiscíveis, reação direta (método solvotérmico) ou métodos alternativos como rota eletroquímica, sonoquímicas, mecanoquímica e irradiação por

micro-ondas. Nos métodos alternativos, apesar do tempo de síntese estar na ordem de minutos, necessitam de reatores específicos e muitas vezes fornecem produtos de qualidade inferior aos obtidos por métodos convencionais [15], [23], [24], [25], [26], [27].

Algumas das aplicações de MOFs são armazenamento e adsorção de gases, separação de gases e vapores, catálise seletiva por tamanho, forma e quiralidade, produção de materiais luminescentes armazenamento e entrega de fármacos, dentre outros [15], [28], [29], [30].

Por se tratar de um gás de efeito estufa, o CO₂ tem chamado atenção da comunidade científica para desenvolver formas de reduzir sua quantidade na atmosfera e usá-lo como fonte de matérias-primas [22].

MOFs funcionalizadas têm capacidade de adsorvidade de CO₂ [32], [33], onde chegou-se à conclusão de que grupos funcionais fortemente polares e que se encontram expostos na superfície do sólido poroso apresentaram um aumento na adsorvidade de dióxido de carbono. Como exemplo desses grupos funcionais dessa natureza podem ser os grupos nitro ou amino [32].

MOFs com BDC funcionalizado com o grupo funcional nitro (ácido nitrotereftálico (NBDC), Figura 3) geraram resultados satisfatórios quanto à sua capacidade de adsorção de CO₂ [33], [34]. O resultado obtido pode ser decorrente da interação entre o momento dipolar do CO₂ e o grupo funcional nitro ou ainda por meio de ligações de hidrogênio envolvendo a ligação C-H do anel aromático localizada próximas ao NO₂ [32]; tal ligação de hidrogênio é possível devido à elevada acidez do grupo nitro, que induz um aumento na acidez das ligações C-H próximas a este grupo funcional [33], [34].

Para os MOFs cujos ligantes de suporte é o BDC funcionalizado com grupos amino (ácido aminotereftálico (ABDC, Figura 3), observou-se também a capacidade de adsorver o CO₂ devido à possibilidade de realizar ligações de hidrogênio com o CO₂ dado a presença dos hidrogênios do grupo funcional amino [33], [34].

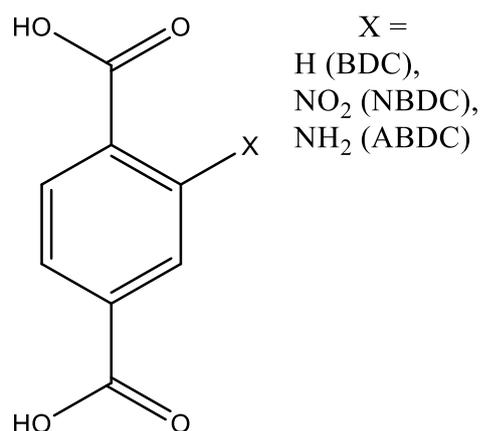


Figura 3 - Ligantes funcionalizados de BDC para a síntese das MOFs de interesse.

A adsorção de CO₂ pode ser do tipo química ou física. A primeira possui como característica as interações moleculares via ligações químicas com o adsorvente, enquanto no segundo tipo, a relação entre adsorbato e adsorvente se dá via interações intermoleculares [34]. Muitas variáveis estão envolvidas no processo de adsorção: temperatura, pressão, características do material, etc. [34]. A adsorção nas MOFs que usam NBDC ou ABDC são do tipo física [34].

1.3. Proposta de trabalho e justificativa

Foi estabelecido pela ONU que até 2030, 17 metas de objetivos de sustentabilidade devem ser atingidas com o intuito de erradicar a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima, além de garantir que as pessoas de todos os lugares do mundo possam desfrutar da paz e prosperidade [35].

O presente estudo tem como maior enfoque a meta de número 12, que diz respeito ao consumo e produção sustentável. Garrafas PET no pós-uso são resíduos e demandam tratamento com a finalidade de extrair o ácido tereftálico, provendo um novo destino que gere valor agregado. A pesquisa possui maior enfoque em sínteses de MOFs com o íon cobalto(II) por possuírem estabilidade térmica e química, o que é benéfico para etapas de ativação, evitando a degradação da rede, dada a formação de ligações fortes e estáveis de íons de Co(II) com uma diversidade de ligantes (como fenolatos, imidazolatos, aminas, policarboxilatos, fosfanatos e piridinas), logo, um grande número de possibilidades de MOFs podem ser sintetizadas [37], [38]. Para tanto, foram realizados estudos de extração de ácido tereftálico (BDC) de garrafas PET comerciais, para então usá-lo em sínteses de cobalto.

MOFs de cobalto apresentam ainda como particularidade *band gaps* pequenos se comparados a MOFs de TiO_2 e CuO_2 , os quais demandam de pouca energia para realizar a conversão de CO_2 . Outra particularidade é sua superfície de contato maior se comparada a MOFs estes os quais foram previamente utilizados com esse mesmo intuito [22].

Em adição, o BDC reciclado será funcionalizado com grupos nitro e amino que também serão usados em síntese de MOFs. Essas MOFs podem apresentar interesse na adsorção ou ativação de CO_2 . Isso será parte de desenvolvimentos futuros pelo grupo de pesquisa.

2. OBJETIVOS

- Extrair BDC de garrafas PET comerciais;
- Funcionalizar BDC reciclado com grupos amino e nitro;
- Sintetizar MOFs de íons Co(II) com os ácidos obtidos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e métodos

Todos os reagentes e ácidos minerais foram de pureza analítica PA e os solventes orgânicos foram de grau HPLC. As garrafas PET eram embalagens de água mineral adquiridas no mercado, lavadas com água e detergente e cortada em pequenos pedaços de cerca de 1 cm². O sal CoCl₂·nH₂O foi comprado da Merck[®] com pureza de 99% e massa molar 237,93 g/mol.

3.2. Obtenção do BDC de garrafas PET

Foi selecionado o método de hidrólise ácida uma vez que este é capaz de digerir o PET gerando o BDC [6]. Pelo método básico reportado na literatura [39], após a digestão do PET faz-se necessário a acidificação do meio para protonar o ânion tereftalato gerando o BDC. Logo, o método ácido demanda de menores quantidades de reagentes para realizar a extração do BDC de garrafas PET.

A Tabela 1 apresenta as condições dos ensaios iniciais para extrair o BDC do PET. Primeiramente optou-se pelo uso de HCl para a obtenção do BDC e mesmo variando concentração e temperatura não houve a formação de BDC. Em uma nova tentativa, efetuou-se a extração com HNO₃ como relatado na literatura [6] a 80 °C por 6 h, onde nesta obteve-se o sólido branco característico do BDC.

Tabela 1 - Ensaios efetuados para extração de BDC de PET, porém, sem a obtenção do BDC ou com longo tempo de reação.

Ácido	Concentração (mol L ⁻¹)	Volume (mL)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
HCl	1	300	60	24
HCl	12	300	80	72
HNO ₃	15	300	80	6

Com o intuito de otimizar o período de tempo de reação, foi efetuada nova metodologia. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 30 g de garrafas PET cortadas de modo a aumentar a superfície de contato com o meio reacional. Em seguida,

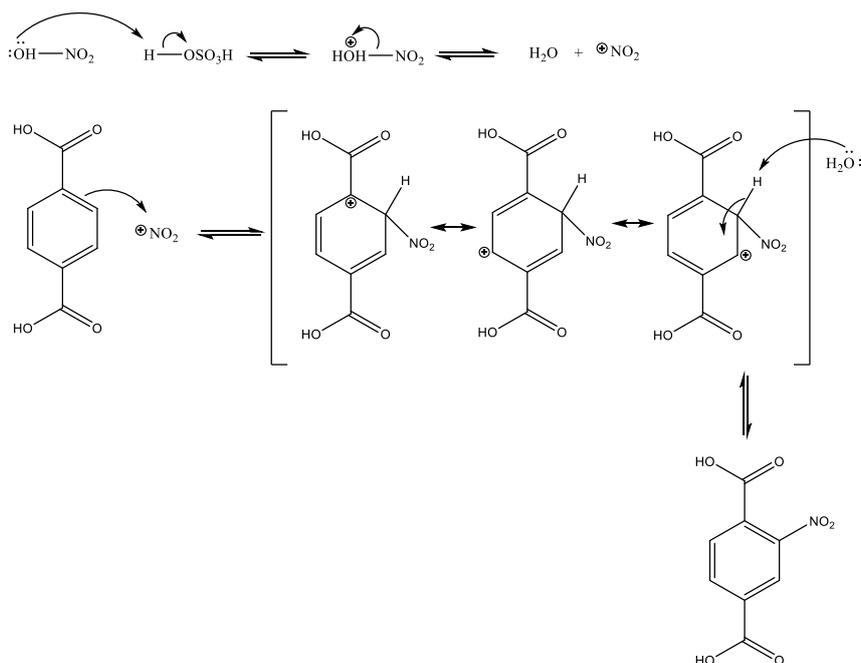
adicionou-se 300 mL de HNO₃ concentrado e o sistema foi colocado em refluxo a 150 °C dentro de uma capela. Em torno de 20 minutos de reação começou-se a verificar a formação de sólido branco e evolução de gás de coloração castanha. Após o consumo de todo o plástico PET, o sistema foi aberto com o intuito de eliminar a fase gasosa do meio, uma vez que se trata de um gás tóxico.

Ao obter somente o sólido branco livre de gás, foi realizado a filtração seguida da lavagem com água destilada para eliminar contaminantes e colocado para secar. O filtrado residual é composto de etilenoglicol e ácido nítrico. A reação deve ser realizada em capela, evitando o contato com o gás liberado que tem entre seus componentes óxidos de nitrogênio. Em seguida, foram feitas caracterizações por RMN de ¹H e de ¹³C e FT-IR. O sólido seco obtido foi o BDC. O rendimento foi de 92%. Comparando com os procedimentos reportados na literatura observa-se uma melhora significativa quanto ao tempo de reação com a produção de rendimentos similares além do menor consumo de reagentes.

3.3.Síntese do ácido 2-nitrotereftálico (NBDC)

Ensaio anteriores usando proporções de HNO₃:H₂SO₄ (v/v) 1:2 e 1:3 foram efetuados (ambos a 80 °C), porém, não foi possível a obtenção do NBDC em quantidades suficientes (rendimento inferior a 1%). Como forma de aumentar o rendimento e pureza uma nova tentativa foi efetuada via procedimento adaptado da literatura [40] como descrito a seguir.

O BDC (5 g) foi submetido a uma reação de nitração usando 100 mL de uma mistura de HNO₃ e H₂SO₄ concentrados na proporção 1:1 (v/v) em refluxo (130 °C) por 8 horas. Foi obtido como produto o ácido nitrotereftálico (NBDC), como ilustrado no Esquema 2. A mistura foi filtrada a temperatura ambiente e lavada com 500 mL de água quente. O sólido branco foi lavado com água quente e submetido à secagem em estufa. O rendimento obtido foi de 60%.



Esquema 2 – Mecanismo Substituição Eletrofílica Aromática para nitração do ácido tereftálico.

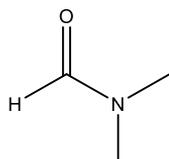
3.4. Síntese do ácido 2-aminotereftálico (ABDC)

Um balão de fundo redondo de duas bocas de 250 mL contendo SnCl_2 (56 mmol) e 100 mL de HCl concentrado foi equipado com um agitador mecânico, um condensador e um termômetro. A mistura foi aquecida a refluxo a 80°C com agitação até a solubilização do SnCl_2 e de NBDC (14 mmol) foi adicionado gradualmente. A mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente, resfriada em banho de gelo para precipitação do sólido, filtrada, lavada com água destilada e submetida à secagem a 60°C . O sólido foi reprecipitado em etanol, filtrado e seco a 60°C . Obteve-se rendimento de 55% (Figura 3). O mecanismo de redução do NBDC a ABDC usando SnCl_2 ainda não foi completamente elucidado e definido.

3.5. Síntese dos MOFs

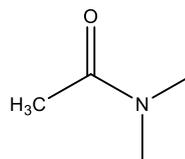
No presente projeto foi empregado método análogo ao solvotérmico, porém, com a diferença que a temperatura de síntese não foi superior à temperatura de ebulição dos solventes empregados (dimetilacetamida ou dimetilformamida; DMAc e DMF; Figura 4) os quais possuem temperatura de ebulição superiores à temperatura de cristalização dos metais de primeiro período da tabela periódica.

dimetilformamida



TE = 153 °C

dimetilacetamida



TE = 166 °C

Figura 4 - Solventes usados para a confecção dos MOFs.

10 mL de DMF ou DMAc e 2 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a um béquer e o sistema foi aquecido a 100 °C e agitado até completa solubilização do sal de cobalto.

Em um segundo béquer, 5 mL de DMF ou DMAc e 1 mmol de X-BDC (sendo X = H, NO_2 , NH_2) foram adicionados e o sistema foi levado a aquecimento mediante agitação até completa dissolução.

As soluções dos béqueres foram misturadas em um reator (Figura 5) e levado ao aquecimento constante em um forno a 90 °C por 72 horas.



Figura 5 - Reator empregado no uso das sínteses das MOFs. A) vista frontal. B) vista lateral.

Para a síntese dos MOFs de NBDC foi alterada a proporção metal:ligante, dado que na razão 2:1 não houve formação do MOF. Foi efetuado ensaio usando a razão

metal:ligante 1:1. Observou-se a formação do MOF de cobalto de NBDC tendo como solvente DMF e DMAc.

3.6. Instrumentação

As análises por FTIR foram realizadas usando o equipamento de modelo IR Affinity 1 da marca Shimadzu. Foi utilizado pastilha de KBr tanto nas amostras sólidas utilizando a proporção massa/massa de ligante/KBr (1/100).

As análises por RMN foram realizadas para os núcleos de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ usando o equipamento de 500 MHz de modelo 500/54 Premium Shielded da marca Agilent Technologies da CAQI-IQSC. Foi usado o DMSO- d_6 como solvente a 25 °C, em tubos de RMN 5 mm.

Os dados de difração de raios X de monocristal foram obtidos em um difratômetro XTA Lab Synergy-S Dualflex da Rigaku, equipado com um sistema de detecção HyPix-6000HE e pertencente ao Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural do Instituto de Física de São Carlos. O monocristal foi analisado usando radiação de $\text{Mo K}\alpha$ (0,71073 Å) e $\text{Cu K}\alpha$ (1,54184 Å) a 100 K. O software CrysAlisPro (CrysAlisPro; Agilent Technologies Ltd: Yantorn Oxfordshire, England, 2022) foi usado para a coleta e redução de dados e correção de absorção gaussiana. A estrutura foi resolvida pelo método de faseamento intrínseco empregando o SHELXT-2018/2, e refinada usando o método de mínimos quadrados com o SHELXL-2019, ambos no software Olex2. Os átomos não-hidrogenóides foram refinados anisotropicamente, enquanto os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente e localizados de acordo com a natureza química e a geometria dos átomos aos quais estão ligados. O programa Mercury foi utilizado para preparar as representações moleculares.

Para análise via MEV usou-se o microscópio da marca Japan Electron Optics modelo JSM 7200F. Para medidas, as amostras foram coladas em porta-amostra e aderidas eletricamente à superfície com tinta de prata e submetidas ao banho de ouro pelo sistema denominado “*Spitter Coat*”. As MOFs foram secas, perdendo sua cristalinidade, gerando um pó. As MOFs foram analisadas por MEV para avaliar as morfologias das superfícies das diferentes MOFs sintetizados. Foi utilizado o Python e suas bibliotecas: NumPy, Seaborn, Matplotlib e pandas para o tratamento estatístico dos dados obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

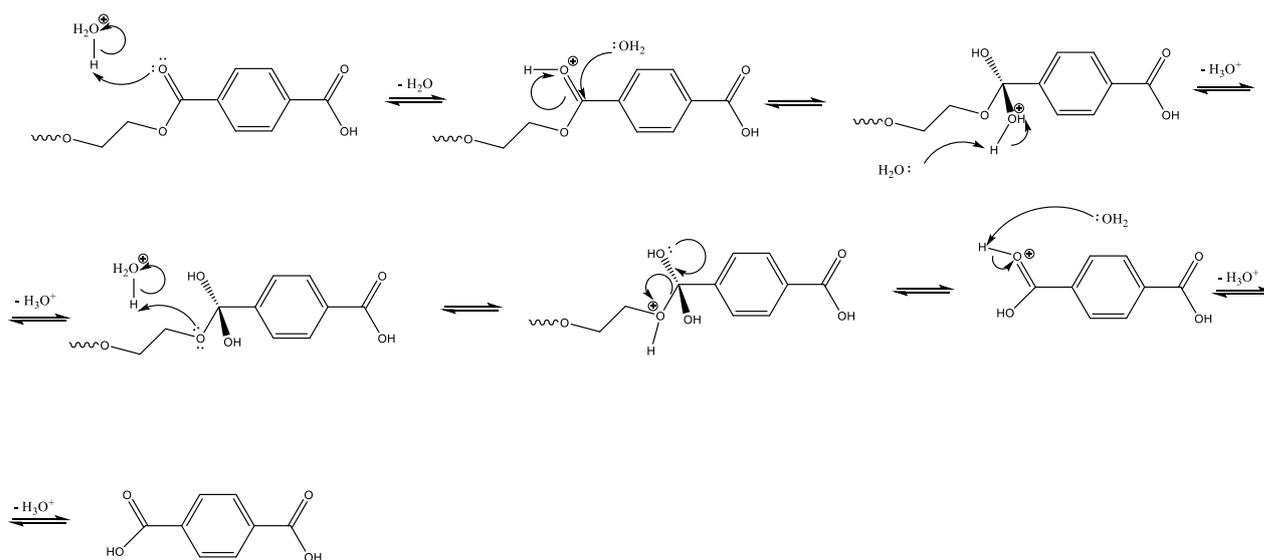
4.1. Proposta de mecanismo de degradação de PET e obtenção de BDC

Estudos feitos acerca da cinética de reação [41] permitiram observar a correlação positiva com o aumento de concentração de ácido, tempo de reação e temperatura com o grau de degradação do material do tipo PET.

Dada a estrutura molecular do polietileno glicol exibida no Esquema 1 junto das informações cinéticas supracitadas, foi possível realizar uma proposta de mecanismo de reação de degradação em meio ácido do PET. Tal proposta de mecanismo de reação encontra-se no Esquema 3.

A primeira etapa, sendo esta a determinante[5], consiste na protonação da carbonila, ativando-a, possibilitando um ataque nucleofílico de água na própria carbonila em seu orbital π^* . O ataque gerado na carbonila quebra a ligação dupla C=O com a formação de uma ligação simples C-OH $_2^+$, que é desprotonada pela água presente no meio.

Na etapa seguinte, o oxigênio ligado a dois átomos de carbono é protonado pelo meio ácido e, via reação de substituição nucleofílica acíclica, gera o etilenoglicol. Por fim, ocorre a desprotonação do oxigênio carbonílico com carga parcial positiva por meio de um ataque nucleofílico de uma molécula de água, gerando o BDC e regenerando o catalisador ácido.



Esquema 3 - Proposta de mecanismo de degradação de PET e obtenção de BDC.

4.2. Caracterização dos ligantes funcionalizados usando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Com o objetivo de caracterizar os grupos funcionais e estiramentos característicos de cada ligante sintetizado, foram realizadas medidas de FT-IR (Figura 6.)

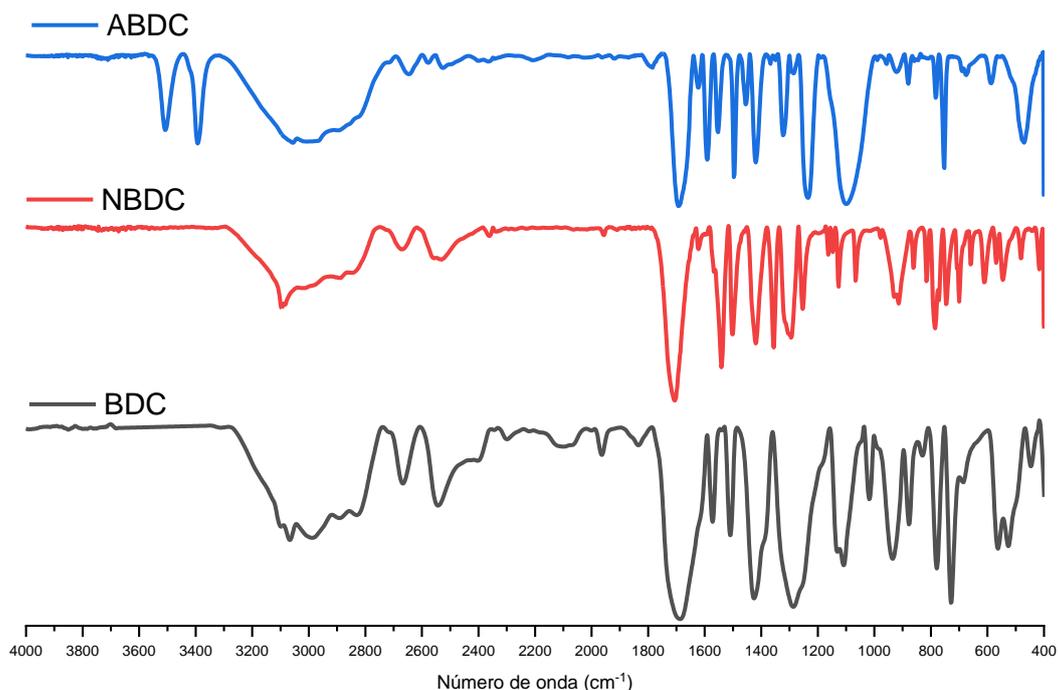


Figura 6 - Espectros de FT-IR de BDC, NBDC e ABDC em pastilha de KBr.

O alargamento das bandas na faixa de 3300 a 2700 cm^{-1} do espectro atribuído ao BDC são característicos de ligações O-H, dado que tais grupos funcionais tendem a interagir intermolecularmente via ligações de hidrogênio. Em conjunto com os estiramentos em 1681 e 1425 cm^{-1} , característicos de, respectivamente, ligação C=O e C-O, é possível elaborar sobre a presença do grupo funcional ácido carboxílico característico do BDC [41], [42].

No espectro do NBDC o alargamento dos sinais acima de 3000 a 2700 cm^{-1} é característica de grupos funcionais da hidroxila dos ácidos carboxílicos. Os sinais em 1541 e 1355 cm^{-1} (estiramento e deformação, respectivamente) são característicos de grupos funcionais nitro de natureza aromática [39], [41].

No espectro atribuído ao ABDC é possível identificar sinais em 3506 cm^{-1} referente ao grupo hidroxila do ácido carboxílico e em 3394 cm^{-1} característico de amins aromáticas bem como o estiramento em 1586 cm^{-1} [44]. O alargamento em altos números de onda do espectro pode ser atribuído ao fato da molécula possuir grupo funcional ácido carboxílico e suas interações intermoleculares entre si. O conjunto dessas observações permitiu constatar a formação do ABDC.

Os valores de estiramentos característicos de cada molécula exibidos na Figura 11 se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de estiramentos característicos do BDC e suas variantes funcionalizadas (NBDC e ABDC).

Composto	Número de onda (cm^{-1})		
BDC	3442 (v O-H)	1681 (v C=O)	1425 (δ C-O)
NBDC	3095 (v O-H)	1541 (δ N-O)	1355(v C-N)
ABDC	3506 (v O-H)	3388 (v N-H)	1586 (δ N-H)

v, estiramento; δ , deformação.

4.3. Caracterização por RMN de hidrogênio

As moléculas com seus hidrogênios categorizados para fins de atribuições nos espectros de RMN estão na Figura 7. Na Figura 8 encontram-se os espectros de RMN de hidrogênio expostos de modo comparativo para discussão dos deslocamentos químicos e multiplicidades dos sinais de hidrogênios aromáticos; entende-se que os grupos funcionais foram observados nas medidas por FT-IR. Os sinais devidamente atribuídos se encontram na Tabela 3.

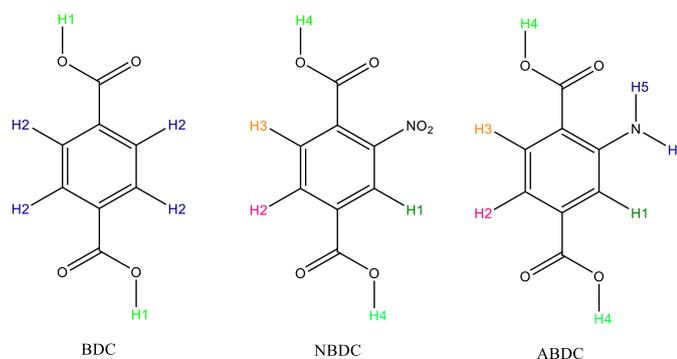


Figura 7 - Molécula de BDC, ABDC e NBDC, respectivamente, com seus hidrogênios classificados para fins de atribuição e discussão.

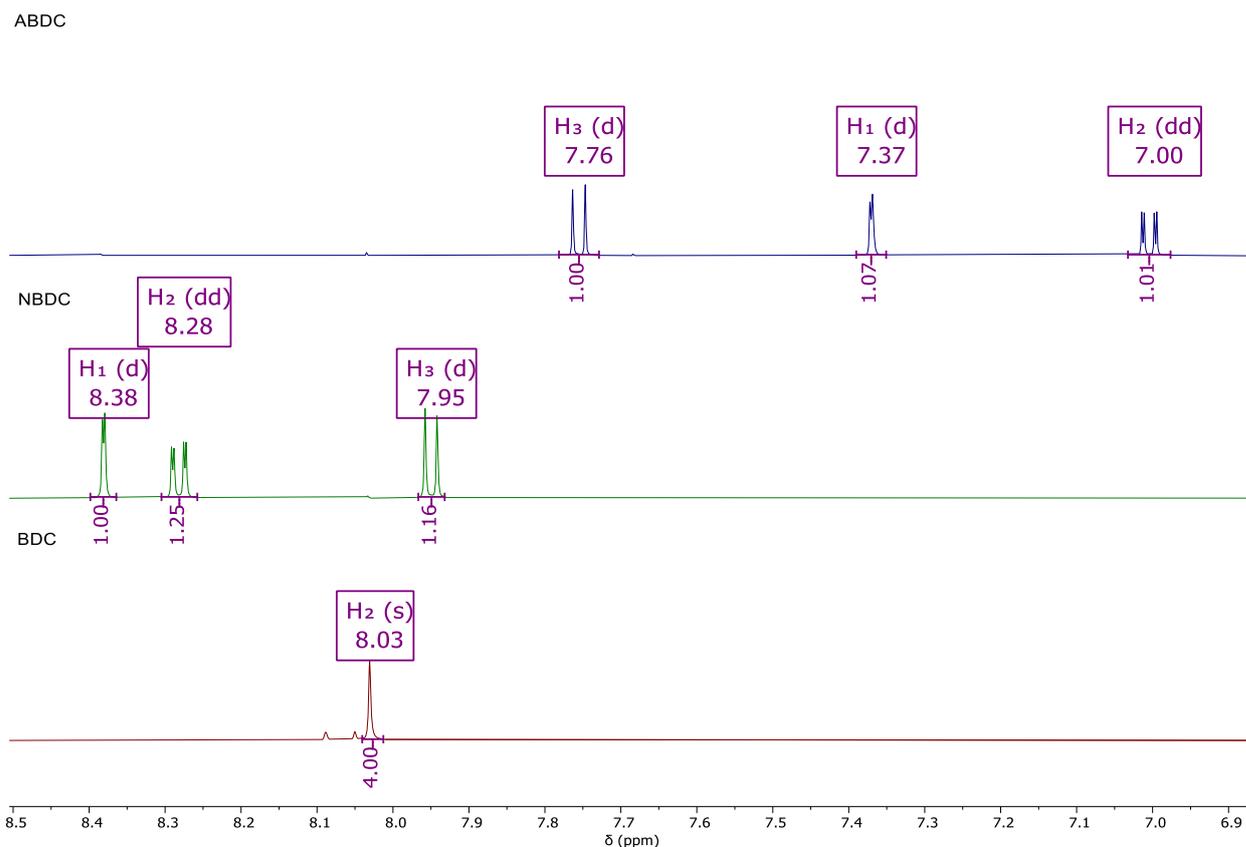


Figura 8 - Comparação dos produtos formados e o deslocamento dos sinais de hidrogênios aromáticos observados com a funcionalização do BDC. A aferição usou como solvente deuterado DMSO d_6 .

Tabela 3 - Resultados aferidos por RMN de hidrogênio usando como solvente DMSO d_6 para BDC, NBDC e ABDC.

Composto		Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade do sinal	Integral (u.a.)	Constante de acoplamento J (Hz)
BDC	H2	8,03	Singleto	4,00	-
NBDC	H1	8,38	Dubleto	1,00	1,58
	H2	8,28	Duplo dubleto	1,25	7,94 e 1,59
	H3	7,95	Dubleto	1,16	7,93
ABDC	H1	7,37	Dubleto	1,07	1,66
	H2	7,00	Duplo dubleto	1,01	8,29 e 1,68
	H3	7,76	Dubleto	1,00	8,31

O principal sinal observado no espectro para o BDC é um sinal intenso em 8,03 ppm cuja multiplicidade é um singleto, que pode ser referente aos hidrogênios do tipo H2. Isso se faz dado que todos os hidrogênios aromáticos possuem o mesmo ambiente químico, uma vez que a molécula possui dois planos de simetria perpendiculares entre si e um centro de inversão centrado no anel aromático.

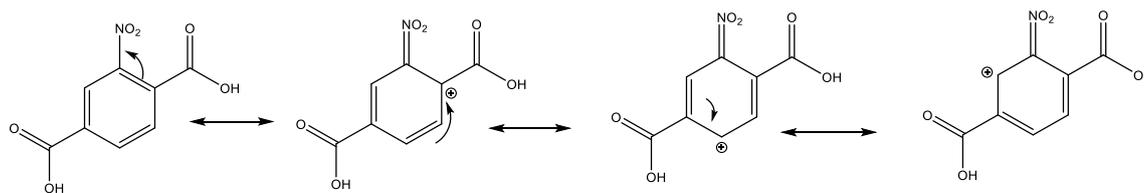
Quando analisado o espectro do NBDC são obtidos três sinais: um dubleto em 8,38 ppm, um duplo dubleto centrado em 8,28 ppm e um dubleto centrado em 7,95 ppm. Devido à produção de regiões deficientes em densidade eletrônica em relação ao grupo nitro, como exposto no Esquema 4, tem-se que os átomos H1 e H2 sejam mais desblindados se comparado aos valores de deslocamento químico do BDC.

O dubleto em 8,38 ppm é o mais desblindado e referente ao átomo H1 dado que devido a ressonância e efeito indutivo do grupo nitro, sua região é mais deficiente em densidade eletrônica.

A multiplicidade do sinal de H1 ser um dubleto vem do baixo acoplamento com o H2, evidenciado pelo baixo valor da constante de acoplamento J (1,6 Hz) coincidente com a constante de acoplamento J do tipo H2 (1,6 Hz).

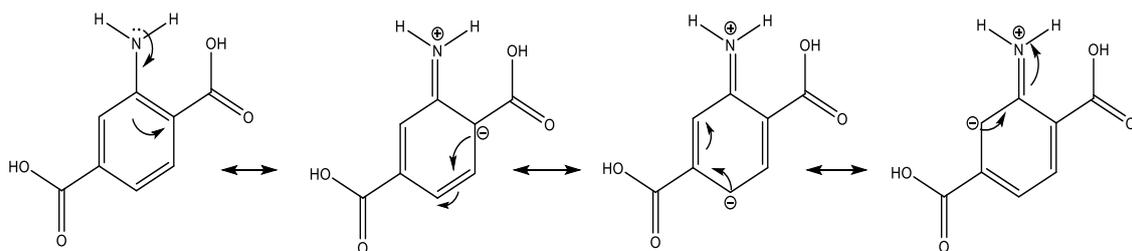
Quando analisado o duplo dubleto, tem-se que seu sinal em 8,28 ppm é referente ao tipo H2, dado que se encontra para-posicionado em relação ao grupo nitro. Isso provoca desblindagem por efeitos de ressonância e efeito indutivo como ilustrado no Esquema 4. A multiplicidade de seu sinal advém do acoplamento com H1 junto do acoplamento com H3.

O átomo H3 do NBDC possui constante de acoplamento J de 7,93 Hz. A outra constante de acoplamento J do hidrogênio H2 do NBDC é de 7,94 Hz, permitindo inferir que o duplo dubleto é devido ao átomo do tipo H2 conseguir acoplar com ambos hidrogênios aromáticos da molécula.



Esquema 4 - Grupo funcional nitro (NO₂) exercendo efeito desativante sobre um anel aromático por efeitos de ressonância e efeito indutivo.

Os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênios aromáticos para o ABDC são de menores valores de deslocamento químico decorrente do grupo amino ser fortemente ativante de anéis aromáticos por ressonância como exposto no Esquema 5, desse modo; o anel como um todo fica com maior densidade eletrônica nas posições 2, 4 e 6 em relação ao grupo amino, se tornando mais blindado em relação ao BDC e NBDC.



Esquema 5 - Ativação do anel aromático pela presença de grupamento amina e suas respectivas estruturas de ressonância.

O ABDC apresenta um duplete em 7,76 ppm, referente ao átomo H3 que acopla com H2. O átomo H1 gera um duplete devido ao seu acoplamento com H2 evidenciado pela constante de acoplamento J de mesma magnitude. O átomo H2 por sua vez acopla somente com H3 gerando o duplete visualizado em 7,00 ppm.

4.4. Caracterização por RMN de ^{13}C

A Figura 9 apresenta as estruturas das moléculas de interesse com as devidas identificações. Os espectros aferidos usando como solvente DMSO- d_6 estão representados comparativamente na Figura 10 e a Tabela 4 apresenta os dados de deslocamentos químicos obtidos para o BDC, NBDC e ABDC.

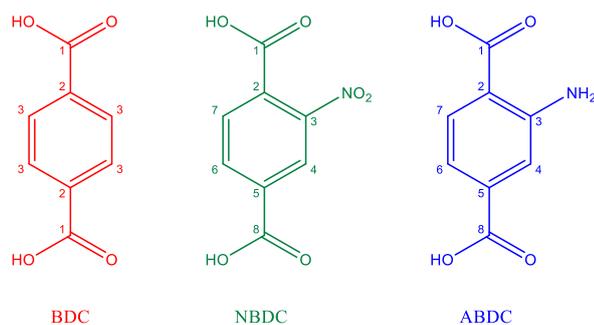


Figura 9 – Ilustração das moléculas de BDC, NBDC e ABDC, respectivamente, com seus carbonos enumerados para fins de atribuição e discussão.

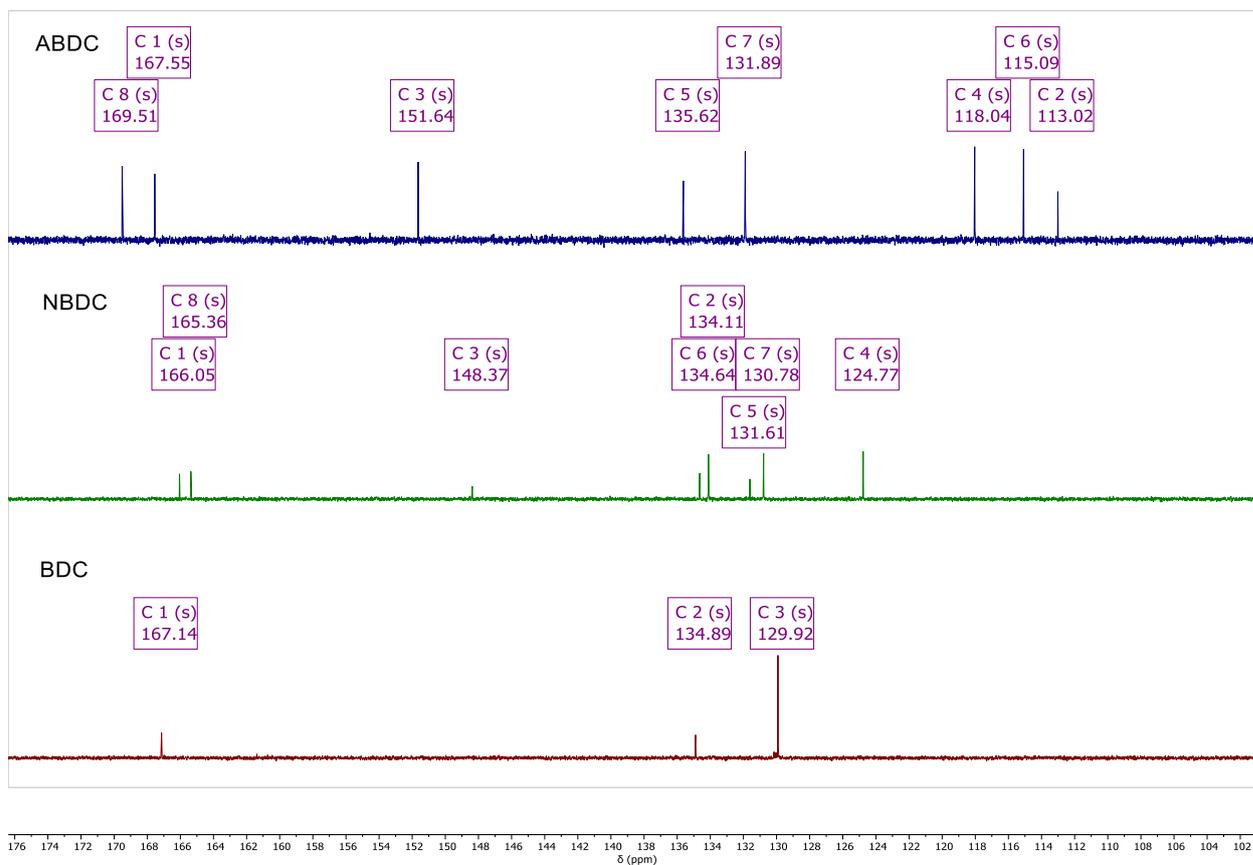


Figura 10 - Comparação dos produtos formados e o deslocamento dos sinais de carbono-13 observados com a funcionalização do BDC. A aferição usou como solvente DMSO d_6 .

Tabela 4 - Resultado das aferições por RMN de ^{13}C usando $\text{DMSO } d_6$ como solvente para as moléculas de BDC, NBDC e ABDC.

Composto		Deslocamento químico (ppm)
BDC	C1	167,14
	C2	134,89
	C3	129,92
NBDC	C1	166,05
	C2	134,11
	C3	148,37
	C4	124,77
	C5	131,61
	C6	134,64
	C7	130,78
	C8	165,36
ABDC	C1	167,55
	C2	113,02
	C3	151,64
	C4	118,04
	C5	135,62
	C6	115,09
	C7	131,89
	C8	169,51

Para o BDC, como era esperado, observou-se apenas três sinais em: 167,14, 134,89 e 129,92 ppm. O sinal em 167,14 ppm foi atribuído ao C1 devido à sua ligação com dois átomos de oxigênios constituintes do grupo funcional ácido carboxílico. Em 134,89 ppm e 129,92 ppm foi atribuído aos C2 e C3, respectivamente, considerando suas posições em relação ao grupo ácido carboxílico reduzindo o efeito indutivo, sendo este menos intenso no C3 que no C2.

Por conta da presença dos grupos funcionais ácido carboxílico na molécula de NBDC, os carbonos C1 e C8 são os mais desblindados uma vez que estão ligados dois átomos de oxigênio, permitindo atribuir deslocamentos químicos de, respectivamente, 166,05 e 165,36 ppm para C1 e C8. A disparidade entre seus valores pode ser decorrente da maior proximidade do C1 em relação ao grupo nitro que é um grupo fortemente desativante do anel por efeito indutivo e de ressonância; C8 encontra-se *meta* posicionado em relação ao grupo nitro não sofrendo o impacto gerado pelo grupo nitro aromático.

Seguindo a análise do espectro de ^{13}C -RMN para o NBDC em ordem decrescente de deslocamento químico, C3 é o segundo carbono mais desblindado (148,37 pm) devido à sua conectividade direta ao nitrogênio do grupo nitro que, como supracitado, é um forte

retirador de densidade eletrônica, realizando a desblindagem do C3 bem como do anel aromático nas posições onde estão localizados os carbonos C2, C4 e C6.

Para a atribuição dos carbonos aromáticos foi empregado a técnica de *Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy* (HSQC). Por meio dela e junto das atribuições realizadas via ^1H -RMN é possível atribuir aos átomos C4, C6 e C7, respectivamente, os seguintes valores de deslocamento químico: 124,77 ppm, 134,64 ppm e 130,78 ppm. A Figura 11 retrata o experimento de HSQC feito para a molécula de NBDC.

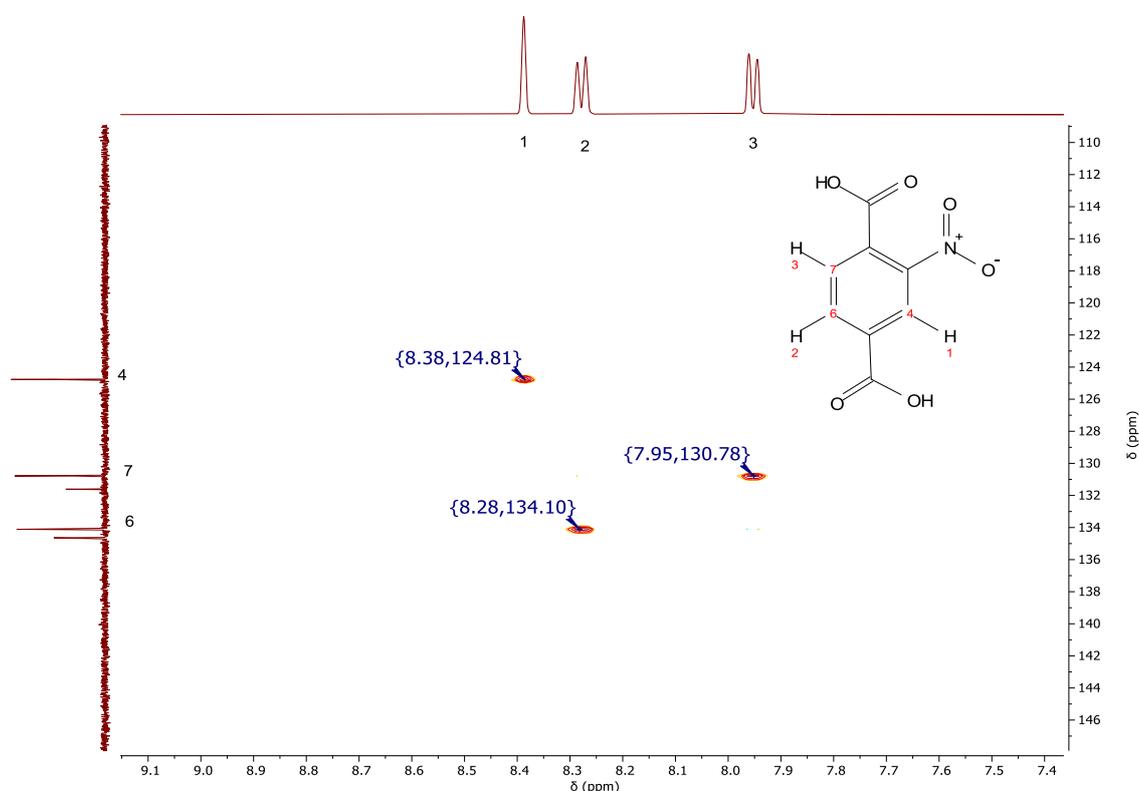


Figura 11 - Espectro bidimensional de NBDC obtido via experimento de HSQC de ^{13}C e ^1H usando como solvente $\text{DMSO } d_6$.

Os átomos C2 e C5 do NBDC foram atribuídos aos valores de deslocamento químico de, respectivamente, 134,11 e 131,61 ppm; a atribuição foi baseada na posição relativa ao grupo nitro, o C2 se encontra *orto* posicionado em relação ao grupo nitro enquanto o C5 se encontra *meta* posicionado

Analisando o ABDC, novamente, em ordem decrescente de deslocamento químico, assim como no NBDC, os carbonos pertencentes aos grupos funcionais do ácido carboxílico são mais desblindados. No entanto, ao contrário do que ocorre no NBDC, o

átomo C8 é mais desblindado que C1, dado que C1 se encontra ligado a um carbono *orto* posicionado ao grupo funcional amino aromático, C2, (função orgânica esta que enriquece o anel aromático como supracitado, aumentando a blindagem nas posições 2, 4 e 6 do ABDC) ao passo que o C8 encontra-se ligado ao átomo C5, *meta* posicionado em relação ao mesmo grupo funcional.

Em seguida, tem-se o sinal referente ao C3 que se encontra ligado ao átomo de nitrogênio do grupamento amino que provê uma diferença de eletronegatividade entre o carbono e o nitrogênio fazendo com que C3 seja mais desblindado que C2, C4, C5, C6 e C7.

O átomo C5 se encontra ligado ao carbono pertencente à função orgânica ácido carboxílico sofrendo desblindagem por efeito indutivo e ressonância além de se encontram *meta* posicionado ao grupamento amino; sendo então mais desblindado que C2, C4, C6 e C7.

O átomo C7 por sua vez também se encontra *meta* posicionado ao grupamento amino; sendo pouco blindado pelo efeito proveniente do NH₂, e então mais desblindado que C2, C4 e C6.

Com o intuito de confirmar as atribuições feitas aos átomos de hidrogênio e carbono aromáticos do ABDC, foi efetuado um experimento de HSQC de carbono e hidrogênio usando como solvente DMSO-d⁶.

Átomos de carbonos que não se encontram ligados a átomos de hidrogênio não possuem correlação nesse experimento o qual gera um espectro bidimensional relacionando deslocamentos químicos de carbono com deslocamentos químicos de hidrogênio, permitindo inferir como se dá a conectividade de carbonos e hidrogênios. Assim, são visíveis nessa técnica somente os carbonos C4, C6 e C7 e os hidrogênios H1, H2 e H3.

A Figura 12 expõe o espectro bidimensional obtido via HSQC e nela pode-se confirmar que os carbonos C4, C6 e C7 possuem, respectivamente, os valores de deslocamento químico em 118,04, 115,09 e 131,89 ppm e que, estes átomos de carbono estão ligados a, respectivamente, aos átomos H1, H2, e H3, confirmando que a atribuição feita, usando separadamente espectros de RMN de hidrogênio e carbono-13, estão corretas.

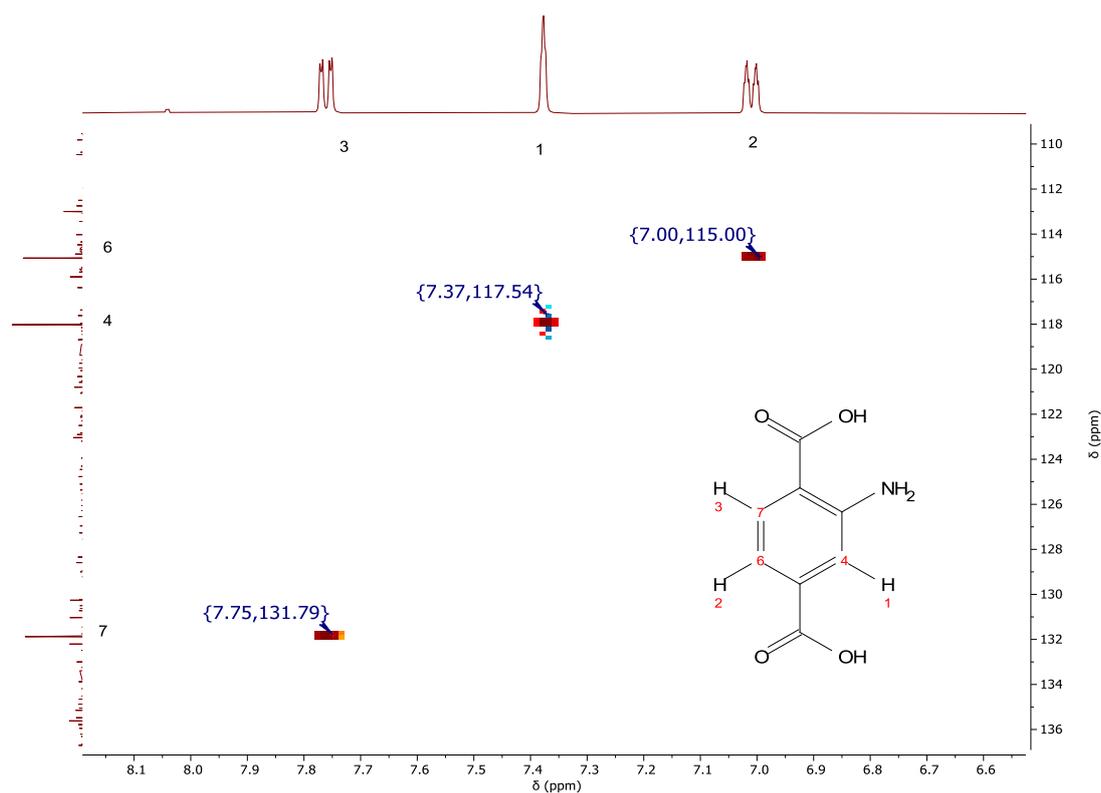


Figura 12 - Espectro bidimensional de ABDC obtido via experimento de HSQC de ^{13}C e ^1H usando como solvente $\text{DMSO } d_6$.

4.5. Cristais de MOFs caracterizados por difração de Raios X de monocristal

4.5.1. Aspectos intramoleculares dos monocristais de MOFs

Obtiveram-se monocristais de MOFs de cobalto(II) (MOF-BDC-DMF, MOF-BDC-DMAc, MOF-NBDC-DMF e MOF-NBDC-DMAc) alternando o solvente empregado entre DMF e DMAc, os quais foram resolvidos por Difração de Raios X de monocristal Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural (LaMuCrEs) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP), em colaboração com o Prof. Javier Alcides Ellena e o Dr. Pedro Henrique de Oliveira Santiago. As abreviações dos diferentes compostos se encontram expostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Abreviatura das MOFs resultados a partir dos respectivos ligantes de suporte e solvente.

Ligante de suporte	Solvente	Abreviação	Código CSD
BDC	DMF	MOF-BDC-DMF	VAKREG
BDC	DMAc	MOF-BDC-DMAc	Inédito
NBDC	DMF	MOF-NBDC-DMF	Inédito
NBDC	DMAc	MOF-NBDC-DMAc	CIFGUV

As estruturas cristalinas de diferentes MOFs podem sofrer alteração com solvente, temperatura e/ou tempo de reação.

Quando empregado DMF, ocorre uma degradação do mesmo gerando ácido fórmico e dimetilamina. O ácido fórmico gerado *in situ* atua como modulador da reação coordenando-se temporariamente à unidade de repetição, controlando a taxa de crescimento cristalino [45]. A dimetilamina, também gerada *in situ*, desempenha a função de deprotonar as funções orgânicas de ácido carboxílico presente no BDC, NBDC e ABDC, possibilitando a coordenação dos mesmos ao cobalto(II) [44].

Quando empregado DMAc, o mesmo atua também como base deprotonando os ácidos carboxílicos dos ligantes de suporte empregados, favorecendo a coordenação com o centro metálico e o crescimento da estrutura cristalina [45].

Dada essa disparidade no comportamento dos dois tipos de solventes empregados, é de interesse observar como ocorre o impacto nos poros, empacotamentos e sistema cristalinos nas MOFs sintetizadas.

O resumo do refinamento efetuado para as quatro estruturas encontra-se exposto na Tabela 6.

Tabela 6 – Resumo de refinamento para todos as MOFs elucidados por Difração de Raios X de monocristal.

	VAKREG [38]	MOF-BDC- DMAc	MOF-NBDC- DMF	CIFGUV [47]
Fórmula Mínima	C ₄₈ H ₆₀ Co ₃ O ₂₀ N ₆	C ₄₀ H ₄₈ Co ₃ O ₄ N ₁₆	C ₈ H ₉ CoO ₆ N _{1,5}	C ₈ H _{7,5} CoO _{8,25} N
Peso molecular	Não reportado	1017,61	281,10	308,58
Temperatura (K)	293	99,99(13)	100(2)	173(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Trigonal	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>Pn</i>	<i>P</i> $\bar{3}$	<i>Imma</i>
a (Å)	33,225(4)	15,4551(4)	16,00871(13)	17,9930(6)
b (Å)	9,851(1)	9,7493(2)	16,00871(13)	7,2497(3)
c (Å)	17,7341(19)	15,5236(5)	7,63143(7)	11,5979(4)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	99,335(2)	108,528(3)	90	90
γ (°)	90	90	120	90
Volume (Å ³)	5727,493	2217,80(11)	1693,75(3)	1512,87(10)
Z	4	2	6	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,412	1,524	1,654	1,355
μ (mm ⁻¹)	Não reportado	1,183	12,118	1,162
F(000)	Não reportado	1050,0	855,0	622
Dimensões do cristal (mm ³)	Não reportado	0,131 x 0,106 x 0,022	0,149 x 0,108 x 0,102	0,45 x 0,40 x 0,25
Radiação	Não reportado	Mo K α ($\lambda=0,71073$)	Cu K α ($\lambda=1,54184$)	Mo K α ($\lambda=0,71073$)
Faixa de 2 θ para coleção de dados (°)	Não reportado	5,012 a 68,12	11,054 a 140,076	3,31 a 28,92
Intervalo de índices	Não reportado	-22 \leq h \leq 24, -14 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 22	-19 \leq h \leq 19, -18 \leq k \leq 17, -9 \leq l \leq 9	-23 \leq h \leq 22, -9 \leq k \leq 5, -14 \leq l \leq 14
Reflexões coletadas	Não reportado	37574	11935	2250
Reflexões independentes	Não reportado	13818 [R _{int} = 0,0518 e R _{sigma} = 0,0584]	2145 [R _{int} = 0,0735 e R _{sigma} = 0,0425]	782 [R _{int} = 0,082 e R _{sigma} = não reportado]
Dados/restrições/parâmetros	Não reportado	13818/2/575	2145/0/166	992/0/78

	VAKREG [38]	MOF-BDC- DMAc	MOF-NBDC- DMF	CIFGUV [47]
F^2	Não reportado	1,034	1,057	1,059
Índice R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,095,$ $wR_2 = 0,095$	$R_1 = 0,0718,$ $wR_2 = 0,1923$	$R_1 = 0,0331,$ $wR_2 = 0,0865$	$R_1 = 0,0411,$ $wR_2 = 0,1288$
Índice R final [todos os dados]	Não reportado	$R_1 = 0,0875,$ $wR_2 = 0,2042$	$R_1 = 0,0335,$ $wR_2 = 0,0867$	$R_1 = 0,0489,$ $wR_2 = 0,1343$
Maior diferença <i>peak/hole</i> (e \AA^{-3})	Não reportado	1,79/-0,78	0,31/-0,56	1,067/-0,689
Parâmetro de Flack	Não reportado	0,050(12)	-	Não reportado

Comparando os sistemas cristalinos é possível observar que VAKREG e a MOF-BDC-DMAc possuem mesmo sistema (monoclínico), que é o mais assimétrico de todos os obtidos. MOF-NBDC-DMF por sua vez apresenta menor simetria que a CIFGUV, uma vez que o primeiro é do tipo trigonal e o segundo ortorrômbico.

Quando analisado os modos de coordenação que se podem dar entre os ligantes BDC e derivados, tem-se as possibilidades exibidas na Figura 13.

X = H, NO₂, NH₂

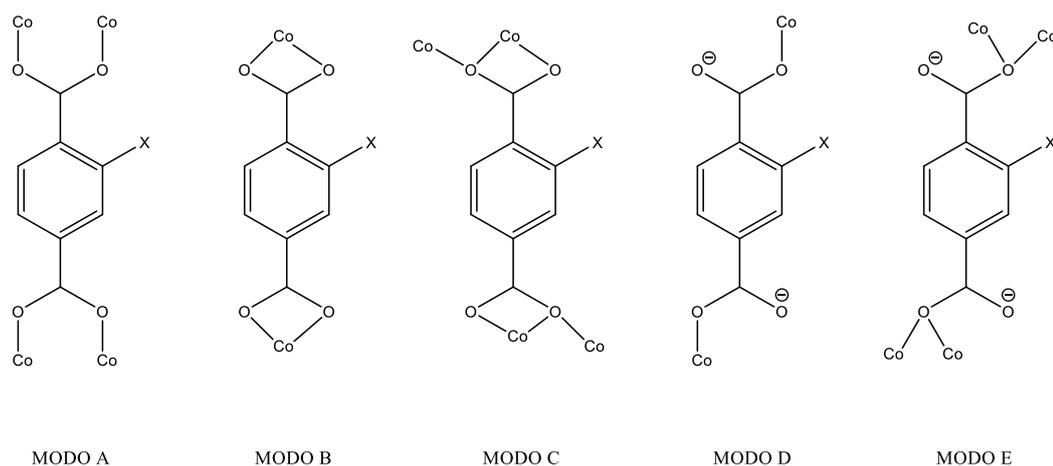


Figura 13 - Modos de coordenação de íons cobalto(II) em estruturas de MOFs usando o ligante BDC e suas variantes funcionalizadas (ABDC e NBDC). Adaptado de [39].

Para a VAKREG, a unidade de repetição encontra-se representada na Figura 14. Nela é possível constatar alguns dos modos de coordenação dos centros metálicos de Co.

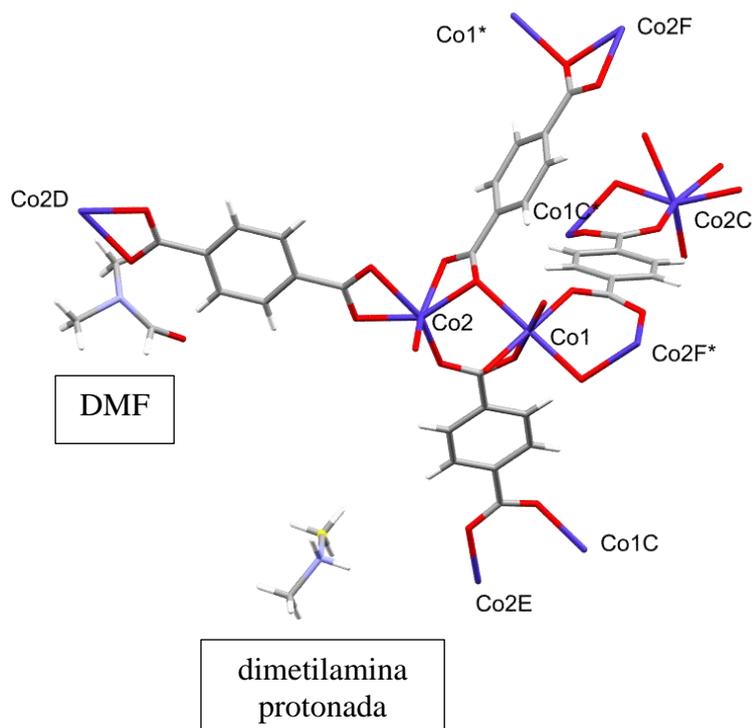


Figura 14 - Unidade de repetição do VAKREG com viés de visualização de sua esfera de coordenação [38].

A unidade de repetição da VAKREG possui três tipos de átomos de cobalto, denominados de Co1, Co2 e Co2F*, possuem números de coordenação iguais a 6, sendo todos de geometria octaédrica.

O Co1 se encontra ligado a quatro oxigênios de quatro grupos carboxilatos no modo A e dois oxigênios em ponte de dois grupos carboxilatos coordenados de modo C, com os comprimentos das ligações Co-O de 2,036(5) a 2,196(5) Å.

Ambos os centros metálicos Co2 e Co2F*, terminais, possuem em sua esfera de coordenação dois oxigênios de um único grupo carboxilato no modo C, dois átomos de oxigênio de dois carboxilatos atuantes como ponte ligados de modo A ao centro metálico e dois átomos de oxigênio de um carboxilato quelato no modo B. As distâncias de ligação envolvendo os átomos Co2 e Co2F* com os átomos de oxigênio são de 1,982(5) a 2,314(6) Å.

Quando aferidas as distâncias de ligações da esfera de coordenação do Co1, observa-se que as ligações equatoriais possuem todas distâncias na mesma ordem de grandeza (2,0 Å). No entanto, as distâncias das ligações axiais possuem valores em torno de 2,2 Å, possibilitando supor que há uma distorção de Jahn-Teller em sua esfera de coordenação. Devido essa distorção, pode-se realizar a formulação das hipóteses de que

o número de oxidação do centro metálico é +2 (possuindo um elétron desemparelhado, considerando *spin* baixo, em seu orbital e_g^* , provocando o fenômeno termodinâmico observado) ou ainda isso se deve às diferenças dos modos de coordenação dos ligantes.

Para o Co_2F^* observa-se distâncias de ligações de mesma ordem de grandeza (2,0 Å). No caso do Co_2 , observa-se distorções angulares em sua esfera de coordenação que, em conjunto com as de distância de ligação na faixa de 0,3 Å, corrobora com a conclusão que a geometria não é a de um octaedro regular.

Pode-se constatar ainda na Figura 15 a presença de uma molécula de DMF descoordenada e um molécula de dimetilamina protonada proveniente da hidrólise do DMF ao longo da reação, além deste ser o agente que desprotona o BDC gerando seu ânion BDC^{2-} .

Quando analisado se o MOF se trata do tipo catiônico, neutro ou aniônico para fins de observar como se dará sua interação com moléculas exógenas à sua estrutura, verifica-se que se trata do tipo aniônico e de carga total líquida -1, dada a amina protonada presente em sua estrutura.

Para a MOF-BDC-DMAc obteve-se a unidade de repetição representada na Figura 15 com a omissão de uma molécula de DMAc não-coordenada. A omissão da molécula de DMAc não-coordenada foi feita com viés de facilitar a visualização espacial e modos de coordenação dos átomos de Co; no Apêndice 1 é possível visualizar a unidade de repetição com a molécula de DMAc não-coordenada.

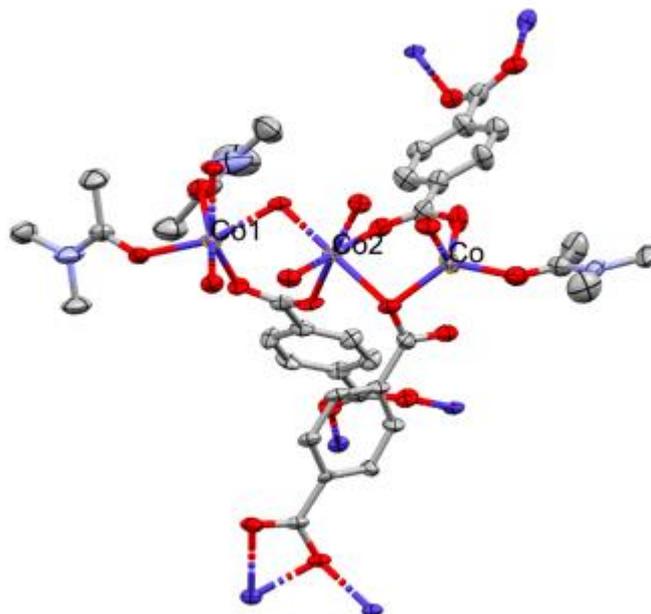


Figura 15 - Unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc com finalidade de visualizar de sua esfera de coordenação; foram suprimidos os átomos de hidrogênio e a molécula não-coordenada de DMAc.

Os átomos de cobalto foram denominados de Co1, Co2 e Co e possuem, respectivamente, os números de coordenação 6, 6 e 4; adotando, respectivamente, geometria octaédrica, octaédrica e tetraédrica.

Co1 encontra-se ligado a duas moléculas de DMAc por seus oxigênios (O46 e O47), a duas moléculas de BDC de modo A (O3 e O15) e ligada em ponte com dois oxigênios proveniente de uma molécula de BDC de modo C (O23 e O24). O átomo de Co encontra-se coordenado a uma molécula de DMAc pelo seu átomo de oxigênio (O42) e a três moléculas de BDC sendo duas pelo modo A (O35 e O38) e uma pelo modo E (O27).

Co2 por sua vez encontra-se ligado a quatro moléculas de BDC de modo A (referente aos oxigênios O11, O14, O36 e O39), uma de modo C (O24) e uma de modo E (O27).

Comparando VAKREG e MOF-Co-BDC-DMAc fica evidente a diversidade dos possíveis modos de coordenação e número de coordenação do cobalto(II) com DMF é observado somente átomos de cobalto de geometria octaédrica e em DMAc além de geometria octaédrica é possível observar átomos de cobalto de geometria tetraédrica.

É possível constatar se a MOF-BDC-DMAc se trata de um MOF catiônico, aniônico ou neutro pelo modo como se dá sua rede cristalina e coordenação com seus

respectivos ligantes. DMAc se trata de um ligante neutro e cada ligante BDC possui carga -2 devido ao fato de ser bidentado por dois grupos carboxilato.

Computando a soma da carga dos ligantes coordenados na unidade de repetição (-6, dada a presença de três moléculas de BDC) e as 6 cargas positivas provenientes dos três centros metálicos de Co(II), observa-se que a MOF-BDC-DMAc é do tipo neutro, uma vez que a sua unidade de repetição é formada por três tereftalatos, quatro DMAc e não há a presença de contra-íon, possibilitando inferir que não houve processo de oxirredução nos centros metálicos, possuindo estes número de oxidação +2 e configuração eletrônica d^7 .

Medidas de ângulos e comprimentos de ligações para cada cobalto e suas respectivas ligações encontram-se expostos, respectivamente, nas Tabela 7. A Figura 16 expõe as denominações para cada átomo coordenado ao centro metálico para fins de análise e aferição de ângulos e distâncias de ligações.

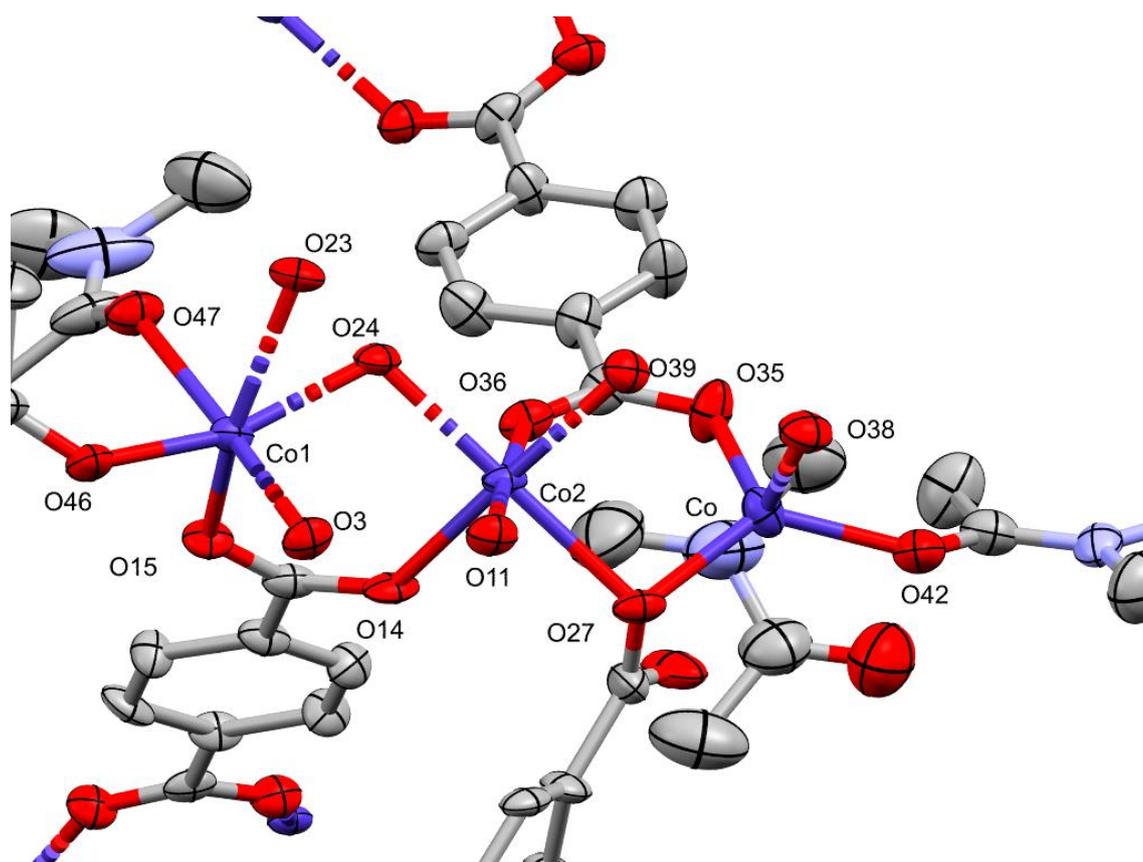


Figura 16 - Estrutura da unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc com os átomos da esfera de coordenação dos átomos de cobalto rotulados; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.

Tabela 7 - Distâncias e ângulos de ligações na esfera de coordenação dos átomos de cobalto que compõe a unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc.

Ligação	Distância de ligação (Å)	Ligações	Ângulo de ligação (°)
Co1-O3	2,049(6)	O3-Co1-O46	85,6(3)
Co1-O15	2,020(5)	O15-Co1-47	84,5(3)
Co1-O23	2,266(6)	O23-Co-O24	60,7(3)
Co1-O24	2,102(7)	O24-Co1-O47	86,3(2)
Co1-O46	2,002(7)	O46-Co1-O15	100,5(3)
Co1-O47	2,218(6)	O47-Co1-O46	87,8(3)
Co2-O11	2,008(7)	O11-Co2-O39	86,0(3)
Co2-O14	2,027(6)	O14-Co2-O24	90,3(2)
Co2-O24	2,101(6)	O24-Co2-O39	91,6(2)
Co2-O27	2,215(6)	O27-Co2-O39	88,3(2)
Co2-O36	2,086(7)	O36-Co2-O27	91,6(2)
Co2-O39	2,066(6)	O39-Co2-O36	91,4(3)
Co-O27	2,014(7)	O27-Co-O35	113,3(3)
Co-O35	1,948(7)	O35-Co-O38	112,3(3)
Co-O38	1,982(7)	O38-Co-O42	94,8(4)
Co-O42	1,960(7)	O42-Co-O27	130,4(3)

Quando analisado ângulos de ligação de cada cobalto presente na estrutura da unidade de repetição, é possível observar distorções na sua geometria.

Para o Co1, observa-se distorções angulares no eixo de ligação O23-Co1-O15 enquanto para os outros eixos observa-se regularidade e pouca disparidade de 90° para os ligantes *cis* posicionados (uma amplitude em módulo de 2,2°), valor esperado para um octaedro regular. As distorções podem, também, serem observadas quanto às distâncias de ligação, que possuem uma amplitude em módulo de 0,246 Å. Quando analisadas as distâncias, observa-se que todos os ligantes *trans* posicionados possuem distâncias de ligações diferentes. Logo, a geometria do Co1 difere significativamente de um octaedro regular.

Analisando o Co2 da MOF-BDC-DMAc, observa-se regularidade quanto aos ângulos de ligação, possuindo uma baixa amplitude em módulo de seus valores (5,6°). Porém, quando analisadas as distâncias de ligação é possível observar um alongamento no eixo que possui as ligações O24-Co2-O27 ao passo que as outras ligações possuem

comprimentos muito similares, isto é, com baixa amplitude em módulo (0,078 Å). Assim como no caso anterior, pode-se realizar a formulação das hipóteses de que o número de oxidação do centro metálico é +2 (possuindo um elétron desemparelhado, considerando *spin* baixo, em seu orbital e_g^* , provocando o fenômeno termodinâmico observado) ou ainda isso se deve às diferenças dos modos de coordenação dos ligantes.

Fez-se análises dos ângulos da esfera de coordenação do átomo de cobalto rotulado Co da MOF-BDC-DMAc, e fazendo uso parâmetro de τ_4' desenvolvido [48] o qual mensura o quão próximo da geometria tetraédrica ou quadrada planar se encontra uma estrutura tetra-coordenada. Quanto mais próximo de 1 seu valor, mais similar a um tetraedro e quanto mais próximo de 0, mais similar a uma estrutura quadrada planar. A equação que descreve o cálculo matemático para determinação de τ_4' se encontra representada na Equação 5, onde θ é o ângulo do tetraedro regular (109,5°) e α e β são os ângulos da cela unitária.

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \alpha} \approx -0,00399\alpha - 0,01019\beta + 2,55 \quad \text{Equação 5.}$$

Obeve-se um valor de τ_4' de 1,085 para o Co da MOF-BDC-DMAc, logo, é muito próxima de um tetraedro regular, quanto aos seus ângulos. Analisando as distâncias observa-se uma baixa disparidade entre elas (uma amplitude em módulo de 0,066 Å), confirmando a regularidade observada no parâmetro τ_4' .

Observando os tipos de interações intra- e intermoleculares presentes na unidade de repetição é possível observar a ocorrência de ligações de hidrogênio expostas na Figura 17.

É evidenciado com a observação das interações intramoleculares, o modo com que o DMAc já descoordenado. O DMAc realiza uma ligação de hidrogênio com o DMAc coordenado ao Co, além de ligações de hidrogênio intermoleculares efetuadas com outras unidades de repetição por meio do O1 e O38 (atuando como aceptores de interações de hidrogênio).

Sabendo-se das interações fracas que mantém o DMAc descoordenado na estrutura, pode-se avaliar o melhor método de ativação da MOF (sem evitar o colapso estrutural), de modo a aumentar o poro nela presente.

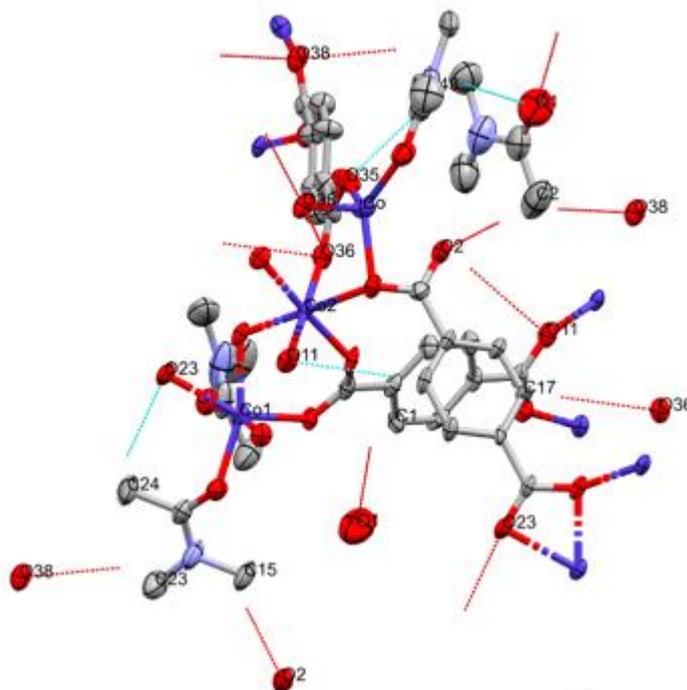


Figura 17 - Interações intermoleculares na unidade de repetição da MOF-BDC-DMAc. Com finalidade de esclarecimento da imagem os hidrogênios foram suprimidos, sendo evidenciado somente os átomos de carbono que se encontram ligados aos hidrogênios participantes das ligações de hidrogênio; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.

As MOFs MOF-NBDC-DMF e CIFGUV tiveram também suas estruturas cristalinas elucidadas. Para a MOF-NBDC-DMF, obteve-se uma estrutura cristalina inédita, porém, observa-se na esfera de coordenação do cobalto a presença de uma molécula formiato coordenada, provendo informações que a reação não fora concluída. Assim, necessita-se de mais tempo para obter a MOF, sendo então um intermediário da reação. A Figura 18 expõe como se encontra a unidade de repetição da MOF-NBDC-DMF.

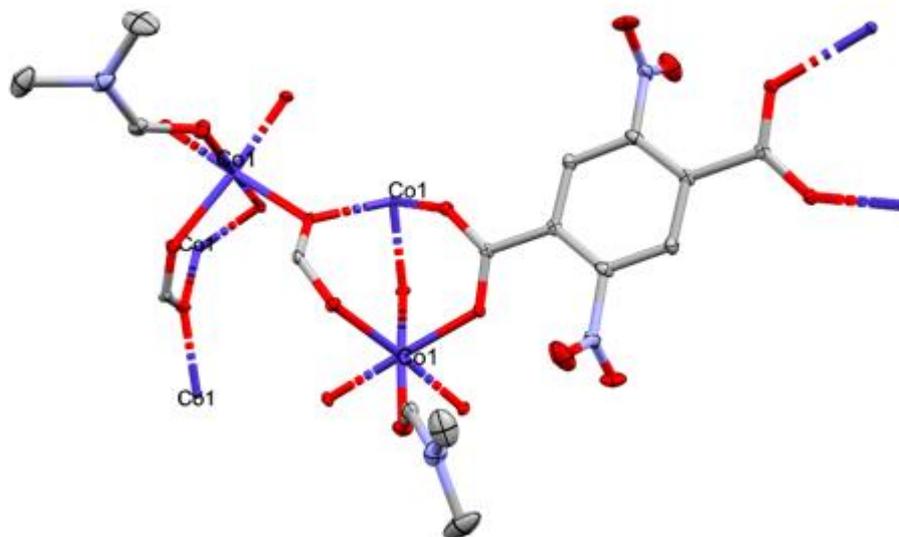


Figura 18 - Unidade de repetição da MOF-NBDC-DMF obtido com a finalidade de se observar sua esfera de coordenação; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.

Apesar de o BDC ser mononitrado como observado nas análises de RMN e FT-IR, é possível observar que na estrutura cristalina do MOF-NBDC-DMF elucidada encontra-se representada uma molécula de NBDC possuindo dois grupos funcionais nitro, o que ocorre devido à desordem ao longo da rede cristalina da MOF. Neste caso, trata-se de uma desordem dinâmica, onde o grupo nitro está orientado espacialmente.

Apesar de possuir fórmula molecular com dois átomos de cobalto na MOF-NBDC-DMF, somente um tipo de cobalto é observado na rede cristalina, denominado Co1. O átomo metálico possui número de coordenação igual a 6 numa geometria octaédrica.

A esfera de coordenação do Co1 na MOF-NBDC-DMF é composta por dois ligantes NBDC coordenado de modo A, 3 ligantes formiato realizando ponte com outros três átomos de Co1 e uma molécula de DMF coordenada pelo átomo de oxigênio.

Somando-se as cargas negativas provenientes dos ligantes dos dois centros metálicos que compõe a unidade de repetição (-6) e devido à ausência de contra-íons, pode-se inferir quanto a uma possível oxidação dos átomos de cobalto que inicialmente era +2 indo a +3 com configuração eletrônica d^6 , gerando a MOF neutro elucidado.

Analisando as distâncias de ligação na esfera de coordenação do Co1, como representada na Figura 19 verifica-se um alto grau de regularidade quanto às distâncias de ligação dada a baixa amplitude entre as distâncias aferidas que possui um valor de

0,064 Å em módulo, evidenciando ainda mais o número de oxidação proposto do centro metálico.

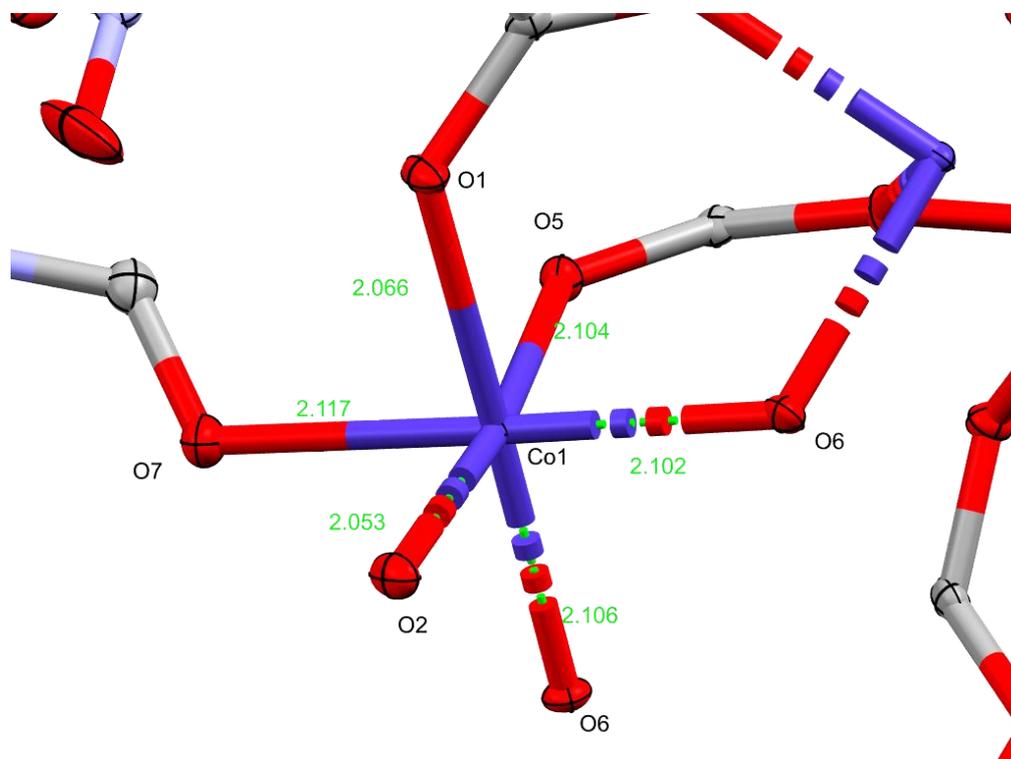


Figura 19 - Esfera de coordenação do átomo Co1 na MOF-NBDC-DMF e as distâncias de ligação aferidas entre seus respectivos ligantes; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.

Quando analisado os ângulos de ligação do Co1 da MOF-NBDC-DMF se observa regularidade entre os ângulos de ligação, como observado na Figura 20, sendo todos próximos de 90° . A amplitude em módulo entre os ângulos da esfera de coordenação é de $9,15^\circ$ em módulo, constatando-se que a geometria do centro metálico é bem próxima de um octaedro regular.

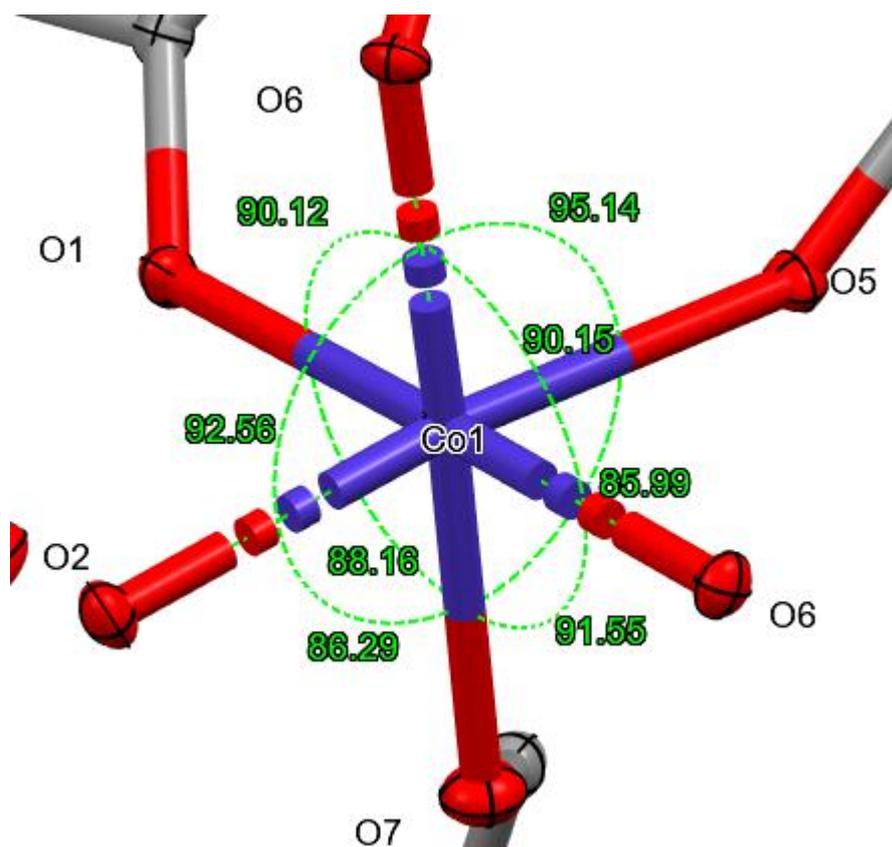


Figura 20 - Ângulos da esfera de coordenação do Co1 da MOF-NBDC-DMF.

A estrutura da CIFGUV foi elucidada por Difração em Raios X de monocristal, sendo reportada por [47] A Figura 21 expõe a unidade de repetição da CIFGUV em questão.

Como é possível observar, na CIFGUV, há somente um tipo de átomo de cobalto. Os demais indicados são devido ao fato de se tratar de uma rede polimérica, ocorrendo repetição ao longo de sua estrutura, similar ao observado na MOF-NBDC-DMF. Na estrutura indicada na Figura 21, moléculas de água interagem com grupamentos nitro são geradas por simetria e não interagem com grau covalente.

Outra similaridade com essa MOF em questão para com a MOF-Co-NBDC-DMF é a desordem presente no anel aromático, que indica a presença de quatro grupos funcionais nitro enquanto há somente um.

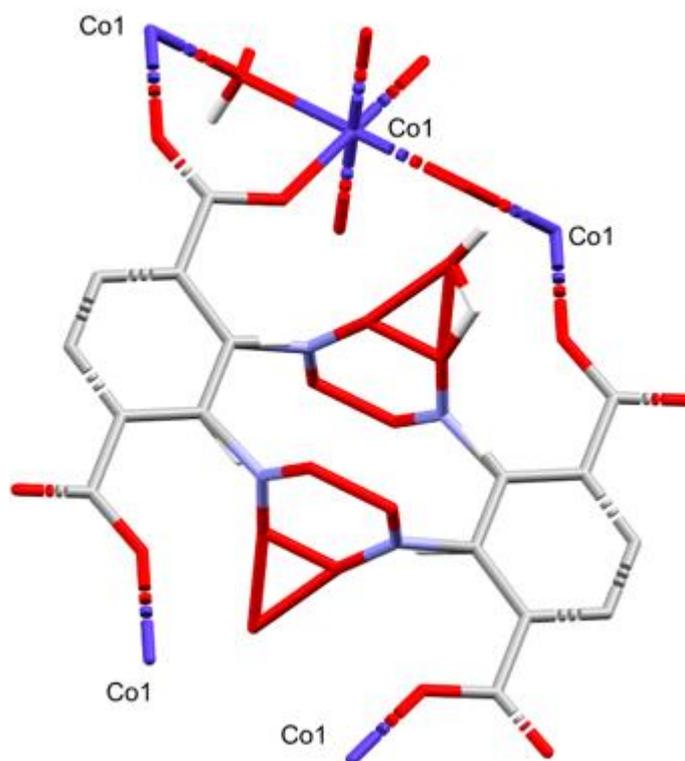


Figura 21 - Unidade de repetição do CIFGUV para fins de observação de sua esfera de coordenação e geometria dos centros metálicos. Para fins de lucidez, foi suprimida a molécula de água não-coordenada.

Na Figura 21 é possível observar a presença de interação entre molécula de água para com o grupo nitro de dois NBDC. Isso se deve ao modo como se dá a ocupação da rede cristalina, análogo a como ocorre na MOF-NBDC-DMF, onde a disposição espacial do ligante NBDC se alterna entre as duas formas expostas. As interações com moléculas de água com o grupo nitro se devem à desordem do sistema cristalino e seu plano de simetria.

Analisando a esfera de coordenação, é possível verificar que o cobalto se encontra ligado de modo A aos quatro NBDC e a duas moléculas de H₂O (também proveniente da água presente no sal hidratado).

Dado os ligantes neutros H₂O, aos dois ligantes NBDC para cada centro metálico (com cada carboxilato com carga -1) e ao número de oxidação +2 de cada cobalto provido do sal usado, reforçado pela ausência de contra-íon, observa-se uma MOF neutro para a CIFGUV.

Aferindo as distâncias de ligação presentes na esfera de coordenação do cobalto como indicado na Figura 22, verifica-se um possível efeito Jahn-Teller uma vez que as ligações com os ligantes NBDC apresentam exatamente os mesmos valores (2,029 Å) e

as ligações com os ligantes OH apresentam um alongamento, ambas medindo 2,211 Å ou ainda tal disparidade seja devido à diferença dos ligantes e como estes se encontram coordenados aos centros metálicos na esfera de coordenação.

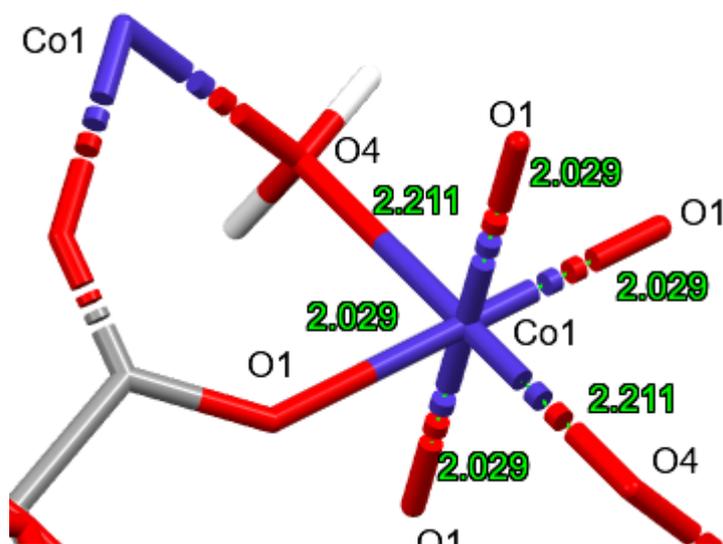


Figura 22 - Distância de ligação do cobalto para com seus ligantes presentes na esfera de coordenação na CIFGUV.

Analisando os ângulos de ligação da esfera de coordenação do cobalto na CIFGUV expressos na Figura 23, é possível observar regularidade e consistência com ângulos de um octaedro regular.

No entanto, devido à distorção observada nos comprimentos de ligação, tem-se que a geometria do centro metálico nesse caso é a de um octaedro distorcido em um de seus eixos, sendo um deles (o que contém a ligação em ponte com o ligante OH) alongado. A amplitude em módulo dos ângulos aferidos foi de 8,66°.

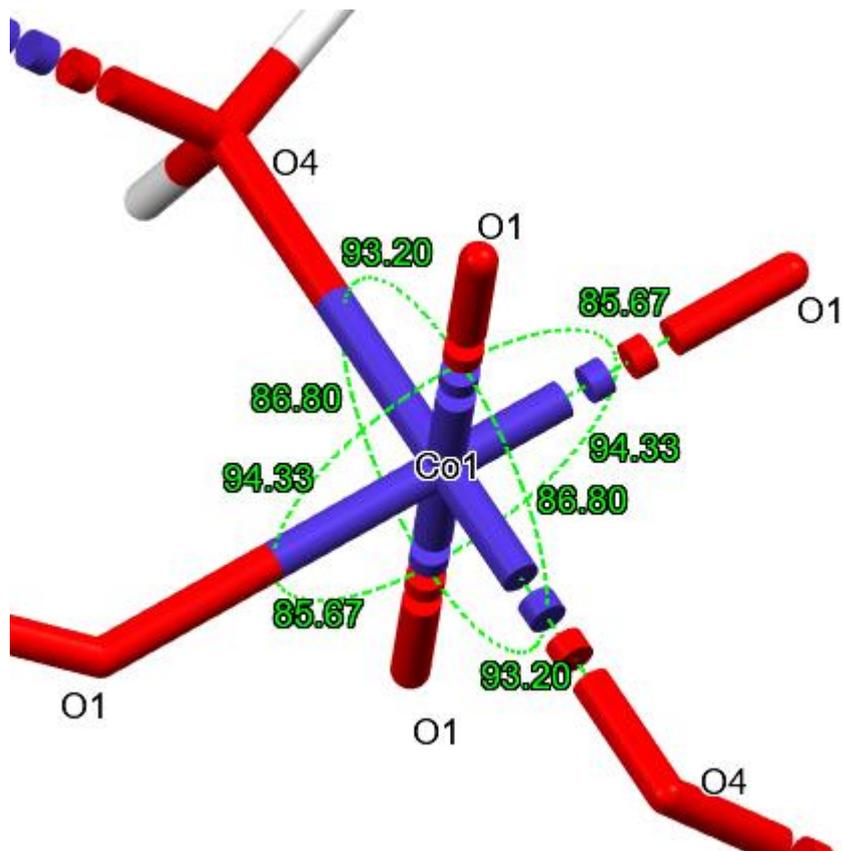


Figura 23 - Ângulos de ligação na esfera de coordenação do Co1 presente na CIFGUV.

4.5.2. Análise e comparação da dimensão dos poros

Por meio do software Mercury[®] pode-se aferir as dimensões dos poros de cada MOF de estrutura elucidada. A Figura 24 expõe como se dá a rede cristalina da VAKREG. Nela é possível observar como estão dispostos seus poros, possuindo diâmetro máximo de 2,05 Å cada, permitindo categorizá-lo como microporo.

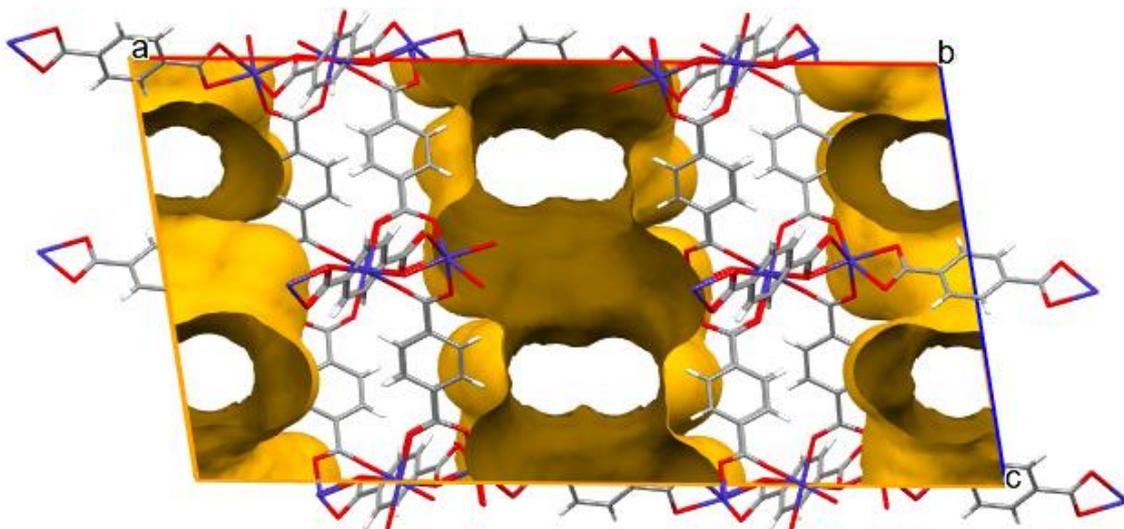


Figura 24 - Rede cristalina da MOF VAKREG. As espécies não-coordenadas foram suprimidas para viés de visualização dos poros.

A Figura 25 expõe o formato dos poros da MOF-BDC-DMAc. Pode-se observar a irregularidade na disposição dos poros tendo esses formatos esféricos (diferente da VAKREG, cujos poros possuem formato cilíndrico), possuindo diâmetro máximo de 2,19 Å cada, permitindo categorizá-lo como microporo.

Se comparado aos poros da VAKREG pode-se inferir que os poros da MOF-BDC-DMAc encontram-se menos acessíveis dado seu formato e maior impedimento devido ao modo de disposição dos ligantes na MOF-BDC-DMAc.

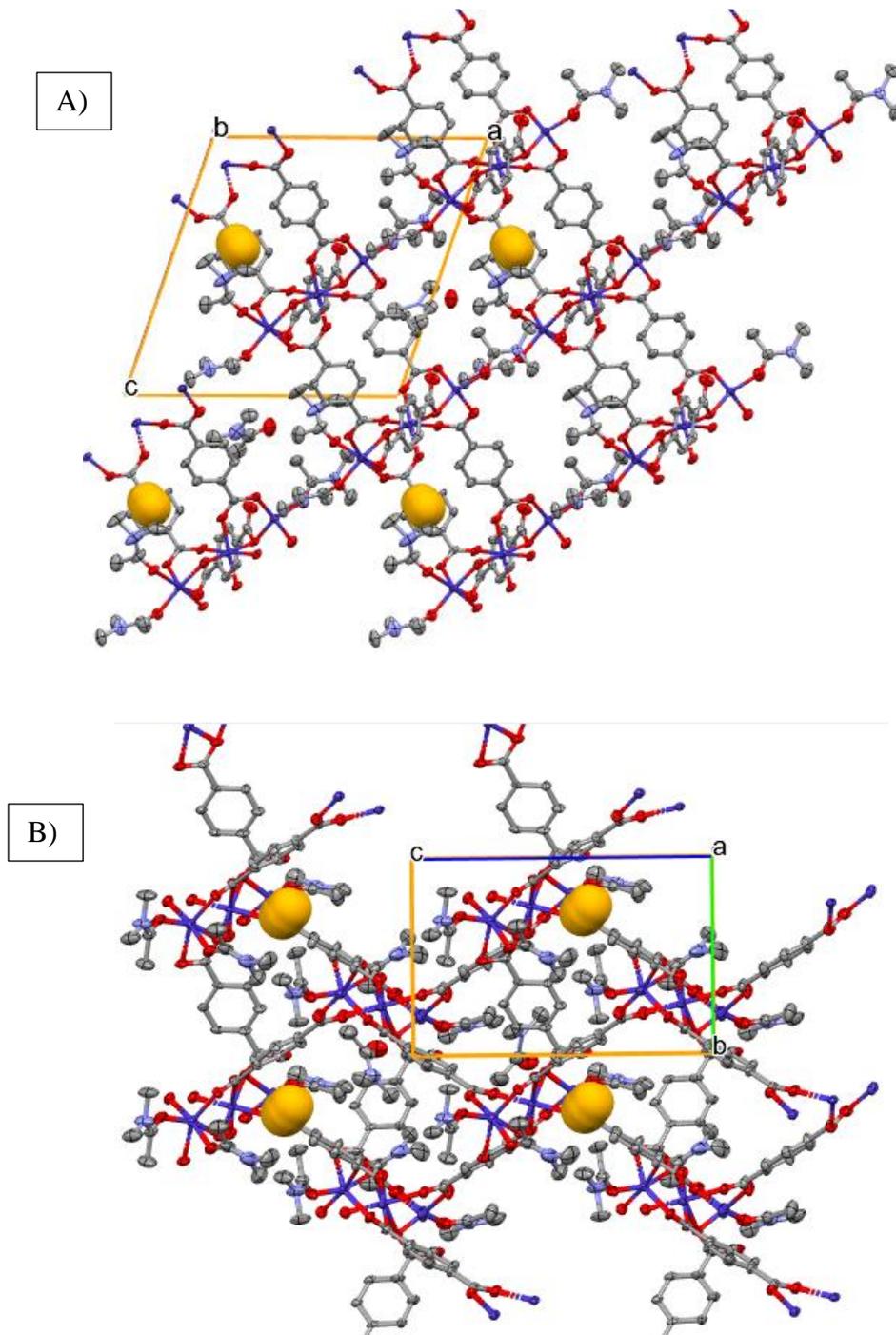


Figura 25 - Rede cristalina da MOF-BDC-DMAc com as moléculas não-coordenadas e átomos de hidrogênio suprimidos para viés de clareza. A) vista frontal. B) vista lateral. As regiões amarelas representam os poros da MOF em questão.

Os poros e a rede cristalina da MOF-NBDC-DMF encontra-se exposta na Figura 26, sendo possível constatar os formatos esféricos dos poros de dois modos de visualização - A) frontal e B) lateral. Os diâmetros aferidos para os poros possuíram valor

máximo de 2,61 Å (superior aos VAKREG e MOF-Co-BDC-DMAc abordados anteriormente), permitindo categorizá-lo como microporo..

Fazendo um contraponto com a MOF-BDC-DMAc, é possível observar a maior acessibilidade aos poros da MOF-NBDC-DMF, se comparada à rede cristalina da MOF-BDC-DMAc.

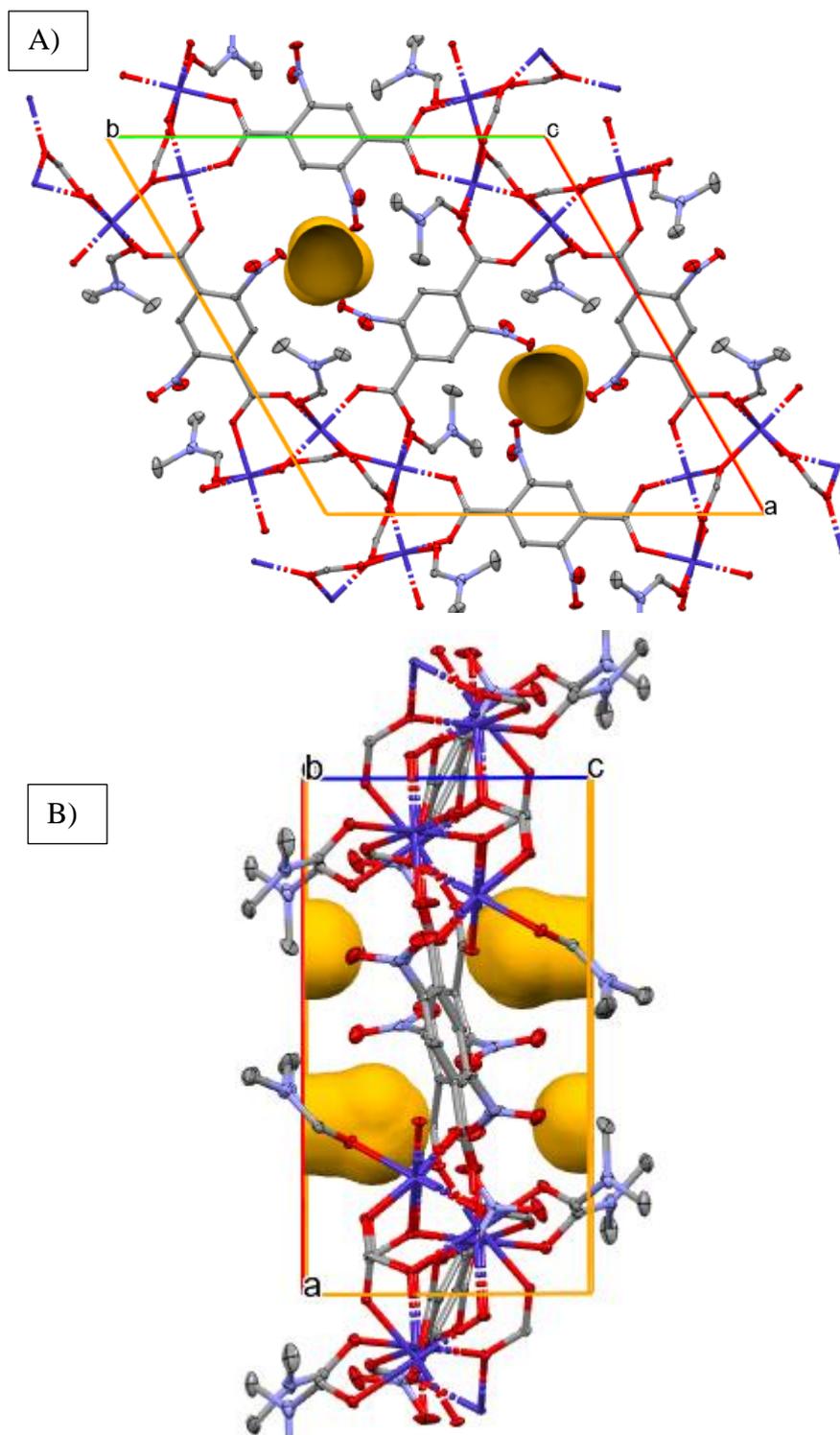


Figura 26 - Vista frontal (A) e lateral (B) da MOF-NBDC-DMF. As regiões destacadas em amarelo se tratam da disposição espacial dos poros. Para fins de visualização, os átomos de hidrogênio foram suprimidos.

A Figura 27 expõe como se dá a rede cristalina da CIFGUV e a distribuição de seus poros. Pode-se observar um formato anômalo se comparado aos poros até então observado, uma vez que não é esférico ou cilíndrico, mas possui acessibilidade superficial

e, por meio de recursos computacionais, pode-se aferir o diâmetro máximo de seus poros sendo este de 3,73 Å, permitindo categorizá-la como microporo.

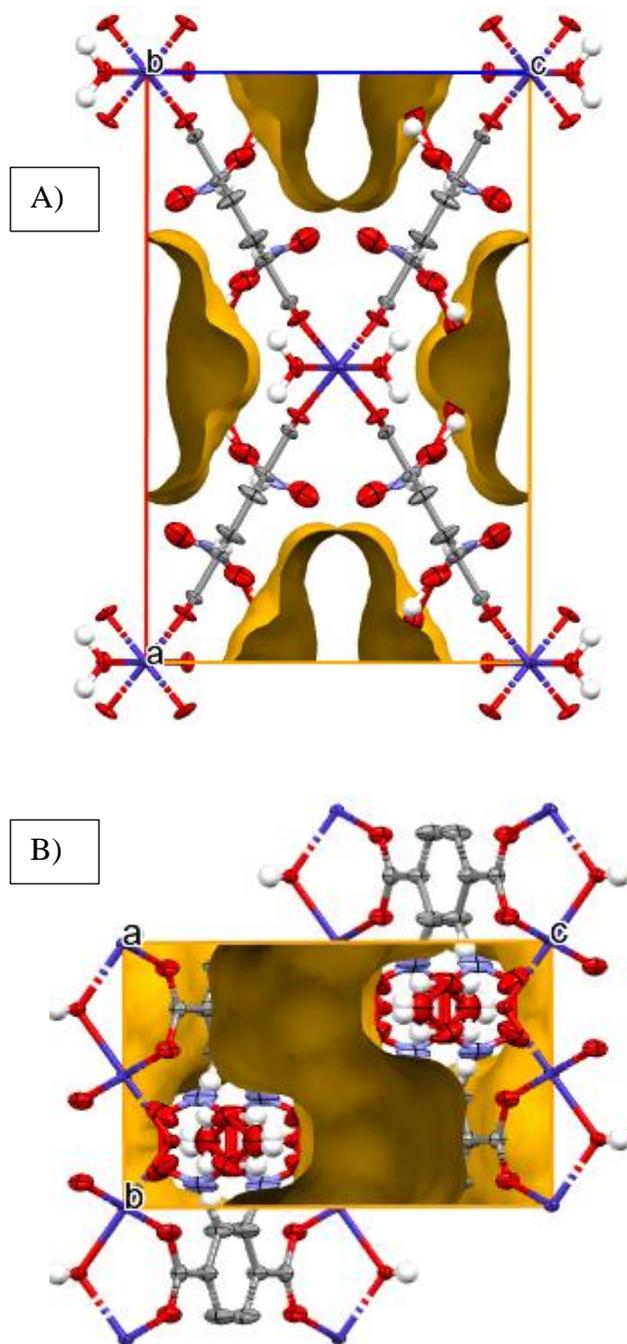


Figura 27 - Vista frontal (A) e lateral (B) da rede cristalina da CIFGUV. As regiões em amarelo se referem aos seus poros. Para fins de visualização moléculas de água não-coordenada foram suprimidas.

Assim, pode-se constatar alterações nas dimensões dos poros quando alterados o solvente. Para MOFs sintetizadas em DMAc os poros possuem maior diâmetro que as

MOFs sintetizadas em DMF, para o mesmo tipo de ligante. A Tabela 8 expõe os dados de diâmetro de poro para sua respectiva MOF.

Tabela 8 - MOFs e a dimensão de seus respectivos poros para fins de comparação.

MOF	Diâmetro máximo do poro (Å)
VAKREG	2,05
MOF-BDC-DMAc	2,19
MOF-NBDC-DMF	2,61
CIFGUV	3,73

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizados experimentos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com os objetivos de visualizar a topologia de cada MOF e observar de forma prática como estão distribuídas as dimensões de seus poros, bem como os valores mais prováveis de ocorrem na população (o conjunto total de poros da MOF em questão).

Distribuições probabilísticas normais simétricas tem como características possuir simetria em relação ao seu pico de máximo, ser descrita pelo desvio padrão e média tendo a média, mediana e moda possuindo os mesmos valores.

Exemplos de curvas normais podem ser dadas na Figura 28, nela é possível observar curvas normais com desvios e a normal ideal (sem assimetria), bem como a localização de seus valores de média, mediana e moda.

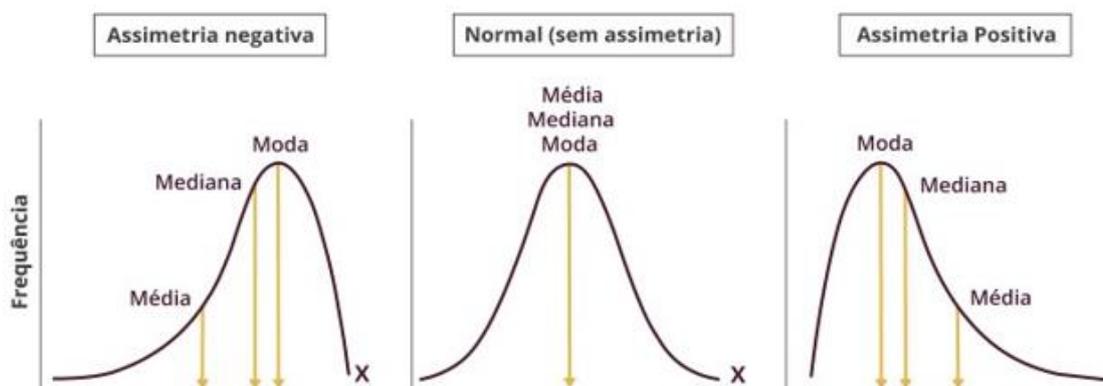


Figura 28 - Curvas normais e a localização de suas medidas de média, moda e mediana de acordo com o fato de se há ou não assimetrias e seus possíveis tipos.

Um processo de reamostragem muito comum para determinação de intervalos de valores de medidas de sumarização de uma amostra é o bootstrap. O bootstrap consiste em coletar subamostras (ou reamostras) da amostra coletada e descrevê-la a respeito de uma medida de sumarização (média, mediana, moda, desvio padrão ou variância). No presente trabalho, uma amostra de 60 medidas de diâmetros de poros foi coletada e foram realizadas reamostragem simples aleatoriamente com reposição 50 mil vezes e a média de cada subamostra foi coletada.

O Teorema do Limite Central, em conjunto com a Lei dos Grandes Números (a qual postula que com o aumento do número de amostras, mais próximo da distribuição populacional se encontra a distribuição amostral) [49], constata que medidas de sumarização em reamostras, quando feitas para diversas reamostras, e plotadas em uma distribuição probabilística gera uma curva normal, independente do formato da distribuição da população, permitindo inferir a respeito da população dos poros dos MOFs.

Desse modo o bootstrap será empregado com o intuito de melhor descrever a população de diâmetros de poros das MOFs partindo de uma amostra de 60 medidas usando a média.

As imagens obtidas para as MOFs MOF-BDC-DMF, MOF-BDC-DMAc, MOF-NBDC-DMF e MOF-NBDC-DMAc encontram-se expostas na Figura 29, 30, 31 e 32, respectivamente.

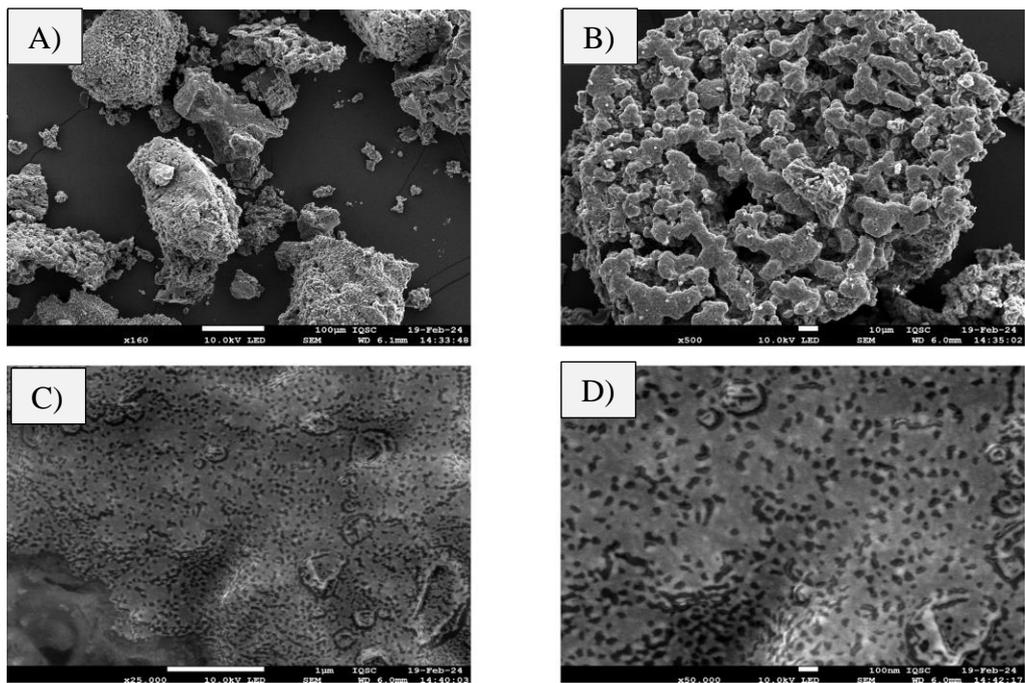


Figura 29 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-BDC-DMF. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) ampliação de 25 mil vezes na região que contém os poros. D) ampliação de 50 mil vezes na região que contém os poros.

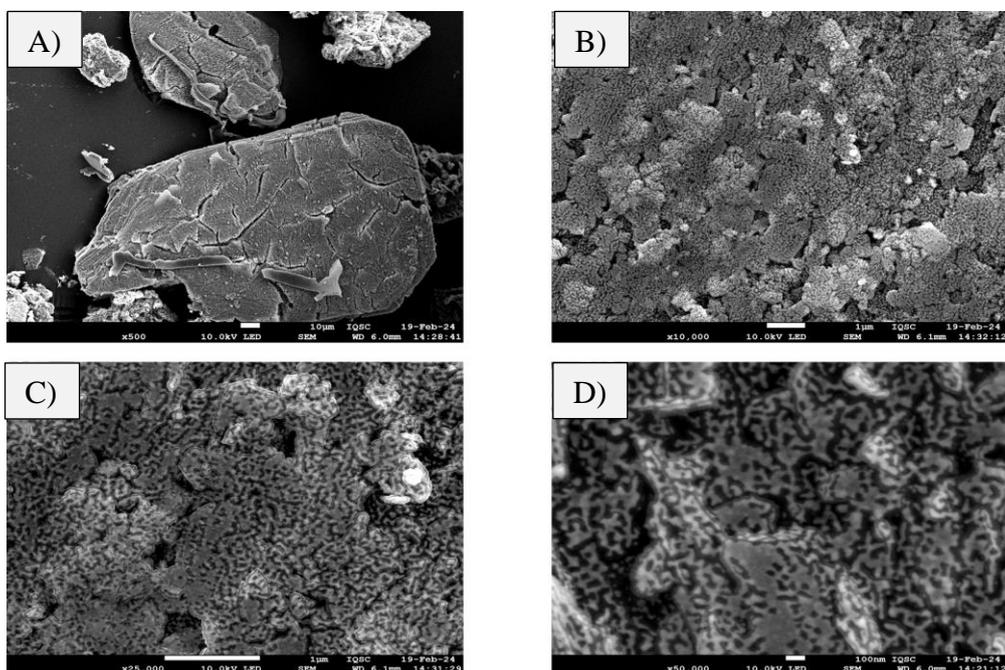


Figura 30 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-BDC-DMF. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) ampliação de 25 mil vezes na região que contém os poros. D) ampliação de 50 mil vezes na região que contém os poros.

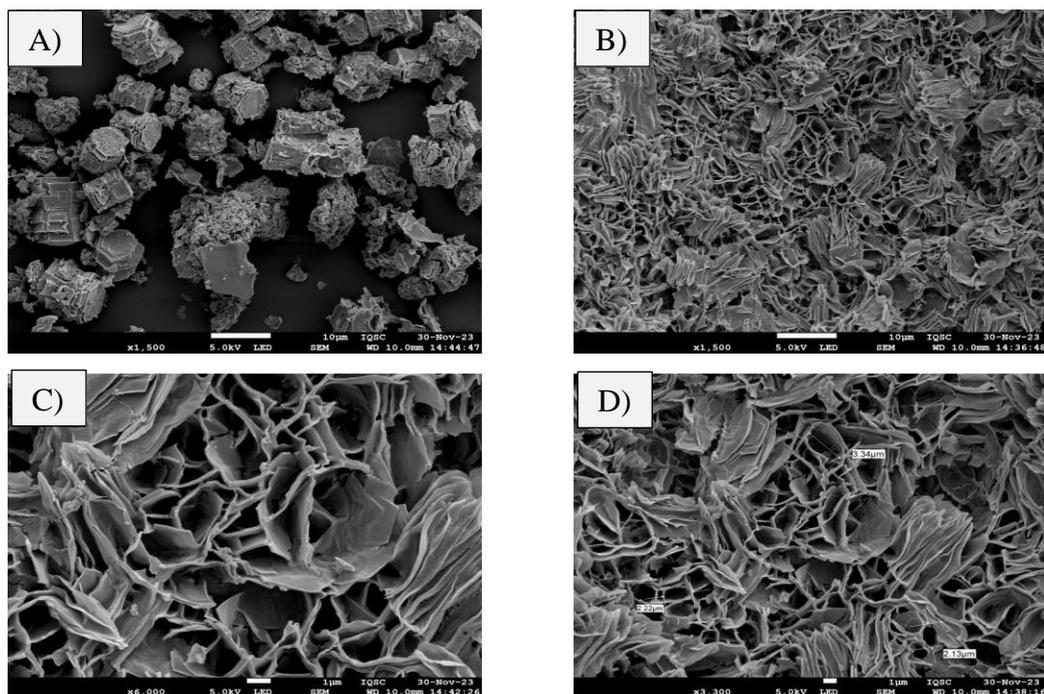


Figura 31 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-NBDC-DMF. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) formato dos poros de modo mais claro. D) exemplo de como se deu a aferição dos diâmetros de poros.

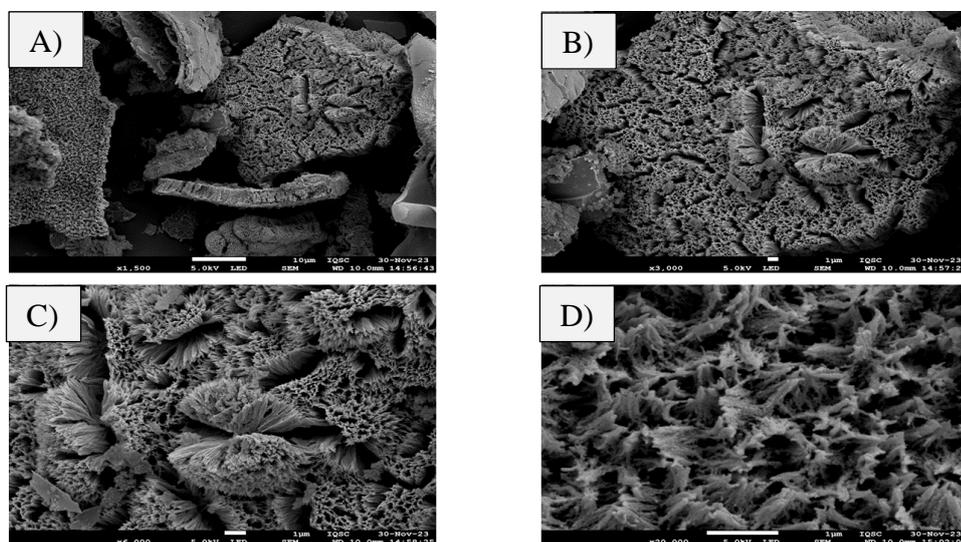


Figura 32 - Imagens obtidas via MEV para a MOF-NBDC-DMAc. A) como a amostra se encontra após o tratamento térmico para realizar o experimento de MEV. B) topologia da região de interesse de análise para MOFs que são as cavidades. C) ampliação de 6000 vezes na região que contém os poros. D) ampliação de 20 mil vezes na região que contém os poros.

Para as MOFs de BDC, tanto em DMF quanto em DMAc é possível notar a presença de rugosidades em sua superfície como ilustrado na Figura 29D e 30D ao invés

de porosidades como característico de MOFs. Como ambas estruturas possuem muita similaridade, com o intuito de provar que suas estruturas diferem, como observado via DRX de monocristal, foi realizado EDX uma vez que, a MOF-BDC-DMAc possui em sua estrutura de repetição três átomos de cobalto ao passo que a MOF-BDC-DMF, apenas 2.

Com o EDX, exposto na Figura 33, é possível averiguar a maior abundância de cobalto para a MOF cujo solvente é o DMAc, comprovando que são estruturas diferentes. A abundância de cobalto na MOF-BDC-DMAc é de 12,97% ao passo que para a MOF-BDC-DMF é de 5,25%. Importante também ressaltar que a composição de carbono para a MOF-BDC-DMF é maior que a da MOF-BDC-DMAc devido à maior quantidade de moléculas de BDC que compõe sua unidade repetitiva estrutural da MOF (como também observado via DRX de monocristal). A presença de ouro é decorrente da metalização efetuada para aferição de medidas e o cloro decorrente do contraíon do sal metálico empregado.

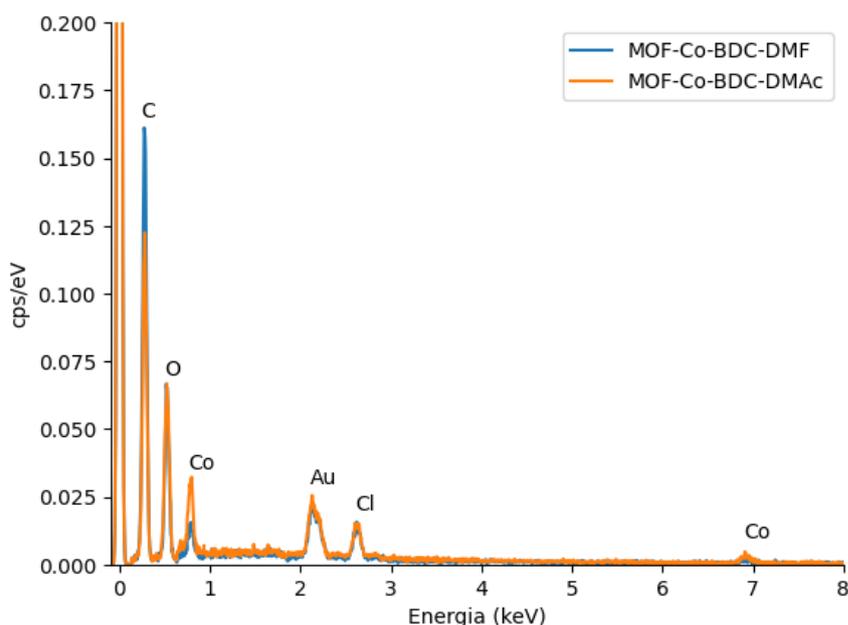


Figura 33 - Resultados de EDX para as MOFs MOF-BDC-DMF e MOF-BDC-DMAc.

Devido ao fato de existirem rugas e não poros para as MOFs de BDC não foi possível a aferição de seus diâmetros como feito para as MOFs de NBDC a seguir. A presença de rugas pode ser devido ao alto grau de compactação dos MOFs.

É possível notar para a MOF-NBDC-DMF na Figura 31A a fragmentação não-uniforme nas unidades presentes na amostra analisada. Isto pode ser decorrente do

processo de preparo da amostra para análise no MEV que consiste na secagem do cristal via aquecimento, o qual gerou perda de cristalinidade em sua estrutura originando um pó, aumentando o grau de entropia do sistema. Isso pode ser ocasionado devido ao fato das MOFs empregadas no presente projeto não possuírem SBU, a qual conferiria maior estabilidade térmica e estrutural ao material.

Analisando topologicamente a MOF-NBDC-DMF a Figura 31B, observa-se a presença de duas fases bem distintas: as cavidades e as regiões contínuas e alongadas. A última fase descrita é constatada como majoritária se comparada à fase porosa ao observar a imagem gerada.

A topologia da MOF-NBDC-DMAc representada na Figura 32 como é possível observar na Figura 32A e 32B assemelha-se à uma esponja, porém, com regiões não-uniformes com características de aglomerados.

Na Figura 32B – 32D é possível observar a maior irregularidade no formato de suas cavidades (como esperado dados os resultados de seus formatos de poros obtidos por DRX de monocristal que eram mais irregulares que as demais MOFs) tornando sua aferição imprecisa, como representado na Tabela 10 e quantificado pelo desvio padrão de 0,930 μm , gerando um coeficiente de variação de 70%.

As distribuições probabilísticas dos poros aferidos da amostra de 60 medidas para as MOFs de NBDC tanto em DMF quanto em DMAc do presente projeto se encontram na Figura 34 e as suas respectivas estatísticas descritivas encontram-se na Tabela 9.

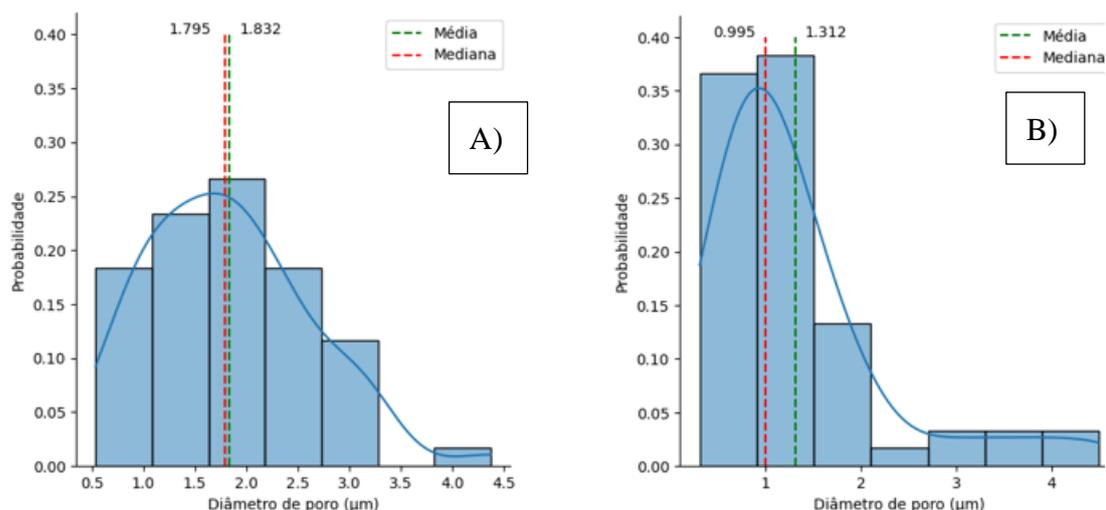


Figura 34 - Distribuição dos diâmetros dos poros das MOFs A) MOF-NBDC-DMF e B) MOF-NBDC-DMAc.

Tabela 9 - Estatística descritiva para os diâmetros das amostras de 60 elementos de cada MOF.

Parâmetro Estatístico	Diâmetro dos poros (μm)			
	MOF-BDC-DMF	MOF-BDC-DMAc	MOF-NBDC-DMF	MOF-NBDC-DMAc
Média	-	-	1,832	1,312
Desvio Padrão	-	-	0,789	0,930
Mínimo	-	-	0,540	0,310
Primeiro Quartil	-	-	1,232	0,758
Mediana	-	-	1,795	0,995
Terceiro Quartil	-	-	2,348	1,488
Máximo	-	-	4,370	4,500

É possível notar o fato de ambas figuras da Figura 34 possuem uma distribuição semelhante à uma normal assimétrica com desvio positivo, no entanto, afirmar que se trata de uma normal assimétrica não pode ser feita sem antes realizar testes de normalidade; como não é do escopo do presente trabalho, o bootstrap foi empregado sendo ele robusto para análises desse tipo. O Teorema Central do Limite em conjunto com a Lei dos Grandes Números e bootstrap nos permite descrever a faixa de médias de diâmetros de poros como exposto na Figura 35.

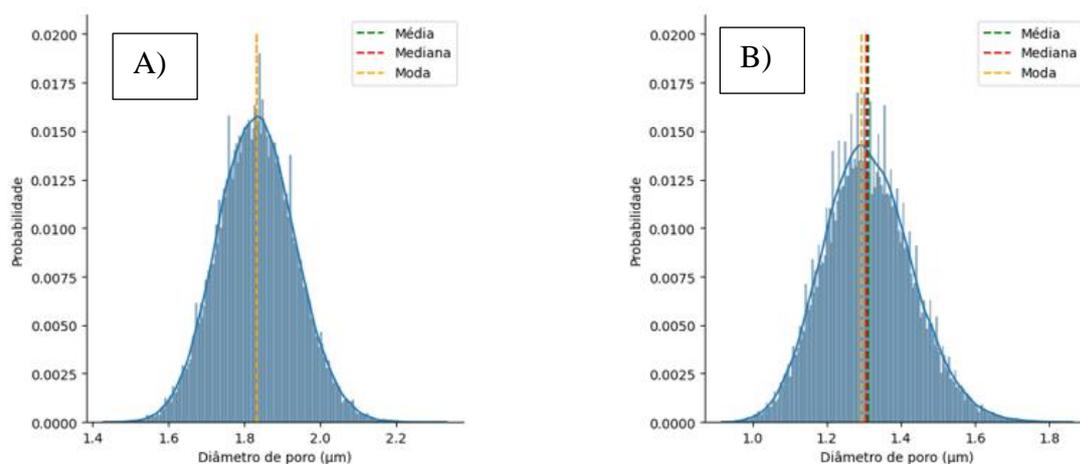


Figura 35 - Distribuição normal gerada por bootstrap para A) MOF-NBDC-DMF e B) MOF-NBDC-DMAc.

Na Figura 35 é possível observar o comportamento normal simétrico para ambas representações gráficas dado que para o MOF-NBDC-DMF os valores de média, mediana e moda estão sobrepostos e, para o MOF-NBDC-DMAc há pequenas variações – suas estatísticas descritivas se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Estatística descritiva para os ensaios de bootstrap dos diâmetros de poros das amostras de 60 elementos de cada MOF.

Parâmetro Estatístico	Diâmetro dos poros (μm)			
	MOF-BDC-DMF	MOF-BDC-DMAc	MOF-NBDC-DMF	MOF-NBDC-DMAc
Média	-	-	1,832	1,312
Desvio Padrão	-	-	0,101	0,119
Mínimo	-	-	1,428	0,917
Primeiro Quartil	-	-	1,762	1,229
Mediana	-	-	1,831	1,307
Terceiro Quartil	-	-	1,900	1,390
Máximo	-	-	2,331	1,863
Moda	-	-	1,832	1,294

Para distribuições normais é possível destacar intervalos que comportam 68%, 95% e 99,7% com base no desvio padrão. Intervalos que oscilam entre 1 desvio padrão, positivo e negativo, em relação a média comportam 68% dos dados. Quando o intervalo aumenta para 2 desvios padrões, 95% dos dados estão sendo englobados por essa

amplitude. Repetindo o mesmo raciocínio, mas agora para 3 desvios padrões, obtém-se 99,7% dos dados na amplitude adotada.

Assim, para a MOF-NBDC-DMF, 68% dos diâmetros médios de poros se encontram entre 1,731 a 1,933 μm , 95% se encontram na faixa de 1,630 a 2,034 μm e 99,7% se encontram na faixa de 1,529 a 2,135 μm . Para a MOF-NBDC-DMAc, 68% dos diâmetros médios de poros são contemplados na faixa de 1,193 a 1,431 μm , 95% se encontra na amplitude de 1,074 a 1,550 μm e 99,7% no intervalo de 0,995 a 1,669 μm .

Tais intervalos podem ser valorosos para pesquisas futuras auxiliando na aplicação dos MOFs em diversas áreas possibilitando, inclusive, justificar rendimentos de processos químicos como catálise e *drug-delivery*.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No atual projeto, métodos adaptados e inéditos até então para extração do BDC de PET e nitração de BDC, além da funcionalização do ácido tereftálico recuperado, tais como redução do grupo nitro do NBDC gerando como produto o ABDC, foram elaborados. Até o presente momento foram obtidos e caracterizados via RMN e FT-IR os ligantes BDC, NBDC e ABDC, sendo o último um procedimento não reportado na literatura. Por meio de estudos cinéticos da literatura a respeito de como se dá a extração de BDC de garrafas PET foi possível propor um mecanismo de reação fazendo uso de química orgânica clássica.

Usando cloreto de cobalto hidratado foram sintetizados quatro MOFs com BDC e NBDC alternando o solvente entre DMF e DMAc. As MOFs inéditas são as MOF de BDC usando como solvente DMAc e NBDC usando como solvente DMF. Distorções acerca das distâncias de ligações das MOFs VAKREG, MOF-BDC-DMAc e CIFGUV foram observadas e sugere-se a presença de Efeito Jahn Teller devido a oxidação do cobalto ao longo da síntese das MOFs.

Quando aferidas as dimensões dos poros dos cristais via Difração de Raios-X de Monocristal, observou-se que MOFs sintetizadas com o solvente DMAc possuem maiores diâmetros se comparados às MOFs sintetizadas em DMF. Foi ainda possível constatar que MOFs que usam como ligante de suporte com NBDC possuem maiores diâmetros de poros que as MOFs com BDC.

Comparando os sistemas cristalinos das MOFs, observa-se que duas possuem sistema cristalino do tipo monoclinico (VAKREG e MOF-BDC-DMAc), enquanto a MOF-NBDC-DMF possui sistema cristalino o trigonal e a CIFGUV é ortorrômbica.

As topologias das MOFs via MEV, indicam formação de rugas ao invés de poros das MOF-BDC-DMF e MOF-BDC-DMAc. Para as MOFs com NBDC, foi observado poros e com formatos mais bem definidos, possibilitando sua aferição e tratamento estatístico usando o Teorema do Limite Central, Lei dos Grandes Números e bootstrap. Com isso pode-se estimar os intervalos de confiança em que os diâmetros médios dos poros se encontram com 68, 95 e 99,7% de nível de confiança, sendo útil em possíveis aplicações futuras desses materiais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹PolyBrasil, Plástico PET: o que é, propriedade e aplicações. Disponível em: <https://polybrasil.com.br/plastico-pet/>. Acesso: 22 de outubro de 2023
- ²WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview, **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 55, n° 11, p. 865–875, 2011.
- ³REN, J.; DYOSIBA, X.; MUSYOKA, N.M.; LANGMI, H.W, NORTH, B.C.; MATHE, M. Green synthesis of chromium-based metal-organic framework (Cr-MOF) from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles for hydrogen storage applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 41, n° 40, p. 18141–18146, 2016.
- ⁴Câmara dos Deputados, O QUE VOCÊ FAZ? Programas da TV Câmara. 26 de fev. 2024. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/tv/427087-garrafas-pet/>. Acesso: 26 de fev. 2024.
- ⁵YURKANIS BRUICE, P. **Química Orgânica**, 4 ed., v. 2. Pearson Prentice Hall. São Paulo, 2006.
- ⁶DELEU, W.P.R.; STASSEN, I.; JONCKHEERE, D.; AMELOOT, R.; DE VOS, D.E. “Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis”, **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 4, n° 24, p. 9519–9525, 2016.
- ⁷LI, W.; LI, M.X.; HE, X.; SHAO, M.; AN, B.L. Synthesis, Structure and Luminescence of Two Coordination Polymers Based on 1,4-Benzenedicarboxylate and 2-(3-Pyridyl)benzimidazole Ligands, **Chinese Journal of Chemistry**, Xangai, v. 26, p. 2039-2044, 2008.
- ⁸TU, Q.L.; WANG, H.D.; CHEN, S.C.; HE, M.Y.; CHEN, Q. Resin-assisted solvothermal synthesis of a manganese(II) coordination polymer with tetrachloroterephthalate, **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, Berlin, v. 70, n° 10, p. 705–709, 2015.
- ⁹BARTHELET, L.; MARROT, J.; FÉREY, G.; RIOU, D. VIII(OH)(O₂C–C₆H₄–CO₂).(HO₂C–C₆H₄–CO₂H)_x(DMF)_y(H₂O)_z(or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid topology: Reticular synthesis with infinite inorganic building blocks?, **Chemical Communications**, Cambridge, v. 4, n° 5, p. 520–521, 2004.
- ¹⁰DE ALMEIDA, F.B.; E SILVA, F.H.; YOSHIDA, M.I.; DINIZ, R. An interpenetrated 2D coordination polymer: A candidate for gas adsorption of small molecules, **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 402, p. 60–68, 2013.

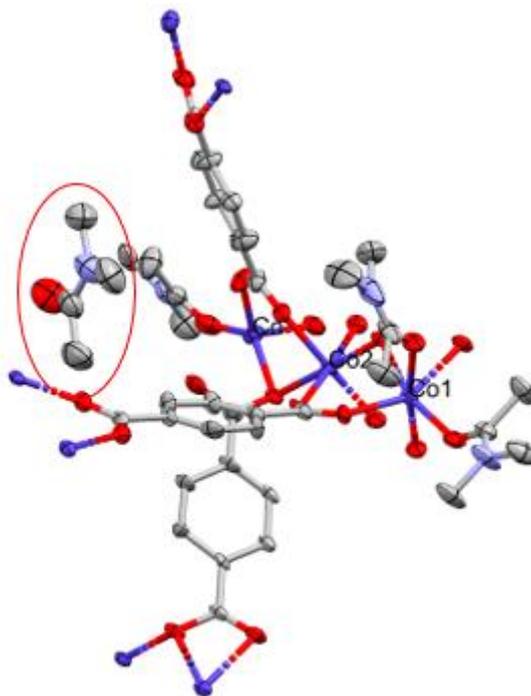
- ¹¹CHEN, S.C.; HU, M.; ZHANG, Z.H.; SUN, F.A.; WANG, L.; ZHOU, W.Y.; HE, M.Y., CHEN, Q. Syntheses, structures, and properties of zinc(II), cadmium(II), cobalt(II), and manganese(II) coordination polymers with tetraiodoterephthalate, **Transition Metal Chemistry**, Dordrecht, v. 37, n° 7, p. 619–627, 2012.
- ¹²ZHU, E.; LIU, Q.; YU, L.; HE, M.; CHEN, Q.; CHEN, Z.; ZHANG, Z. Synthesis, crystal structure, and electrochemical property of the complex [Co(tfbdc)(DMF) 2(H₂O) 2] (tfbdc = Tetrafluoroterephthalate; DMF = N,N-Dimethylformamide), **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, Filadélfia, v. 41, n° 10, p. 1299–1304, 2011.
- ¹³LIU, D.; LIU, Y.; XU, G.; LI, G.; YU, Y.; WANG, C. Two 3D supramolecular isomeric mixed-ligand CoII frameworks - Guest-induced structural variation, magnetism, and selective gas adsorption, **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, n° 28, p. 4413–4417, 2012.
- ¹⁴HONG, J.; CHENG, M.; LIU, Q.; HAN, W.; ZHANG, Y.; JI, Y.; LI, Z. Two cobalt(II) coordination polymers constructed from tetrafluoroterephthalate and hexamethylenetetramine ligands”, **Transition Metal Chemistry**, Dordrecht, v. 38, n° 4, p. 385–392, 2013.
- ¹⁵FREM, R.C.G.; ARROYOS, G.; DA SILVA FLOR, J.B.; ALVES, R.C.; LUCENA, G.N.; DA SILVA, C.M.; COURA, M.F. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials, **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n° 10, p. 1178–1191, 2018.
- ¹⁶KUPPLER, R.J.; TIMMONS, D.J.; FANG, Q.R.; LI, J.R.; MAKAL, T.A.; YOUNG, M.D.; YUAN, D.; ZHAO, D.; CHUANG, W.; ZHOU, H.C. Potential applications of metal-organic frameworks, **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 253, n° 23–24, p. 3042–3066, 2009.
- ¹⁷WANG, Z.; CHEN, G.; DING, K. Self-supported catalysts, **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n° 2, p. 322–359, 2009.
- ¹⁸LI, J.R.; KUPPLER, R.J.; ZHOU, H.C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, **Chemical Society Reviews**, Washington, v. 38, n° 5, p. 1477–1504, 2009.
- ¹⁹FÉREY, G. Hybrid porous solids: Past, present, future, **Chemical Society Reviews**, Washington, v. 37, n° 1, p. 191–214, 2008.
- ²⁰MORRIS, R.E.; WHEATLEY, P.S. Gas storage in nanoporous materials, **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 47, n° 27, p. 4966–4981, 2008.
- ²¹HENTZE, H.-P.; ANTONIETTI, M. Template synthesis of porous organic polymers, **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, Oxford, v. 5, p. 343–353, 2001.

- ²²FREUND, R.; ZAREMBA, O.; ARNAUTS, G.; AMELOOT, R.; SKORUPSKII, G.; DINCA, M.; BAVYKINA, A.; GASCON, J.; EJSMONT, A.; GOSCIANSKA, J.; KAMLUTZKI, M.; LÄCHET, U.; PLOETZ, E.; DIERCKS, C.S.; WUTTKE, S. The Current Status of MOF and COF Applications, **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 60, n° 45, p. 23975–24001, 2021.
- ²³FAN, W.K.; TAHIR, M. Recent advances on cobalt metal organic frameworks (MOFs) for photocatalytic CO₂ reduction to renewable energy and fuels: A review on current progress and future directions, **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 253, p. 1-27, 2022.
- ²⁴JHUNG, S.H.; YOON, J.W.; HWANG, J.S.; CHEETHAM, A.K.; CHANG, J.S. Facile synthesis of nanoporous nickel phosphates without organic templates under microwave irradiation, **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n° 17, p. 4455–4460, 2005.
- ²⁵TOMPSETT, G.A.; CONNER, W.C.; YNGVESSON, K.S. Microwave synthesis of nanoporous materials, **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 7, n° 2, p. 296–319, 2006.
- ²⁶BIEMMI, E.; CHRISTIAN, S.; STOCK, N.; BEIN, T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 117, n° 1–2, p. 111–117, 2009.
- ²⁷MUELLER, U.; SCHUBERT, M.; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRÉ, J. “Metal-organic frameworks - Prospective industrial applications”, **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, 2006, p. 626–636.
- ²⁸FORSTER, P.M.; THOMAS, P.M.; CHEETHAM, A.K. Biphasic solvothermal synthesis: A new approach for hybrid inorganic-organic materials, **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, n° 1, p. 17–20, 2002.
- ²⁹PARK, Y.K.; SANG, B.C.; KIM, H.; KIM, K.; WON, B.H.; CHOI, K.; CHOI, J.S.; AHN, W.S.; WON, N.; KIM G.H.; CHA, S.S.; YOUNG, H.J.; JIN, K.Y.; KIM, J. Crystal structure and guest uptake of a mesoporous metal-organic framework containing cages of 3.9 and 4.7 nm in diameter, **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 46, n° 43, p. 8230–8233, 2007.
- ³⁰HORCAJADA, P.; SERRE, C.; MAURIN, G.; RAMSAHYE, N.A.; BALAS, F.; VALLET-REGÍ, M.; SEBBAN, M.; TAULELLE, F.; FÉREY, G. Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery, **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 130, n° 21, p. 6774–6780, 2008.
- ³¹SERRE, C.; MILLANGE, F.; SURBLÉ, S.; FÉREY, G. A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units, **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 43, n° 46, p. 6285–6289, 2004.

- ³²ABID, H.R.; SHANG, J.; ANG, H.M.; WANG, S. Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO₂ and CH₄, **International Journal of Smart and Nano Materials**, Oxon, v. 4, n^o 1, p. 72–82, 2013.
- ³³LEE, G.; YOO, F.K.; AHMED, I.; LEE, H.J., JHUNG, S.H. Metal-organic frameworks composed of nitro groups: Preparation and applications in adsorption and catalysis, **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 451, 2023.
- ³⁴MAITY, D.K.; HALDER, A.; BHATTACHARYA, B.; DAS, A.; GHOSHAL, D. Selective CO₂ Adsorption by Nitro Functionalized Metal Organic Frameworks, **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 16, n^o 3, p. 1162–1167, 2016.
- ³⁵AMBROZ, F.; MACDONALD, T.J.; MARTIS, V.; PARKIN, I.P. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs, **Small Methods**, v. 2, n^o 11, 2018.
- ³⁶Organização das Nações Unidas (ONU), “Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil”. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso: 4 de fev. 2024.
- ³⁷LI, S.; LIN, J.; XIONG, W.; GUO, X.; WU, D.; ZHANG, Q.; ZHU, Q.L.; ZHANG, L. Design principles and direct applications of cobalt-based metal-organic frameworks for electrochemical energy storage, **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 438, 2021.
- ³⁸WANG, X.F.; ZHANG, Y.B.; XUE, W.; QI, X.L.; CHEN, X.M. Two temperature-induced isomers of metal-carboxylate frameworks based on different linear trinuclear Co₃(RCOO)₈ clusters exhibiting different magnetic behaviours, **CrystEngComm**, Cambridge, v. 12, n^o 11, p. 3834–3839, 2010.
- ³⁹SIQUEIRA, E.C.; DOBOSZEWSKI, B. **Obtenção de Ácido Tereftálico a partir da Reciclagem e Reutilização de Garrafas PET**, IX Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco/IX JEPEX, Recife-PE, 2009.
- ⁴⁰GHAEMY, M.; MIGHANI, H. Synthesis and identification of dinitro- and diamino-terephthalic acid, **Chinese Chemical Letters**, Nova Iorque, v. 20, n^o 7, p. 800–804, 2009.
- ⁴¹KARAYANNIDIS, G.P.; ACHILIAS, D.S. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 292, n^o 2, p. 128–146, 2007.
- ⁴²SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7^o ed. Danvers, MA: John Wiley & Sonns, Inc., 2005.

- ⁴³VARAPRASAD, K.; PARIGUANA, M.; RAGHAVENDRA, G.M.; JAYARAMUDU, T.; SADIKU, E.R. Development of biodegradable metaloxide/polymer nanocomposite films based on poly- ϵ -caprolactone and terephthalic acid, **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 70, p. 85–93, 2017.
- ⁴⁴RAVIKUMAR, L.; SARAVANAN, R.; SARAVANAMANI, K.; KARUNAKARAN, M. Synthesis and characterization of new polyamides with substitutions in the pendent benzylidene rings, **Designed Monomers and Polymers**, Oxon, v. 12, n^o 4, p. 291–303, 2009.
- ⁴⁵QIAN, Q.; ASINGER, P.A.; LEE, M.J.; HAN, G.; MIZHARI RODRIGUEZ, K.; LIN, S.; BENEDETTI, F.M.; WU, A.X.; CHI, W.S.; SMITH, ZACHARY, P. MOF-Based Membranes for Gas Separations, **Chemical Reviews**, Washington, v. 120, n^o 16. American Chemical Society, p. 8161–8266, 2020.
- ⁴⁶FENG, W.; HUANG, P.; WANG, B.; WANG, C.; WANG, W.; WANG, T.; CHEN, S.; LV, R.; QIN, Y., MA, J. Solvothermal synthesis of ZnO with different morphologies in dimethylacetamide media, **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n^o 2, p. 2250–2256, 2016.
- ⁴⁷YANG, S.Y.; YUAN, H.B.; XU, X.B.; HUANG, R.B. Influential factors on assembly of first-row transition metal coordination polymers, **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 403, p. 53–62, 2013.
- ⁴⁸OKUNIEWSKI, A.; ROSIAK, D.; CHOJNACKI, J.; BECKER, B. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas, **Polyhedron**, Oxford, v. 90, p. 47–57, 2015.
- ⁴⁹DE BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**, 4^o ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

7. APÊNDICE



Apêndice 1 - Unidade de repetição do MOF-Co-BDC-DMAc sem a omissão da molécula não-coordenada de DMAc; A molécula de DMAc não-coordenada, encontra-se no canto superior esquerdo destacada por um círculo vermelho; os átomos de hidrogênio foram suprimidos.