

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Síntese e caracterização de redes metalorgânicas  
para adsorção do Hidrocarboneto Policíclico  
Aromático naftaleno**

**Thianne Esquierdo Silva**

**Itajubá, Agosto de 2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Thaianne Esquierdo Silva**

**Síntese e caracterização de redes metalorgânicas  
para adsorção do Hidrocarboneto Policíclico  
Aromático naftaleno**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Materiais para Engenharia como  
parte dos requisitos para obtenção do Título de  
Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.**

**Área de Concentração: Não Metais**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Geise Ribeiro**

**Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise de Oliveira Silva**

Agosto de 2017

Itajubá

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Thianne Esquierdo Silva**

**Síntese e caracterização de redes metalorgânicas  
para adsorção do Hidrocarboneto Policíclico  
Aromático naftaleno**

Dissertação aprovada pela banca examinadora em 03 *de*  
*Agosto* de 2017, conferindo a autora o título de **Mestre**  
**em Ciências em Materiais para Engenharia.**

**Banca Examinadora:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Geise Ribeiro (Orientadora)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise de Oliveira Silva (Coorientadora)

Prof. Dr. Flávio Soares Silva

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina Célia Galvão Frem

Itajubá  
2017

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo imensurável amor e cuidado com que me cerca diariamente. Sei que cada conquista minha é pelo Senhor, para o Senhor e através de Ti e desta vez não poderia ser diferente. Enxergo seu cuidado em cada detalhe da minha vida e meu coração se enche de gratidão. Obrigada Papai.

Agradeço ao meu pai por ter sido sempre tão presente e carinhoso, que privilégio ser filha de um homem honrado e de caráter irreparável. Tenho profunda gratidão por cada princípio que ele me ensinou e por ter ido além de suas possibilidades para me propiciar sempre o melhor possível.

Ao pensar em como agradecer minha mãe percebo que nunca haveria palavras suficientes capazes de retribuir sua força e tenacidade que me fizeram prosseguir de forma inabalável em momentos difíceis e por sua delicadeza e amor que trouxeram a calma que meu coração precisava. Que mulher sensacional eu tenho a honra de chamar de mãe, absolutamente tudo que sou devo à senhora. Obrigada mamãe.

Tenho tanto para agradecer a minha irmã, amiga e referencial, Tata. Ela abriu o caminho, segurou em minha mão e sempre me mostrou que não haveria impossíveis se nos dedicarmos a pagar o preço pelos nossos sonhos. Ela sempre foi minha maior incentivadora e a cada conquista minha seus olhos eram sempre inundados de orgulho, quanta falta este olhar me faz nesse momento. Agradeço pelo mais belo e maravilhoso presente que um irmão pode dar ao outro, sobrinhos... Lívia e Lis, vocês são a herança do amor que a mamãe sempre espalhou. A titia ama muito vocês.

Agradeço muito ao meu marido, Wesley, por ser tão incrível. É maravilhoso dividir minha vida e projetos com alguém que sonha comigo, me inspirando a ser melhor a cada dia e a nunca desistir. Você é meu porto seguro, ver a vida através dos seus olhos me faz plena. Obrigada por ter escolhido estar ao meu lado e se comprometido desta forma tão linda com a família que estamos construindo. Obrigada por este pacotinho de amor que estamos esperando chamado Laura.

Meu maior agradecimento quanto à concretização desta dissertação de mestrado é para Profa. Dra. Geise Ribeiro, minha orientadora. Responsável pelo nascimento e desenvolvimento deste trabalho, seu conhecimento gigantesco e sua constante ajuda nortearam cada passo desta

pesquisa. Além de excelente pesquisadora e mestre, é uma pessoa extraordinária que consegue extrair o melhor dos outros. Obrigada por toda confiança, paciência e amizade.

Agradeço a Profa. Dra. Denise de Oliveira Silva por sua coorientação que nos deu o suporte necessário para conduzir este trabalho e interpretar os resultados obtidos da melhor forma possível, sua ajuda foi imprescindível.

Ao Prof. Dr. Flávio Soares Silva pelas longas conversas sobre a aplicação do material sintetizado e por cada sugestão que resultou em algumas das escolhas aplicadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Daniel Thomazini e ao Marcos Cirilo dos Santos pela realização das difrações de raios-X e termogravimetrias. Ao Prof. Dr. Geovani Rodrigues por permitir o uso do equipamento BET para as medidas de área superficial. Ao professor Dr. Henrique Eisi Toma e ao Alceu Totti Silveira Júnior do IQ da USP pelos espectros eletrônicos realizados.

Aos meus amigos de trabalho Aline, Glauber, Rodrigo e Tarciso. Vocês são maravilhosos, trabalhar ao lado de pessoas tão competentes e com um coração tão bom quanto o de vocês torna a rotina diária muito mais agradável. Aline, muito obrigada por sua valiosa ajuda com o equipamento BET e a interpretação dos resultados, sem você não haveria caracterização textural.

Ao programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia e aos professores por todo suporte no decorrer do mestrado.

A todos que contribuíram para meu desenvolvimento profissional e pessoal, muito obrigada.

**“Nenhum homem tem o dever de ser rico ou grande ou sábio, mas todos têm o dever de serem honrados.”**

**Rudyard Kipling**

**“O nobre faz planos nobres, e pela nobreza persistirá.”**

**Isaías 32:8**

## RESUMO

A coordenação de íons metálicos a ligantes orgânicos formando redes metalorgânicas (MOFs) com poros e área superficial elevada tem mostrado grande aplicabilidade na química de coordenação em diversas áreas de interesse, dentre essas áreas a aplicação dos MOFs na adsorção de gases tóxicos do ambiente tem sido amplamente estudada. Dentre as substâncias tóxicas com grande emissão antropogênica que representam riscos a saúde estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), como o naftaleno, gerados principalmente a partir da combustão incompleta de combustíveis fósseis. Este trabalho sintetizou MOFs com o objetivo de usar suas propriedades de adsorção na área ambiental através da remoção de naftaleno. Foram realizadas a síntese e a caracterização de compostos contendo centros metálicos de cobre a partir de cinco diferentes ácidos di- e tricarboxílicos como ligantes orgânicos (ácido tereftálico, ácido adípico, ácido 1,4-fenileno diacético, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico e ácido trimésico). Para estudar a influência da relação centro metálico:ligante sobre a reatividade dos poros na adsorção do naftaleno, os compostos foram sintetizados utilizando a relação estequiométrica entre o precursor e o ligante de 1:2 e de 2:1. A composição dos compostos obtidos foi analisada por análise elementar. Os espectros vibracionais no infravermelho indicaram coordenação dos di- e tricarboxilatos dos ligantes ao cobre, os espectros eletrônicos de estado sólido apresentaram banda na faixa de 670-740 nm característica de íons de Cu(II), as curvas de termogravimetria indicaram estabilidade estrutural dos compostos entre 250 e 300 °C, os difratogramas de raios-X de pó são característicos de sólidos cristalinos, a caracterização textural apresentou área superficial entre 1060 e 1500 m<sup>2</sup>/g e tamanho médio de poros de 8,5 Å. Para avaliar o comportamento dos MOFs ao interagir com naftaleno, os materiais foram mantidos em contato com o HPA em atmosfera controlada, em seguida, as modificações estruturais e propriedades texturais foram analisadas. Os compostos sintetizados a partir dos ácidos tereftálico e 2,6-naftaleno dicarboxílico na estequiometria 1:2 e do ácido 1,4-fenileno diacético nas duas estequiometrias evidenciaram redução entre 36 e 46% da área superficial e do volume de poro, indicando adsorção do naftaleno.

Palavras-chaves: MOFs, complexos de Cu (II), HPAs, naftaleno, adsorção.

## ABSTRACT

The coordination of metal ions to organic linkers to build metal-organic frameworks (MOFs) with porous and high surface area has shown great applicability in the coordination chemistry in several areas of interest, among them, the application in the adsorption of environment toxic gases has been largely studied. Among several toxic gases with high anthropogenic emissions there are the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), such as naphthalene, mainly generated from the incomplete combustion of fossil fuels. This work synthesized MOFs to applied their propertie adsortive in the environmental area through of the naphthalene removal. Compounds with copper metallic center were synthesized and characterized from five different carboxylic acids as organic linkers (terephthalic acid, adipic acid, 1,4-phenylene diacetic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and trimesic acid) . To study the influence of proportion between the metallic center and linker on the pore reactivity on naphthalene adsorption, the compounds were synthesized using stoichiometric ratios to the precursor and linker as 1:2 and 2:1. The composition of the obtained compounds was analyzed by elemental analysis. The infrared vibrational spectra indicated the coordination of the carboxylate of the linkers to the copper, the solid state electronic spectra presented band in the range of 670-740 nm characteristic of Cu(II) ions, the stability of the compounds, between 250 and 300°C was studied by thermogravimetry, X-ray powder diffractograms are characteristic of crystalline solids, the textural characterization showed surface area between 1060 and 1500 m<sup>2</sup>/g and pore size about 8.5 Å. To evaluate the behavior of the MOFs while interacting with naphthalene, the materials were kept in contact with the HPA under controlled atmosphere, then the structural modifications and textural properties were analyzed. The compounds synthesized from the terephthalic and 2,6-naphthalene dicarboxylic acids in the 1: 2 stoichiometry and 1,4-phenylene diacetic acid in the two stoichiometries showed a reduction between 36 – 46% of the surface area and the pore volume, indicating naphthalene adsorption.

Key words: MOFs, Cu (II) complexes, PAHs, naphthalene, adsorption.



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da formação de MOF.....	20
Figura 2 - Exemplos de SBUs .....	21
Figura 3 - Série de redes metalorgânicas isoreticulares .....	22
Figura 4 - Estrutura dimérica do acetato de cobre (II) .....	23
Figura 5 - Possíveis conformações para pontes de carboxilato.....	24
Figura 6 - Estruturas de ligantes orgânicos carboxílicos.....	26
Figura 7 - Exemplos de estruturas de HPAs.....	31
Figura 8 - MOFs sintetizados .....	42
Figura 9 - FT-IR do acetato de cobre .....	45
Figura 10 - FT-IR do ácido tereftálico e dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1 .....	45
Figura 11 - FT-IR do ácido adípico e dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1 .....	46
Figura 12 - FT-IR do ácido 1,4-fenileno diacético e dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1 .....	46
Figura 13 - FT-IR do ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico e dos compostos Naft 1:2 e Naft 2:1 .....	47
Figura 14 - FT-IR do ácido trimésico e dos compostos Trim 1:2 e Trim 2:1 .....	47
Figura 15 - Modos de coordenação cobre-carboxilato.....	49
Figura 16 - Curvas TGs do CuAc e dos ligantes.....	52
Figura 17 - Curvas TG/DTG do composto Teref 1:2.....	53
Figura 18 - Curvas TG/DTG do composto Teref 2:1 .....	53
Figura 19 - Curvas TG/DTG do composto Adip 1:2.....	54
Figura 20 - Curvas TG/DTG do composto Adip 2:1.....	55
Figura 21 - Curvas TG/DTG do composto Fenil 1:2 .....	56
Figura 22 - Curvas TG/DTG do composto Fenil 2:1 .....	56
Figura 23 - Curvas TG/DTG do composto Naft 1:2 .....	57
Figura 24 - Curvas TG/DTG do composto Naft 2:1 .....	58
Figura 25 - Curvas TG/DTG do composto Trim 1:2.....	59
Figura 26 - Curvas TG/DTG do composto Trim 2:1.....	59
Figura 27 - Difractogramas de raios-X dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1 .....	61
Figura 28 - Estrutura reportada para o composto Teref 1:2 .....	61
Figura 29 - Difractogramas de raios-X dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1.....	63
Figura 30 - Difractogramas de raios-X dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1 .....	63

Figura 31 - Difratoogramas de raios-X dos compostos Naft 1:2 e Naft 2:1.....	64
Figura 32 - Difratoogramas de raios-X dos compostos Trim 1:2 e Trim 2:1.....	66
Figura 33 - Estrutura reportada para o composto Trim 1:2.....	66
Figura 34 - Classificação IUPAC de tipos de Isotermas de Fisissorção .....	69
Figura 35 - Isotermas de adsorção/dessorção dos compostos sintetizados .....	72
Figura 36 - Distribuição de tamanho de poros (contínuo) e volume de poro acumulado (tracejado).....	73
Figura 37 - Espectros Eletrônicos dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1.....	76
Figura 38 - Espectros Eletrônicos dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1 .....	76
Figura 39 - Espectros Eletrônicos dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1 .....	77
Figura 40 - Espectros Eletrônicos dos compostos Naft 1:2 e Naft 2:1.....	77
Figura 41 - Espectros Eletrônicos dos compostos Trim 1:2 e Trim 2:1 .....	78
Figura 42 - FT-IR do Naftaleno e do composto Teref 1:2 antes e após a adsorção .....	80
Figura 43 - FT-IR do Naftaleno e do composto Teref 2:1 antes e após a adsorção .....	81
Figura 44 - FT-IR do Naftaleno e do composto Adip 1:2 antes e após a adsorção.....	81
Figura 45 - FT-IR do Naftaleno e do composto Adip 2:1 antes e após a adsorção.....	82
Figura 46 - FT-IR do Naftaleno e do composto Fenil 1:2 antes e após a adsorção.....	82
Figura 47 - FT-IR do Naftaleno e do composto Fenil 2:1 antes e após a adsorção.....	83
Figura 48 - FT-IR do Naftaleno e do composto Naft 1:2 antes e após a adsorção.....	83
Figura 49 - FT-IR do Naftaleno e do composto Naft 2:1 antes e após a adsorção.....	84
Figura 50 - FT-IR do Naftaleno e do composto Trim 1:2 antes e após a adsorção.....	84
Figura 51 - FT-IR do Naftaleno e do composto Trim 2:1 antes e após a adsorção.....	85
Figura 52 - Curva TG do naftaleno .....	87
Figura 53 - Curvas TG do composto Teref 1:2 antes e após a interação com naftaleno .....	88
Figura 54 - Curvas TG do composto Teref 2:1 antes e após a interação com naftaleno .....	88
Figura 55 - Curvas TG do composto Adip 1:2 antes e após a interação com naftaleno.....	89
Figura 56 - Curvas TG do composto Adip 2:1 antes e após a interação com naftaleno.....	90
Figura 57 - Curvas TG do composto Fenil 1:2 antes e após a interação com naftaleno .....	91
Figura 58 - Curvas TG do composto Fenil 2:1 antes e após a interação com naftaleno .....	91
Figura 59 - Curvas TG do composto Naft 1:2 antes e após a interação com naftaleno .....	92
Figura 60 - Curvas TG do composto Naft 2:1 antes e após a interação com naftaleno .....	93
Figura 61 - Curvas TG do composto Trim 1:2 antes e após a interação com naftaleno.....	94
Figura 62 - Curvas TG do composto Trim 2:1 antes e após interação com naftaleno .....	94

Figura 63 - Caracterização textural dos compostos após a interação com naftaleno .....	98
Figura 64 - Distribuição de tamanho de poros e volume acumulado (tracejado) após a interação com naftaleno.....	99

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do naftaleno .....	32
Tabela 2 - Análise Elementar dos compostos sintetizados.....	43
Tabela 3 - Atribuições das principais bandas dos precursores e dos compostos obtidos. ....	48
Tabela 4 – Número de onda dos estiramentos do grupo (COO <sup>-</sup> ) .....	50
Tabela 5 - Principais eventos da termogravimetria dos compostos obtidos.....	60
Tabela 6 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Teref 1:2 e Teref 2:1 .....	62
Tabela 7 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Adip 1:2 e Adip 2:1 .....	64
Tabela 8 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Fenil 1:2 e Fenil 2:1 .....	65
Tabela 9 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Naft 1:2 e Naft 2:1 .....	65
Tabela 10 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Trim 1:2 e Trim 2:1 .....	67
Tabela 11 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro .....	70
Tabela 12 - Caracterização estrutural dos compostos sintetizados .....	74
Tabela 13 - Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para banda observada nos espectros eletrônicos dos MOFs obtidos. ....	78
Tabela 14 – Bandas que caracterizam a presença do naftaleno.....	85
Tabela 15 - Mudanças na termogravimetria que caracterizam a presença do naftaleno .....	95
Tabela 16 - Caracterização textural dos compostos após a adsorção de naftaleno .....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Adip:	MOF sintetizado a partir do ácido adípico
BDC:	Ácido tereftálico
BET:	Teoria de adsorção multimolecular proposta por Brunauer, Emmett e Teller
BTC:	Ácido trimésico
BTX:	Benzeno, Tolueno e Xileno
DMF:	N, N-Dimetilformamida
DTG:	Termogravimetria Derivada
Fenil:	MOF sintetizado a partir do ácido 1,4-fenileno diacético
FT-IR:	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier
HK:	Método de cálculo de tamanho de poros desenvolvido por Horvath e Kawazoe
HPA:	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
MOF:	Metalorganic Framework (Rede Metalorgânica)
Naft:	MOF sintetizado a partir do ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico
NDC:	Ácido naftaleno dicarboxílico
SBU:	Secondary Building Unit (Unidade Secundária de Construção)
Teref:	MOF sintetizado a partir do ácido tereftálico
TG:	Termogravimetria
Trim:	MOF sintetizado a partir do ácido trimésico

# SUMÁRIO

1. Introdução .....	16
2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1. Redes metalorgânicas.....	19
2.1.1. Centros metálicos .....	22
2.1.2. Ligantes orgânicos de carboxilatos .....	23
2.1.3. Síntese .....	26
2.1.4. Aplicações .....	27
2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	30
3. Objetivos .....	33
3.1 Objetivo geral.....	33
3.2 Objetivos específicos.....	33
4. Materiais e Métodos .....	34
4.1 Reagentes e Solventes .....	34
4.2 Materiais.....	34
4.3 Métodos de síntese dos MOFs .....	34
4.3.1 Síntese do tereftalato de cobre 1:2 .....	34
4.3.2 Síntese do tereftalato de cobre 2:1 .....	35
4.3.3 Síntese do adipato de cobre 1:2.....	35
4.3.4 Síntese do adipato de cobre 2:1 .....	35
4.3.5 Síntese do fenolato de cobre 1:2.....	36
4.3.6 Síntese do fenolato de cobre 2:1.....	36
4.3.7 Síntese do naftaleno dicarboxilato de cobre 1:2.....	37
4.3.8 Síntese do naftaleno dicarboxilato de cobre 2:1 .....	37
4.3.9 Síntese do trimesato de cobre 1:2.....	37
4.3.10 Síntese do trimesato de Cobre 2:1 .....	38
4.4 Análise da interação entre o naftaleno e os MOFs.....	38
4.5 Métodos de caracterização dos compostos.....	38
4.5.1 Análise elementar.....	38
4.5.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho .....	39
4.5.3 Espectroscopia Eletrônica .....	39

4.5.4	Termogravimetria (TG).....	39
4.5.5	Difração de raios-X de pó .....	40
4.5.6	Área superficial específica e distribuição e volume de poros .....	40
5.	Resultados e Discussão .....	41
5.1	Síntese dos MOFs.....	41
5.2	Espectroscopia vibracional no infravermelho .....	43
5.2.1	Análise do modo de coordenação entre o cobre e o ligante .....	49
5.3	Termogravimetria.....	51
5.4	Difração de raios-X de pó .....	60
5.5	Caracterização textural.....	68
5.6	Espectroscopia Eletrônica .....	75
5.7	Estudo da interação dos MOFs com naftaleno.....	79
5.7.1	Análise dos espectros vibracionais no infravermelho após a interação com naftaleno.....	79
5.7.2	Termogravimetria dos compostos após a interação com naftaleno.....	86
5.7.3	Caracterização textural dos compostos após a interação com naftaleno.....	95
6.	Conclusões .....	100
7.	Referências bibliográficas .....	102

# 1. Introdução

O desenvolvimento de compostos porosos tem recebido grande atenção da ciência e da indústria devido ao grande número de possibilidades de aplicações, tais como em processos de separação e estocagem de gases, catálise heterogênea e adsorção química.

Dentro da classe de materiais porosos ordenados um dos mais estudados são as zeólitas, entretanto alguns fatores restringem a utilização destes materiais como adsorventes, tais como o difícil controle das reações de síntese, o número limitado de canais estruturais disponíveis, a complicada modificação da estrutura e das propriedades destes compostos e também as dimensões de poros que permitem a aplicação apenas a moléculas com tamanhos compatíveis [1]. Para aumentar a diversidade estrutural de materiais porosos iniciou-se o desenvolvimento de compostos que poderiam ser definidos pelas condições de síntese e materiais de partida.

Estudos levaram ao surgimento de polímeros de coordenação, com extensas redes constituídas de agrupamentos metálicos coordenados a ligantes orgânicos multidentados. Dentro desta classe de materiais com poros bem definidos destacam-se as redes metalorgânicas (metal organic frameworks – MOFs) que, conforme reportado na literatura, possuem interessantes características, como: grande área superficial, cristalinidade, alta porosidade mantida mesmo após a remoção do solvente, forte interação metal-ligante, estabilidade térmica a temperaturas superiores a 400°C, reversível adsorção/dessorção de moléculas de interesse e alta estabilidade mecânica [2].

Os métodos mais comuns empregados para obtenção dos MOFs são síntese hidrotérmica, síntese solvotérmica e por técnica de difusão lenta, garantindo flexibilidade, diversidade estrutural e controle de geometria dos compostos formados [3]. Entretanto, a concepção e síntese destas estruturas dependem principalmente do comportamento de coordenação do íon metálico aos ligantes orgânicos como blocos formadores, da relação metal-ligante e das condições experimentais [4].

Por isso a escolha apropriada do ligante orgânico desempenha um papel vital na síntese de MOFs, podendo propiciar versatilidade de sítios de ligação e formação de compostos com propriedades diferenciadas [5]. Ácidos carboxílicos estão dentre os grupos funcionais mais utilizados como ligante e, segundo a literatura, são responsáveis pela formação de redes direcionais e robustas [6,7], devido à capacidade de ponte e comportamento versátil de



coordenação. Ligantes di- e tricarboxilatos são considerados excelentes unidades formadoras e tem sido largamente usados na preparação de MOFs [8,9].

O desenvolvimento de compostos metalorgânicos porosos na química de coordenação tem sido intensivo não somente pela estrutura topológica diferenciada, mas também pela diversidade de aplicação no campo da catálise heterogênea, luminescência, armazenamento, separação e purificação de gases, liberação controlada de fármacos, adsorção seletiva, como sensor químico, dentre outros [10,11].

A combinação de altos níveis de porosidade, área superficial, tamanho de poro e abrangente composição química com combinação inorgânica/orgânica tem dado a estes materiais a atenção de muitos pesquisadores e da indústria, que consideram que o desenvolvimento destas estruturas metalorgânicas ainda está no início, e há muito para ser desenvolvido e aperfeiçoado para ampliação de suas aplicações.

Dentre as aplicações potenciais dos compostos metalorgânicos em desenvolvimento está seu uso na remoção de contaminantes ambientais. A utilização de adsorventes porosos para remoção de contaminantes ambientais é considerada superior a outras técnicas para descontaminação em virtude do baixo custo, da ampla gama de aplicações, por ser de fácil operação e possibilitar a regeneração dos adsorventes, gerando pequena quantidade de produtos secundários nocivos [12].

A remoção eficiente de poluentes do meio ambiente é uma questão importante do ponto de vista biológico e ambiental. Entre os processos geradores de contaminantes por fonte antropogênicas, principalmente em processos industriais e por veículos automotores, está a combustão incompleta da matéria orgânica que gera material particulado fino. Dentre os principais constituintes orgânicos de particulado fino, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), tanto pela frequência em que são encontrados, quanto pela toxicidade inerente a estas substâncias.

Os HPAs são encontrados como contaminantes em diferentes matrizes ambientais, sendo considerados mutagênicos e carcinogênicos. Os HPAs de baixo peso molecular apresentam toxicidade ainda maior, já que possuem uma elevada hidrofobicidade, alta volatilidade e conseqüentemente grande biodisponibilidade. Dentre eles está o naftaleno, hidrocarboneto aromático cuja molécula é constituída por dois anéis benzênicos condensados, encontrado em grandes concentrações em ambientes contaminados por HPAs [13]. Alguns estudos envolvendo o

processo de adsorção de gases tóxicos em diferentes MOFs estão descritos na literatura, entretanto, apenas estudos iniciais, relatam a adsorção do naftaleno nesse tipo de material.

Neste trabalho propomos a síntese de estruturas metalorgânicas contendo unidades metálicas de cobre e diferentes di- e tricarboxilatos visando à obtenção de compostos capazes de adsorver o naftaleno, para tanto, a influência do ligante e a relação estequiométrica metal:ligante durante a síntese sobre a reatividade dos poros na adsorção do HPA naftaleno foram estudados.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Redes metalorgânicas

A formação de sólidos porosos a partir da interação de unidades de blocos construtores é estudada pela química de coordenação e envolve um processo conhecido como reconhecimento molecular, que consiste na capacidade de uma molécula se ligar a outra que a complementa, por automontagem, conferindo ao material obtido propriedades diferentes dos encontrados nos precursores. Estes novos compostos originados por ligações de coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos resultando em sólidos com morfologias e estruturas diferentes de outras classes de materiais já estudados, propiciou o surgimento das chamadas redes metalorgânicas (metal-organic frameworks – MOFs), termo empregado a partir da década de 90 nos trabalhos de Yaghi et al. [14].

Em 2013, Batten et al. [15] conduziu um estudo para elaborar a melhor definição para MOFs baseada em suas principais características. Por definição, redes metalorgânicas são compostos formados pela coordenação de íons metálicos a ligantes orgânicos resultando em estruturas cristalinas bem definidas com vazios intersticiais de uma, duas ou três dimensões. Os MOFs apresentam propriedades bastante interessantes, como diversidade estrutural, baixa densidade, estabilidade térmica, alta área superficial, elevado volume de poro, com grande interesse para o desenvolvimento tecnológico e aplicação em diversas áreas, tais como em separação e armazenamento de gases, liberação controlada de fármaco, catálise química, dentre outros.

O planejamento da síntese de uma estrutura metalorgânica consiste na escolha adequada do precursor metálico e do ligante orgânico e na definição das condições reacionais de síntese. O metal definirá a topologia de rede, devido à sua geometria específica e interação com o ligante, enquanto a flexibilidade do ligante, sua funcionalização e seu comprimento (distância entre os átomos coordenantes) influenciará significativamente a estrutura e poros do polímero de coordenação, características determinantes para definição da aplicação do composto. Em geral, utilizam-se ligantes orgânicos polidentados associados a grupos funcionais, como: ácidos carboxílicos, aminas, amidas, ésteres, sulfonatos, entre outros, podendo ser de natureza aromática ou alifática, que possuam átomos doadores de elétrons, fator importante para expansão da estrutura.

A estrutura final do composto depende do arranjo entre o ligante orgânico e o centro metálico, podendo formar cadeias de coordenação 1D, camadas metalorgânicas 2D ou redes metalorgânicas 3D. O esquema básico de formação de MOF está representado na Figura 1.

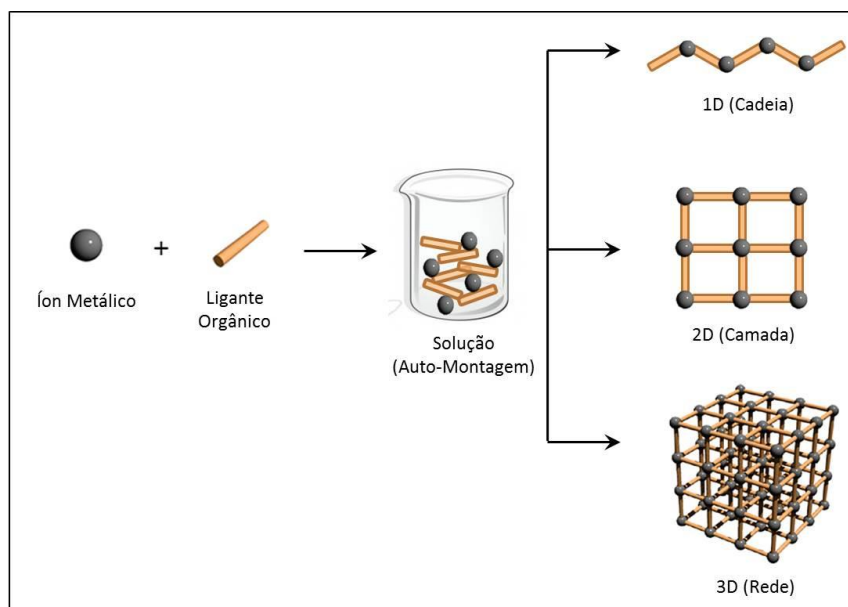
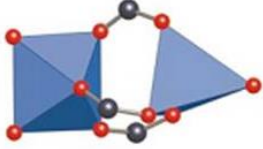

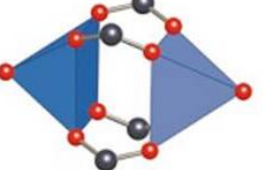

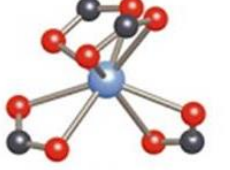

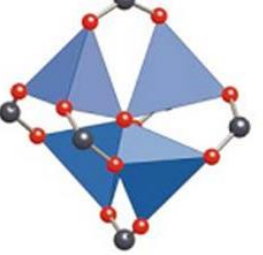

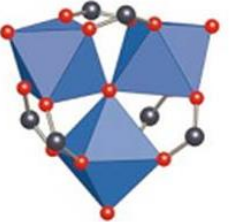



Figura 1 - Representação esquemática da formação de MOF  
Fonte: Adaptado [16]

Yaghi e O'Keeffe [17] reportaram estudos teóricos para explicar os princípios que embasam a formação estrutural dos MOFs e devido à dificuldade de prever a estrutura do material metalorgânico a partir apenas dos precursores metálicos e orgânicos foi adotado o conceito de Unidades Secundárias de Construção (SBUs), que são unidades geométricas simples constituídas por grupamentos inorgânicos unidos por componentes orgânicos.

Em relação à topologia, considera-se que todos os MOFs são formados por estas unidades resultantes da ligação de íons metálicos a átomos doadores, como oxigênio e nitrogênio, com os ligantes orgânicos desempenhando papel fundamental na interconexão destas SBUs. O desenvolvimento dos MOFs trouxe uma nova concepção para materiais cristalinos com sua representação estrutural formada por estruturas moleculares com formatos pré-estabelecidos. A Figura 2 ilustra as possíveis SBUs definidas por Yaghi et al [17].

	Unidades Inorgânicas	SBU	Exemplos
(a)			MOF-74: SBU $Zn_3O_3(CO_2)_3$
(b)			HKUST-1: SBU $Cu_2(CO_2)_4$
(c)			MOF-31: SBU $Zn(CO_2)_4$
(d)			MOF-5: SBU $Zn_4O(CO_2)_6$
(e)			MIL-101: SBU $Cr_3O(CO_2)_6$

Oxigênio - vermelho; Carbono - cinza; poliedro metal-oxigênio - azul;  
polígono definido pelos átomos de carbono do ligante - vermelho

Figura 2 - Exemplos de SBUs  
(a) triângulo, (b) quadrado, (c) tetraedro, (d) octaedro e (e) prisma trigonal  
Fonte: Adaptado [17]

A síntese de compostos partindo do mesmo precursor metálico se coordenando com ligantes de tamanhos diferentes ou ligantes com grupos funcionais distintos em sua estrutura resultará em redes metalorgânicas com a mesma topologia de rede, porém com volumes de poros e estruturas diferenciados, esta classe de materiais é denominada MOFs isoreticulares. O efeito da mudança de ligante é apresentado na Figura 3.

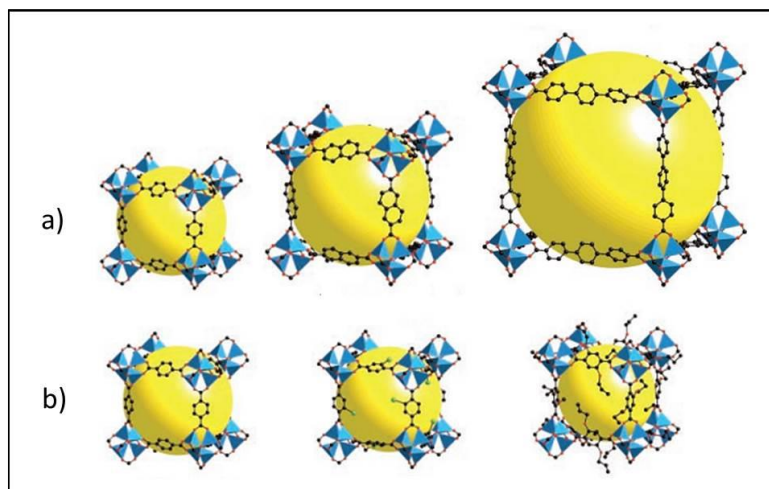


Figura 3 - Série de redes metalorgânicas isoreticulares

a) aumento do volume de poro a partir do aumento do tamanho do ligante. b) variação da funcionalidade do ligante.

Fonte: [18]

### 2.1.1. Centros metálicos

Em relação ao centro metálico, vários íons metálicos já foram reportados na literatura. Os primeiros estudos de síntese destas estruturas metalorgânicas que originaram os MOFs considerados referência na química de coordenação, HKUST-1 [19] e MOF-5 [20], basearam-se no cobre e zinco, respectivamente. No HKUST-1, SBUs de cobre são coordenadas a 1,3,5-benzenotricarboxilatos (BTC), enquanto no MOF-5 grupamentos de  $Zn_4O$  se coordenaram a 1,4-benzenodicarboxilatos (BDC).

Desde então, muitos outros MOFs com altas áreas superficiais e elevada porosidade foram obtidos a partir de diversos precursores metálicos exibindo características estruturais interessantes, como MIL-53 [21] e MIL-100 [22] ambos têm como centro metálico o alumínio, e o BDC e BTC, respectivamente, como ligantes orgânicos, o MIL-101 [23] também usa o BDC como ligante e utiliza o cromo como íon metálico, o UiO-66 [24] é formado da coordenação do zircônio ao tereftalato, o MIL-88 [25] tem o ferro coordenado ao tereftalato. E assim, muitos outros metais têm sido empregados nas sínteses de MOFs, como molibdênio, platina, rutênio, itérbio, paládio, cobalto, manganês, níquel, dentre outros [26-28].

O estudo do cobre como centro metálico em estruturas metalorgânicas tem grande relevância na química de coordenação. Alguns compostos que utilizam o cobre como precursor

metálico demonstram propriedades químicas raras na transferência de oxigênio, adição oxidativa e hidrogenação homogênea [29].

O Acetato de Cobre II monohidratado tem sido estudado como precursor metálico em redes metalorgânicas. Sua estrutura apresenta carboxilatos fazendo a ponte entre dois íons de Cu(II) e duas moléculas de água coordenadas axialmente ao longo do eixo Cu-Cu, formando uma molécula dimérica centrossimétrica, como mostrado na Figura 4. Desde a descoberta da estrutura dimérica do acetato de cobre, sua coordenação como centro metálico a carboxilatos formando complexos metalorgânicos tem sido estudada [30].

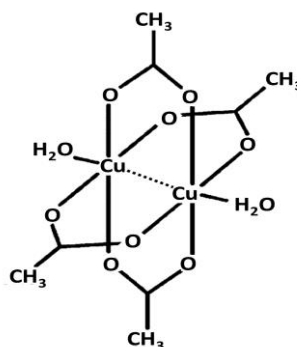


Figura 4 - Estrutura dimérica do acetato de cobre (II)

Fonte: [31]

### 2.1.2. Ligantes orgânicos de carboxilatos

Dentre diversos estudos reportados, os ligantes orgânicos com grupos carboxilatos (RCOO-) tem especial interesse devido à alta versatilidade, pois podem adotar grande variedade de modos de coordenação, originando compostos mononucleares, binucleares ou poliméricos. Estudos cristalográficos identificaram quatro tipos de pontes de carboxilatos, uma monoatômica e três triatômicas (sin-sin, anti-anti e anti-sin) que envolvem os dois átomos de oxigênio do grupo carboxílico [32-34]. As conformações triatômicas estão representadas na Figura 5.

A ponte monoatômica e a triatômica com configuração sin-sin geralmente formam estruturas diméricas. As pontes triatômicas do tipo anti-anti e anti-sin favorecem a formação de estruturas poliméricas, em cadeia ou em camadas. A ponte monoatômica é, usualmente, acompanhada por outros tipos de ponte, não sendo a única ligação entre os íons metálicos.

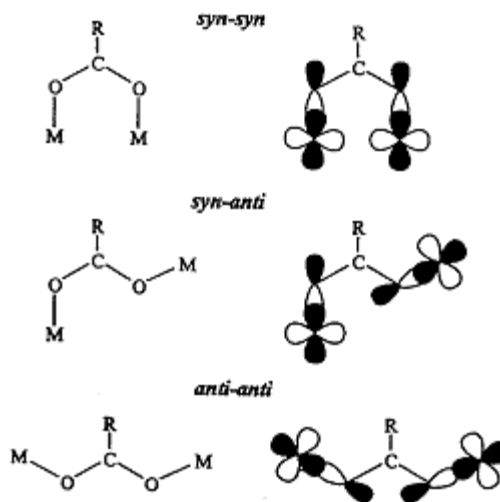


Figura 5 - Possíveis conformações para pontes de carboxilato

Fonte: [35]

O uso de ácidos carboxílicos polidentados como precursores dos ligantes orgânicos tem mostrado ser a chave para síntese de compostos porosos com elevadas áreas superficiais devido a sua geometria e propriedades químicas. As vantagens da utilização deste tipo de ligante incluem disponibilidade comercial, baixo custo e estabilidade térmica ao se coordenar com o centro metálico [35].

Dentre os ácidos carboxílicos empregados como precursores orgânicos, os aromáticos di- e tricarboxílicos são os mais estudados, como o tereftálico, 2,6 - naftaleno dicarboxílico e trimésico. Primeiramente, possuem energia de decomposição mais alta em comparação com ligantes não-aromáticos proporcionando ao composto obtido maior estabilidade térmica e devido à disponibilidade de dois ou três sítios de coordenação em um único núcleo aromático ao serem desprotonados, torna possível a formação de diversas estruturas metalorgânicas com alta capacidade de adsorção e seletividade [36-40]. Uma desvantagem que ligantes desse tipo apresentam é a tendência de possuírem estruturas rígidas que dependendo da aplicação podem não ser desejáveis.

Muitos estudos na literatura abordam o uso bem sucedido do ácido tereftálico como ligante orgânico na formação de redes metalorgânicas. Um dos primeiros relatos da síntese de complexos porosos de metais com tereftalato foi o de Cueto et al. [41], que sintetizou tereftalato



de cobre trihidratado e estudou a condutividade e suscetibilidade magnética do composto. O primeiro tereftalato com alta área superficial,  $545 \text{ m}^2/\text{g}$ , foi relatado por Seki et al. [42], com centro metálico de cobre e estrutura em gaiola (paddlewheel). Carson et al. [43] se aprofundou nas pesquisas e sintetizou tereftalato de cobre em DMF, obtendo um composto com geometria piramidal e formando ponte bidentada na coordenação do ligante ao dímero de cobre. A área superficial obtida foi de  $625 \text{ m}^2/\text{g}$  e observou-se comportamento ferromagnético, com possíveis aplicações em separação de gases e catálise.

Dentre os trabalhos que utilizaram como ligante o ácido 2,6—naftaleno dicarboxílico, é possível encontrar o de Moon et al. [44] que sintetizou um composto metalorgânico poroso tridimensional, com fórmula proposta de  $[\text{Mn}(\text{NDC})(\text{DEF})]$ , sendo NDC o ligante e DEF o solvente reacional dietilformamida. O composto obtido apresentou estrutura cristalina e microporosa, com área superficial específica de  $191 \text{ m}^2/\text{g}$  e os autores propuseram como aplicação a adsorção de gases para purificação e separação.

Entre os ligantes tricarboxílicos há muitos estudos com compostos derivados do ácido trimésico, principalmente em adsorção de gases [45-46]. Xie et al. [47], sintetizou trimesato de cobre e o aplicou na separação de  $\text{CO}_2$ , com resultados satisfatórios. A estrutura obtida apresentou boa cristalinidade e estabilidade térmica e área superficial de  $934 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Para aplicações que requerem flexibilidade dos ligantes, pode-se optar por ácidos aromáticos dicarboxílico, porém flexíveis, que apesar do anel podem adotar diferentes modos de coordenação de acordo com a conformação requerida pelo centro metálico apresentando grande potencial para construir diferentes redes supramoleculares. Sua estrutura flexível pode originar potenciais sítios de ligação hidrogênio e interações do tipo  $\pi - \pi$  baseadas na livre rotação da ligação  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$  do grupo carboxilato [48].

Um exemplo deste tipo de ligante é o ácido fenilenodiacético, que possui reportado na literatura estudos da sua coordenação com centros metálicos formando estruturas coordenadas metalorgânicas. Yang et al. [49], estudou complexos de coordenação do zinco com isômeros do fenilenodiacético misturados com ligante nitrogenado. Os compostos obtidos apresentaram diferentes estruturas: unidimensionais, redes tridimensionais e interpenetrações. Os autores sugeriram a aplicação dos materiais obtidos como sensores fotoluminescentes.

Outra opção para ligantes flexíveis, porém não aromáticos, são os ligantes derivados de ácidos alifáticos dicarboxílicos saturados, que apresentam versatilidade de coordenação e

conformacional devido à cadeia de ligações simples que propicia ligações flexíveis para construção supramolecular de redes metalorgânicas [50].

O ácido adípico é um exemplo de ligante dicarboxílico alifático usado na síntese de redes porosas metalorgânicas. Cechová et al. [51], sintetizou e caracterizou complexos de centro metálico de cobre coordenados a misturas de adipato com outros ligantes. Os compostos obtidos apresentaram diferentes modos de coordenação em ponte, como era esperado para as ligações flexíveis do adipato e estruturas cristalinas uni- e bidimensionais.

A Figura 6 mostra a representação estrutural dos ligantes comentados anteriormente.

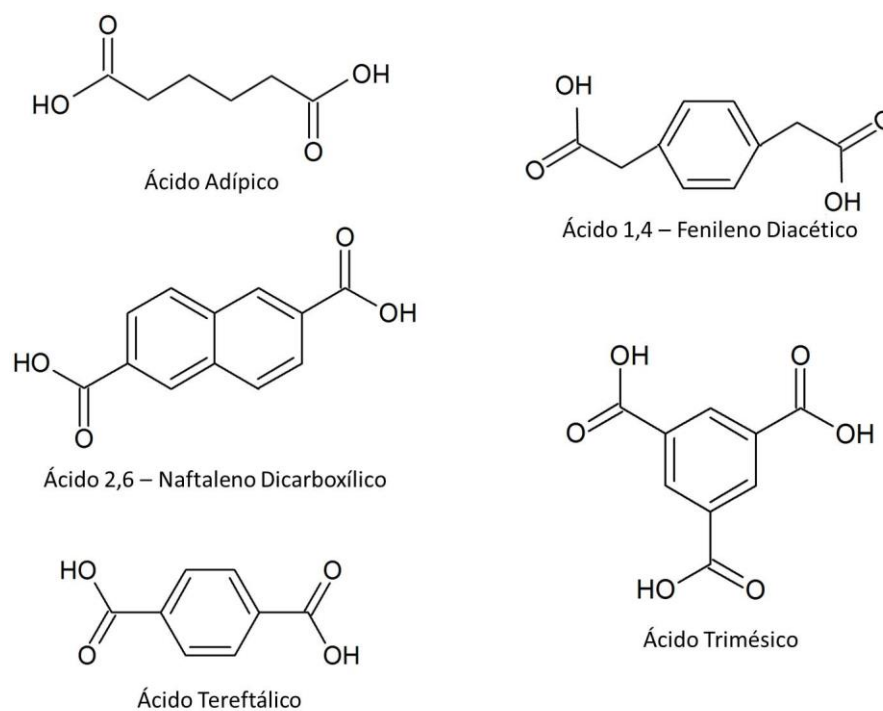


Figura 6 - Estruturas de ligantes orgânicos carboxílicos

### 2.1.3. Síntese

Alguns parâmetros devem ser levados em consideração para realização da síntese destas estruturas metalorgânicas, para que a funcionalidade e conformação do ligante orgânico sejam mantidas e ele esteja suficientemente ativo para se coordenar ao metal. Tipicamente a síntese de

uma rede metalorgânica é realizada pela precipitação do produto a partir de uma solução dos precursores metálico e orgânico.

A obtenção do composto pode ocorrer tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas elevadas, através de métodos solvotérmicos e hidrotérmicos [52-54]. Existem também outros métodos de síntese, tais como: por difusão lenta [55], eletroquímico [56-57], mecanoquímico [58-59], assistidos por micro-ondas [60-61]. Os solventes mais comumente utilizados, além da água, são álcoois, dialquilformamidas e dialquilsulfóxidos. Recentemente, a aplicação do N, N-Dimetilformamida como solvente tem tornado-se usual para síntese de MOFs por causa do alto ponto de ebulição, do controle do pH e da capacidade de dissolver ácidos carboxílicos de baixa solubilidade em água e álcoois. O tempo de reação pode variar de alguns minutos para até dias de duração.

Sínteses que utilizam o método hidro (solvo) térmico são os mais estudados, até o momento. Utilizando-se de água e/ou outro solvente orgânico e aliando a aplicação de temperatura elevada este método tem se mostrado eficiente na obtenção de sólidos cristalinos, com rendimentos consideráveis [62].

Os principais parâmetros que devem ser estabelecidos e acompanhados na realização da síntese destes materiais são: concentração e proporção molar dos reagentes, natureza dos precursores, temperatura, pH, tempo de reação e rota de síntese. A variação destes parâmetros, mesmo que mínima, pode alterar significativamente a geometria e a dimensão da rede obtida. Portanto, estruturas diferentes podem ser obtidas a partir dos mesmos precursores dependendo da aplicação de interesse.

#### **2.1.4. Aplicações**

Devido sua diversidade estrutural, as redes metalorgânicas podem ser utilizadas em inúmeras áreas de aplicação. A definição específica da aplicação pode ser alcançada pela alteração apropriada da estrutura através das condições de síntese e da escolha dos precursores metálicos e orgânicos.

Devido à natureza porosa permanente das redes metalorgânicas, estes compostos aceitam a introdução de substratos sensoriais em sua estrutura, possibilitando sua aplicação como sensores fotoluminescentes, que emitem luz através da transferência de energia entre o íon

metálico e o ligante, ao responder a um estímulo externo com comprimento de onda e temperatura específicos [63]. A definição da cor de emissão e sua intensidade se dão pela escolha do centro metálico [64]. Chen et al. [65] reportou o uso de MOFs baseados em lantanídeos como sensores químicos fotoluminescentes, devido ao seu alto número de coordenações possíveis observou alta capacidade sensorial quando moléculas de DMF foram introduzidas em sua estrutura.

As propriedades magnéticas constituem atributos muito atrativos em alguns tipos de MOFs. Tal característica é gerada no material através da assimilação de cargas de momentos magnéticos pelo centro metálico ou ligantes orgânicos de estrutura aberta e a interação existente entre ambos [66]. Recentemente, Tim et al. [67] sintetizou um MOF com centro metálico de ferro e ligantes orgânicos baseados em estruturas fenólicas e o estudo de suas propriedades magnéticas revelou transição de fase magnética de longo alcance a 7 K.

O estudo sobre aplicações biomédicas de compostos metalorgânicos têm crescido expressivamente, principalmente no transporte de fármacos. Estruturas orgânicas têm propensão a biocompatibilidade e a habilidade de absorver muitos tipos de medicamentos, porém não possuem mecanismo para dispersão controlada do fármaco no organismo, enquanto materiais inorgânicos são capazes de transferir a medicação a uma taxa controlada devido a sua estrutura porosa ordenada. Os MOFs aliam ambas as funcionalidades, tornando-se um importante material para este tipo de aplicação [68]. Brenda et al. [69] estudou o encapsulamento de um tipo de aspirina por um MOF sintetizado a partir dos precursores ferro e ácido trimésico e conseguiu estabelecer a relação direta entre a dosagem de dispersão do fármaco com o volume de poro do MOF.

Devido à sua natureza porosa e estabilidade térmica, MOFs têm grande potencial na aplicação como catalisadores. Por terem amplo alcance de ajuste de tamanho de poros e estrutura podem acomodar grande diversidade de reações catalíticas, com os íons do centro metálico atuando como sítios ativos [70-71]. O uso do MOF como catalisador sólido tem como vantagens a fácil separação do produto por centrifugação e a possibilidade de reutilização. Na catálise heterogênea as redes metalorgânicas têm sido utilizadas em transformações orgânicas, como oxidação, epoxidação, hidrogenação, entre outros [72]. No estudo reportado por Mariya et al. [73] aplicou-se diferentes tipos de MOFs como catalisadores na reação de Fenton constatou-se que

o MOF com centro metálico de cromo foi o que apresentou maior atividade catalítica para esta aplicação específica.

E por fim, o uso das redes metalorgânicas como adsorventes é o tipo de aplicação mais usual, através da estocagem de gases, separação e purificação de gases e remoção de gases tóxicos do ambiente através da adsorção em sua estrutura porosa. O armazenamento eficiente de gases nos MOFs depende de diversos fatores, tais como elevada área superficial, tamanho de poro adequado, funcionalidade do ligante e calor de adsorção [2].

Esta classe de materiais pode substituir satisfatoriamente compressores de multi-estágio e alta pressão na estocagem de gases, promovendo maior segurança e viabilidade econômica. Sua estrutura flexível e variedade de geometrias permite a estocagem de gases a pressões mais baixas e temperaturas moderadas. Grande parte das pesquisas na utilização de MOFs para estocagem de gases visa o hidrogênio, mais de 150 compostos diferentes de metalorgânicos microporosos já foram sintetizados e testados para este fim. Kaye et al. [74] preparou satisfatoriamente um MOF com precursores de zinco e ácido tereftálico que mostrou potencial de estocagem de hidrogênio superior a 7,1 % em massa.

Industrialmente, técnicas para separação e purificação de gases sempre demandaram consumos elevados de energia, temperaturas críticas de trabalho (criogenia) e membranas poliméricas extremamente caras. No entanto, nos últimos anos o desenvolvimento de processos de separação de gases baseados na adsorção tem atraído grande interesse principalmente pela característica ambientalmente correta deste tipo de processo, tornando a síntese de materiais porosos adsorventes com alta área superficial alvo de muitos estudos [75-76]. O processo adsorativo de separação ou purificação de gases depende da capacidade de adsorção e seletividade do MOF e consiste na passagem da mistura gasosa por uma coluna ou leito fixo preenchido pelo material metalorgânico (adsorvente), a separação poderá ocorrer por diferentes mecanismos, entre eles diferença de tamanho ou formato das moléculas gasosas, pela diferença de intensidade da interação dos adsorbatos com o adsorvente ou pela diferença entre as taxas de difusão dos gases através do MOF [77-78]. O alto poder de separação/purificação é resultado do equilíbrio e contínuo contato do gás com o adsorvente durante o processo. Dentre inúmeras pesquisas relatadas na literatura sobre este assunto destacam-se a produção de  $N_2$  e  $O_2$  a partir do ar, produção de  $CH_4$  a partir do gás natural e purificação de  $H_2$  [79-81].

Ainda se tratando da aplicação de MOFs na adsorção de gases, especificamente na remoção de gases tóxicos do ambiente é possível ressaltar um expressivo desempenho das redes metalorgânicas nesta área de aplicação, através dos resultados reportados na literatura [82-84] com porcentagens satisfatórias na remoção de CO<sub>2</sub> e CO do ar [85-86], dessulfurização do gás natural [87-89] e captura de gases orgânicos voláteis, como o BTX (benzeno, tolueno e xileno) e outros tipos de hidrocarbonetos [90].

## **2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são moléculas constituídas somente por átomos de hidrogênio e carbono formados pela fusão de dois ou mais anéis aromáticos em arranjos lineares, angulares ou em agrupamentos. Estes anéis benzênicos dividem um ou mais lados e contém elétrons deslocalizados [91-92].

Os HPAs são moléculas apolares e lipofílicas e devido a sua baixa solubilidade em água tendem a permanecer dispersas no ambiente após sua emissão, a solubilidade diminui logaritmicamente à medida que o número de anéis aumenta. São extremamente voláteis tendendo a existir na fase gasosa ou quando sólidos possuem temperatura de sublimação baixa.

Estes hidrocarbonetos são moléculas orgânicas resultantes de inúmeras reações naturais e antropogênicas. As maiores fontes naturais de emissão de HPAs são através de erupções vulcânicas e incêndios florestais espontâneos. A emissão antropogênica ocorre principalmente na combustão incompleta de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo e em atividades industriais [93].

A produção de HPAs durante a combustão incompleta de material orgânico é resultante da formação de moléculas pequenas instáveis em altas temperaturas, que se recombina com outros radicais para formar moléculas maiores e mais estáveis. Uma vez formados os HPAs podem sofrer reações pirossintéticas, originando estruturas mais complexas com anéis altamente condensados [94].

A figura 7 mostra exemplos de estruturas de HPAs mais comumente encontrados em emissões de poluentes.

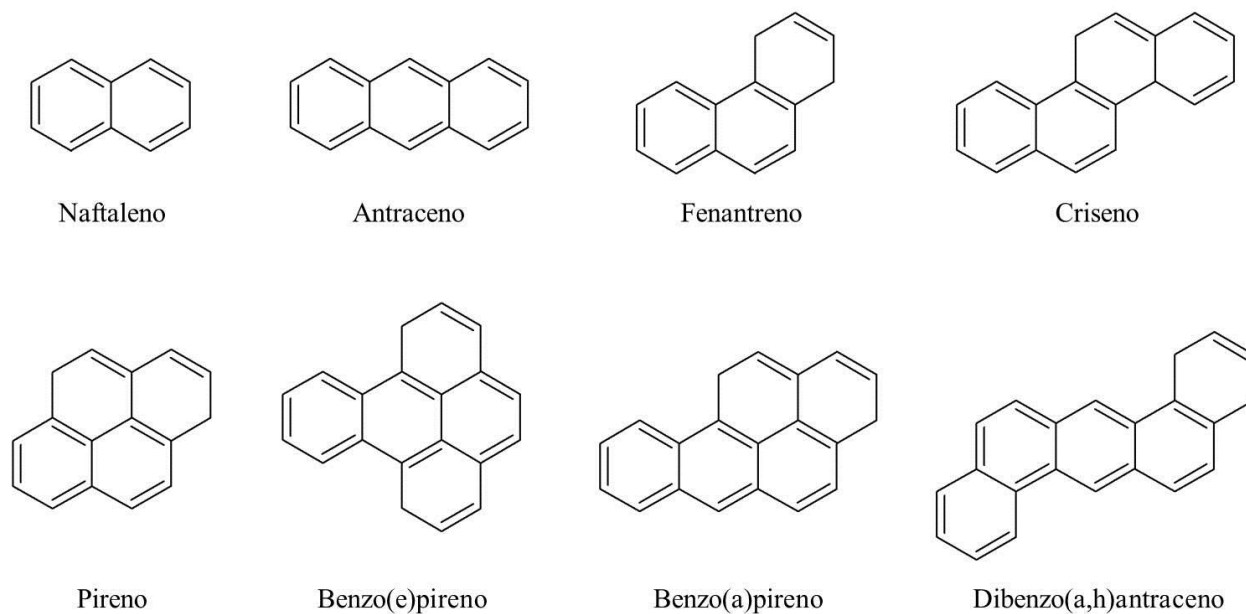


Figura 7 - Exemplos de estruturas de HPAs

Antes do grande avanço industrial no século XX havia um equilíbrio entre a emissão e a degradação natural de HPAs, mantendo a concentração no ambiente baixa e constante. Com o aumento do desenvolvimento industrial, esse balanço natural foi alterado e a razão de HPAs disperso no ambiente tem aumentado constantemente [95].

Ações para diminuição da emissão destas moléculas ou mesmo para remoção do ambiente são extremamente importantes, pois os HPAs possuem altos níveis de toxicidade e são imunossupressores, sendo associados a doenças carcinogênicas e danos genéticos [96-97]. Como são comumente encontrados no ar, solo e água torna-se praticamente impossível evitar a exposição humana a estes compostos, que pode ocorrer pela respiração do ar contaminado, pelo contato com a pele e através do consumo de alimentos e bebidas contaminados a partir do solo ou em seu processo de fabricação. A presença deste tipo de hidrocarboneto nas diversas matrizes ambientais foram especificamente abordadas por Menzie et al. [98]

Os HPAs podem ser divididos em duas categorias de acordo com o tamanho da cadeia. Hidrocarbonetos formados pela condensação de até seis anéis aromáticos são conhecidos como HPAs de baixo peso molecular, já aqueles que possuem sete ou mais anéis são chamados de HPAs de alto peso molecular. Os HPAs de baixo peso molecular apresentam toxicidade ainda maior, já que possuem uma elevada hidrofiliabilidade, alta volatilidade e conseqüentemente grande

biodisponibilidade. Dentre eles está o naftaleno, hidrocarboneto aromático cuja molécula é constituída por dois anéis benzênicos condensados, encontrado em grandes concentrações em ambientes contaminados por HPAs [99]. A tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas do naftaleno.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do naftaleno

Fórmula molecular	$C_{10}H_8$
Massa molar	128,18 g/mol
Ponto de fusão	80 °C
Ponto de ebulição	218 °C

Estudos mostram que a presença de naftaleno (HPA de menor peso molecular) no ar pode causar irritação nos olhos e obstrução das vias respiratórias. Trabalhadores expostos a grandes quantidades de naftaleno, através da inalação do gás desenvolveram anormalidades no sangue e fígado, devido à alta solubilidade do naftaleno em lipídios, que torna rápida a absorção da molécula pelo trato gastrointestinal.

Embora existam inúmeros estudos abordando a adsorção de diferentes tipos de gases em estruturas metalorgânicas, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho envolvendo a adsorção de naftaleno na fase gasosa em materiais porosos metalorgânicos, há apenas estudos iniciais que reportam a adsorção de naftaleno na fase líquida em MOF.

Maes et al. [100] abordou o uso de MOF para separação do naftaleno e dois de seus isômeros (1 e 2-metil-naftaleno) na fase líquida (usando solvente alifático), através da diferença de interação entre os isômeros com o adsorvente, resultado em tempos de difusão diferentes. O MOF utilizado apresentava a estrutura  $Cu_2(BDC)_2(dabco)$ , em que BDC = ácido tereftálico e dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ou  $N_2(C_2H_4)_3$ . Recentemente, Dai et al. [101-102] estudou por espectroscopia de fluorescência a adsorção do naftaleno na fase líquida em MOF obtido comercialmente e baseado nos precursores ferro e ácido trimésico. O estudo abordou qualitativamente a adsorção através do aparecimento e deslocamento de bandas de absorção nos espectros obtidos.



## 3. Objetivos

### 3.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar redes metalorgânicas (MOFs) com centro metálico de cobre coordenado a carboxilatos derivados de ácidos di- e tri-carboxílicos com capacidade de adsorver contaminantes ambientais constituídos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), especificamente o naftaleno.

### 3.2 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de metodologias sintéticas para a obtenção dos MOFs a partir da reação do acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) com os ligantes dicarboxílicos: ácido tereftálico ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ), ácido adípico ( $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})_2$ ), ácido 1,4-fenileno diacético ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ), ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico ( $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$ ) e o ligante tricarboxílico ácido trimésico ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ ).
- Estudo do efeito da relação estequiométrica entre o precursor metálico e o ligante sobre a estrutura dos MOFs obtidos.
- Caracterização dos MOFs obtidos utilizando: Análise Elementar, Espectroscopia Eletrônica no Estado Sólido, Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR), Termogravimetria, Difração de Raios X pelo método de pó e análise das propriedades texturais por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K.
- Desenvolvimento de metodologia para os estudos da adsorção do naftaleno nos compostos sintetizados.
- Caracterização da interação dos MOFs com o naftaleno, utilizando FT-IR, termogravimetria e propriedades texturais.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Reagentes e Solventes

Nas sínteses dos compostos foram utilizados os reagentes: acetato de cobre (II) monohidratado (Sigma-Aldrich, 98%), ácido 1,4-benzeno dicarboxílico (ácido tereftálico - Sigma-Aldrich, 98%), ácido 1,4-butano dicarboxílico (ácido adípico – Acros Organics, 99%), ácido 1,4-fenileno diacético (Sigma-Aldrich, 98%), ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (Sigma-Aldrich, 95%), ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico (ácido trimésico - Sigma-Aldrich, 95%).

Os solventes utilizados nas sínteses e na lavagem dos compostos sintetizados foram: álcool etílico (Neon, 99,8%), N,N-dimetilformamida (DMF - Synth, 99,9%) e acetona (Synth, 99,8%).

### 4.2 Materiais

Foram utilizados além de vidrarias em geral, frascos em teflon como reatores reacionais.

### 4.3 Métodos de síntese dos MOFs

#### 4.3.1 Síntese do tereftalato de cobre 1:2

A metodologia de síntese do tereftalato de cobre 1:2 (Teref 1:2) foi adaptada da literatura [42]. A síntese foi realizada na estequiometria de 1 mol de acetato de cobre para 2 mol de ligante. Pesou-se 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre e 0,42g (2,50 mmol) de ácido tereftálico, que foram separadamente dissolvidos em 10 mL de DMF, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado à estufa a 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Foi obtido sólido azul esverdeado.

### 4.3.2 Síntese do tereftalato de cobre 2:1

As etapas da síntese do tereftalato de cobre 2:1 (Teref 2:1) foram idênticas à síntese anterior, apenas as massas foram alteradas de acordo com a proporção proposta, usou-se a relação estequiométrica de 2 mol de acetato de cobre para 1 mol de ligante. 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre e 0,104g (0,625 mmol) de ácido tereftálico foram separadamente dissolvidos em 10 mL de DMF, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado à estufa a 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Sólido azul foi obtido.

### 4.3.3 Síntese do adipato de cobre 1:2

A síntese do adipato de cobre 1:2 (Adip 1:2) foi baseada na literatura [50] com adaptações. Utilizou-se a proporção estequiométrica de 1 mol de acetato de cobre para 2 mol de ligante. Dissolveu-se 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre em 10 mL de água destilada e 0,37g (2,50 mmol) de ácido adípico em 10 mL de álcool etílico, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado a estufa à 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada, álcool etílico e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Foi obtido sólido verde.

### 4.3.4 Síntese do adipato de cobre 2:1

As etapas da síntese do adipato de cobre 2:1 (Adip 2:1) foram idênticas à síntese anterior, apenas as massas foram alteradas de acordo com a proporção proposta, usou-se a relação estequiométrica de 2 mol de acetato de cobre para 1 mol de ligante. Dissolveu-se 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre em 10 mL de água destilada e 0,091g (0,625 mmol) de ácido adípico em 10 mL de álcool etílico, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado a estufa à 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com água

destilada, álcool etílico e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Um sólido azul foi obtido.

#### **4.3.5 Síntese do fenolato de cobre 1:2**

Para síntese do fenolato de cobre 1:2 (Fenil 1:2) utilizou-se a proporção estequiométrica de 1 mol de acetato de cobre para 2 mol de ligante. Dissolveu-se 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre em 20 mL de água destilada e uma solução contendo 0,49g (2,50 mmol) de ácido 1,4-fenileno diacético e 20 mL de álcool etílico foi preparada a 40°C e mantida sob agitação por 10 minutos para completa solubilização do ligante. As duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado à estufa a 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada, álcool etílico e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Foi obtido sólido verde.

#### **4.3.6 Síntese do fenolato de cobre 2:1**

As etapas da síntese do fenolato de Cobre 2:1 (Fenol 2:1) foram idênticas à síntese anterior, apenas as massas foram alteradas de acordo com a proporção proposta, usou-se a relação estequiométrica de 2 mol de acetato de cobre para 1 mol do ligante. Preparou-se uma solução contendo 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre dissolvido em 20 mL de água destilada e em seguida, foi adicionada a solução previamente preparada a 40°C com 0,125g (0,625 mmol) de Ácido 1,4-fenileno diacético em 20 mL de álcool etílico. A mistura foi deixada sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado à estufa a 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada, álcool etílico e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Foi obtido sólido azul.

#### **4.3.7 Síntese do naftaleno dicarboxilato de cobre 1:2**

A metodologia de síntese do naftaleno dicarboxilato de cobre 1:2 (Naft 1:2) foi adaptada da literatura [43]. Utilizou-se a proporção estequiométrica de 1 mol de acetato de cobre para 2 mol de ligante. 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre e 0,54g (2,50 mmol) de ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico foram separadamente dissolvidos em 10 mL de DMF, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado a estufa à 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Sólido azul esverdeado foi obtido.

#### **4.3.8 Síntese do naftaleno dicarboxilato de cobre 2:1**

As etapas da síntese do naftaleno dicarboxilato de cobre 2:1 (Naft 2:1) foram idênticas à síntese anterior, apenas as massas foram alteradas de acordo com a proporção proposta, usou-se a relação estequiométrica de 2 mol de acetato de cobre para 1 mol de ligante. 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre e 0,135g (0,625 mmol) de ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico foram separadamente dissolvidos em 10 mL de DMF, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado a estufa à 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Um sólido azul foi obtido.

#### **4.3.9 Síntese do trimesato de cobre 1:2**

A metodologia de síntese do trimesato de cobre 1:2 (Trim 1:2) foi baseada na literatura [46] com algumas adaptações. Utilizou-se a estequiometria de 1 mol de acetato de cobre para 2 mol de ligante. 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre e 0,53g (2,50 mmol) de ácido trimésico foram separadamente dissolvidos em 10 mL de DMF, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado a estufa a 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi

filtrado e lavado com DMF, água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Foi obtido sólido azul esverdeado.

#### **4.3.10 Síntese do trimesato de Cobre 2:1**

As etapas da síntese do trimesato de cobre 2:1 (Trim 2:1) foram idênticas à síntese anterior, apenas as massas foram alteradas de acordo com a proporção proposta, usou-se a relação estequiométrica de 2 mol de acetato de cobre para 1 mol de ligante. 0,25g (1,25 mmol) de acetato de cobre e 0,13g (0,625 mmol) de ácido trimésico foram separadamente dissolvidos em 10 mL de DMF, as duas soluções foram misturadas e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada em frasco reator de teflon selado e levado a estufa a 100°C por 48 horas. Após o tempo de síntese, o precipitado foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e acetona. O sólido foi seco em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas. Foi obtido sólido azul.

### **4.4 Análise da interação entre o naftaleno e os MOFs**

Aproximadamente 0,12g dos compostos sintetizados foram envolvidos por tecido poroso e colocados suspensos (não em contato direto) dentro de frascos vedados contendo cerca de 2g de naftaleno no interior. Os frascos foram levados à estufa aquecida a 80°C por 24 horas, com o objetivo de sublimar o hidrocarboneto e promover a interação do naftaleno gasoso com os MOFs sintetizados neste trabalho.

Após a interação do MOF com o naftaleno, ele foi caracterizado por espectroscopia vibracional no infravermelho, termogravimetria, análise da área superficial BET e distribuição de poros.

### **4.5 Métodos de caracterização dos compostos**

#### **4.5.1 Análise elementar**

A análise da composição percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos compostos sintetizados foi realizada em equipamento Elementar Analyzer CHN, modelo 2400 da

marca Perkin Elmer. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP-SP.

#### **4.5.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho**

Os compostos sintetizados foram analisados por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) em aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante/ZnSe. Foram realizadas 32 varreduras por espectro. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Centro de Estudos em Química da Unifei.

#### **4.5.3 Espectroscopia Eletrônica**

Os espectros eletrônicos de absorção dos compostos em estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro da marca ASD – Analytical Spectral Devices, modelo FieldSpec 3 Spectroradiometers, equipado com sonda de fibra óptica com faixa espectral de detecção de 350 a 2500 nm. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP-SP.

#### **4.5.4 Termogravimetria (TG)**

A estabilidade e o comportamento térmico dos compostos foram investigados por análise termogravimétrica em equipamento da marca Netzsch, modelo STA449F3. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25°C a 600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural da Unifei.

#### **4.5.5 Difração de raios-X de pó**

Para identificação da cristalinidade dos compostos registrou-se os difratogramas de raios-X em equipamento da marca PANalytical, modelo X'Pert Powder, à temperatura ambiente, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do Cobalto ( $\lambda=1,79 \text{ \AA}$ ). As amostras sólidas foram espalhadas sobre um porta amostra de lâmina de vidro e as varreduras foram realizadas no intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , com tempo de varredura de 1 segundo com passo de  $0,02^\circ$ . As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural da Unifei.

#### **4.5.6 Área superficial específica e distribuição e volume de poros**

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  foram realizadas a  $77K$  em equipamento Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a  $80^\circ C$  por 24 horas. A distribuição do tamanho de poros e o volume de poros foram calculados a partir da isoterma de adsorção, usando o método HK. A área superficial específica foi calculada utilizando-se a equação BET. As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural da Unifei.



## 5. Resultados e Discussão

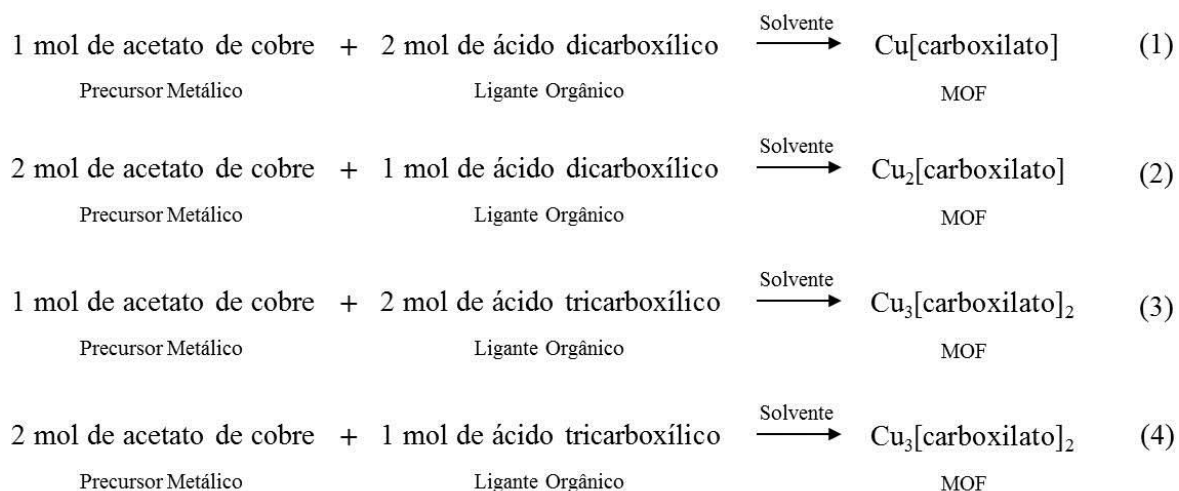
### 5.1 Síntese dos MOFs

A síntese de redes metalorgânicas contendo  $\text{Cu}^{2+}$  como centro metálico foi realizado utilizando acetato de cobre como precursor através de método solvotérmico. Os ligantes orgânicos utilizados foram ácidos di- e tricarboxílicos, sendo quatro aromáticos: ácido tereftálico, ácido 1,4-fenileno diacético, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico e ácido trimésico e um alifático: ácido adípico. As condições utilizadas proporcionaram o desprotonamento dos ligantes gerando o correspondente di- ou tricarboxilato que substitui o ligante acetato na esfera de coordenação do centro metálico.

A maioria das sínteses de redes metalorgânicas utiliza a relação estequiométrica do precursor metálico para ligante de 1:2, entretanto alguns autores descrevem a relação 2:1 para a síntese dos MOFs. Como não está claro na literatura como essa relação afeta a estrutura dos MOFs obtidos, realizou-se nesse trabalho sínteses utilizando as duas diferentes relações estequiométricas, a fim de analisar como a forma de coordenação do cobre aos ligantes na estrutura porosa sintetizada poderia ser influenciada.

Realizou-se para cada ligante orgânico duas sínteses em condições idênticas, exceto pela relação molar dos precursores, sendo uma síntese com 1 mol de metal para 2 mol de ligante e a outra com a relação inversa, conforme reações genéricas mostradas nas equações (1), (2), (3) e (4).

Para os ligantes ácidos adípico e 1,4-fenileno diacético, por serem solúveis, usou-se como solvente etanol, álcool que causa o mínimo impacto ambiental. Para os demais ligantes optou-se pelo N, N-Dimetilformamida (DMF) como solvente, devido a estudos [42] que reportaram bons resultados na síntese de MOFs a partir de ácidos carboxílicos usando DMF como solvente.



A Figura 8 reúne as fotos dos compostos sintetizados neste trabalho.











Proporções	Ligantes				
	Tereftálico	Adípico	1,4-Fenileno diacético	2,6-Naftaleno dicarboxílico	Trimésico
1:2					
2:1					

Figura 8 - MOFs sintetizados

Os resultados da análise elementar dos MOFs são apresentados na Tabela 2. Os resultados obtidos são coerentes com a substituição dos ligantes acetatos do precursor metálico pelos di- e tricarboxilatos derivados dos ácidos, de acordo com as equações genéricas.

A quantidade de solvente e de água de hidratação foi obtida com base nos resultados de termogravimetria (conforme será descrito no item 5.4) e utilizou-se como parâmetro para atribuição das estruturas obtidas e cálculo teórico das porcentagens de CHN.

Tabela 2 - Análise Elementar dos compostos sintetizados

Composto	% C		% H		% N	
	Experim.	Calculado	Experim.	Calculado	Experim.	Calculado
Teref 1:2 Cu(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) DMF (H <sub>2</sub> O)	42,12	41,45	3,31	4,11	3,76	4,39
Teref 2:1 Cu <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	28,63	29,36	2,06	2,46	0,17	0
Adip 1:2 Cu(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )	35,16	34,70	3,87	3,88	0,05	0
Adip 2:1 Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O)	23,68	24,91	3,28	3,48	0,04	0
Fenil 1:2 Cu(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O)	43,34	43,88	3,61	3,68	0,07	0
Fenil 2:1 Cu <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	33,72	33,81	2,91	3,40	0,06	0
Naft 1:2 Cu(C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	42,05	43,44	3,85	3,65	0,20	0
Naft 2:1 Cu <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	37,03	36,46	2,23	3,06	0,19	0
Trim 1:2 Cu <sub>3</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .8(H <sub>2</sub> O)	28,43	28,86	3,39	2,96	0,58	0
Trim 2:1 Cu <sub>3</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> DMF 8(H <sub>2</sub> O)	30,33	30,68	3,77	3,56	2,54	1,70

## 5.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Os espectros FT-IR foram analisados com base na literatura [103-105], são apresentados nas Figuras 9 a 14 e referem-se, respectivamente, ao acetato de cobre e aos ácidos carboxílicos: tereftálico, adípico, 1,4-fenilenodiacético, 2,6-naftaleno dicarboxílico e trimésico, assim como os espectros dos MOFs sintetizados nas proporções estudadas derivadas dos mesmos ligantes.

Em relação aos espectros dos ligantes foi possível observar que todos eles apresentam bandas na região compreendida entre 3100 e 2500  $\text{cm}^{-1}$  referente ao  $\nu(\text{OH})$  dos ácidos carboxílicos e uma banda bem definida entre 1290 e 1230  $\text{cm}^{-1}$  para os ligantes com anel aromático e em 910  $\text{cm}^{-1}$  para o adípico, atribuído à  $\delta(\text{OH})$ . Nestas mesmas regiões os espectros dos compostos sintetizados não apresentam bandas, indicando o desprotonação do ligante.

As bandas que aparecem na região entre 1493 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  e entre 727 e 786  $\text{cm}^{-1}$  nos ácidos tereftálico, 1,4-fenilenodiacético, 2,6-naftaleno dicarboxílico e trimésico podem ser atribuídas à  $\delta(\text{CH})$  no plano e fora do plano do anel aromático [106] e estão presentes também nos espectros dos compostos formados. No ácido adípico e em seus respectivos MOFs as bandas que indicam as vibrações  $\nu(\text{CH})$  da estrutura são observadas entre 2960 e 2860  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros dos ligantes apresentam também uma intensa banda na região entre 1700 e 1670  $\text{cm}^{-1}$  característico do  $\nu(\text{CO})$  do grupo  $\text{COOH}$ . Quando esta banda não é observada nos espectros dos compostos obtidos indica a total desprotonação do ácido ao formar o composto [108]. Os compostos Teref 1:2 e Trim 2:1 continuam apresentando absorção nesta região próxima a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , característica também do  $\nu(\text{CO})$  de DMF, indicando possivelmente a presença do solvente na estrutura.

Os espectros dos compostos Fenil 1:2, Fenil 2:1, Naft 1:2, Naft 2:1, Teref 2:1 e Adip 2:1 apresentam uma banda fina na região de 3600  $\text{cm}^{-1}$  que indica a presença de hidroxilas de água ligadas intermolecularmente às estruturas, conforme Huang et al. [108] reportou para compostos que apresentam moléculas de água ligadas fortemente a estrutura metalorgânica. O espectro do composto Adip 1:2 não mostra nenhuma banda nesta região, sinalizando que não há presença de água em sua estrutura nem mesmo superficialmente. Já os compostos Teref 1:2, Trim 1:2 e Trim 2:1 apresentam banda larga na região de 3500 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  característica de grupo OH de água superficial absorvida [105].

A Tabela 3 reúne as informações das bandas mais importantes presentes nos espectros vibracionais do acetato de cobre, dos ligantes e dos compostos obtidos com suas respectivas atribuições baseadas na literatura [109-111].

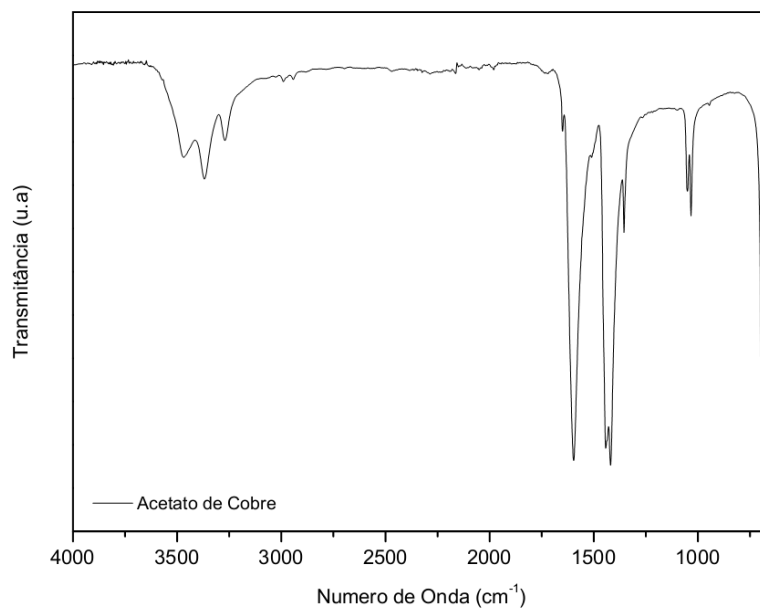


Figura 9 - FT-IR do acetato de cobre

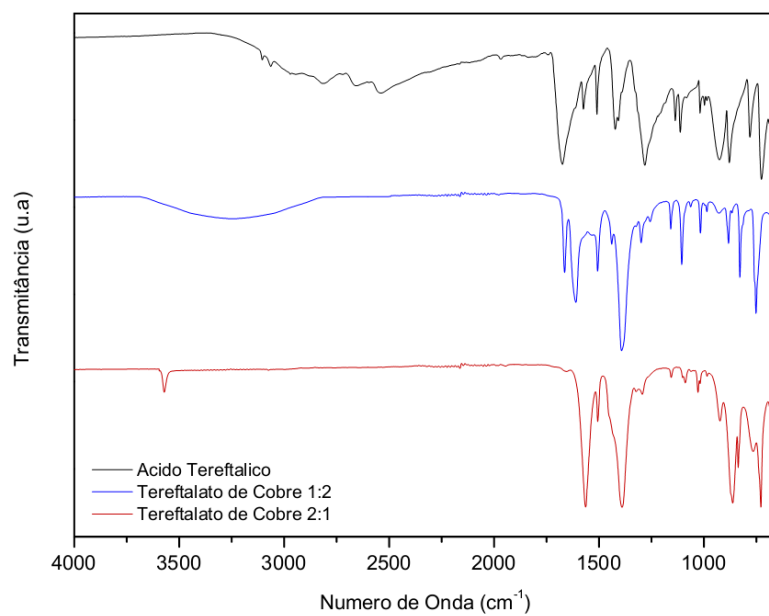


Figura 10 - FT-IR do ácido tereftálico e dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1

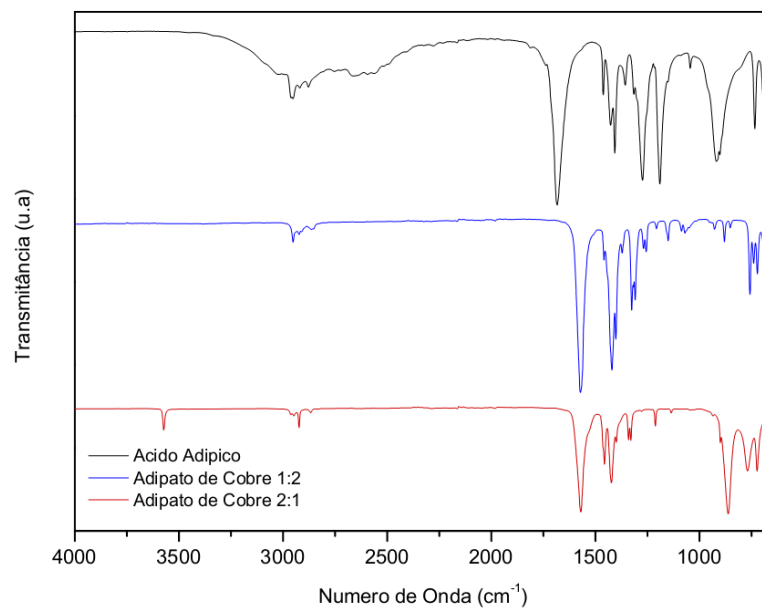


Figura 11 - FT-IR do ácido adípico e dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1

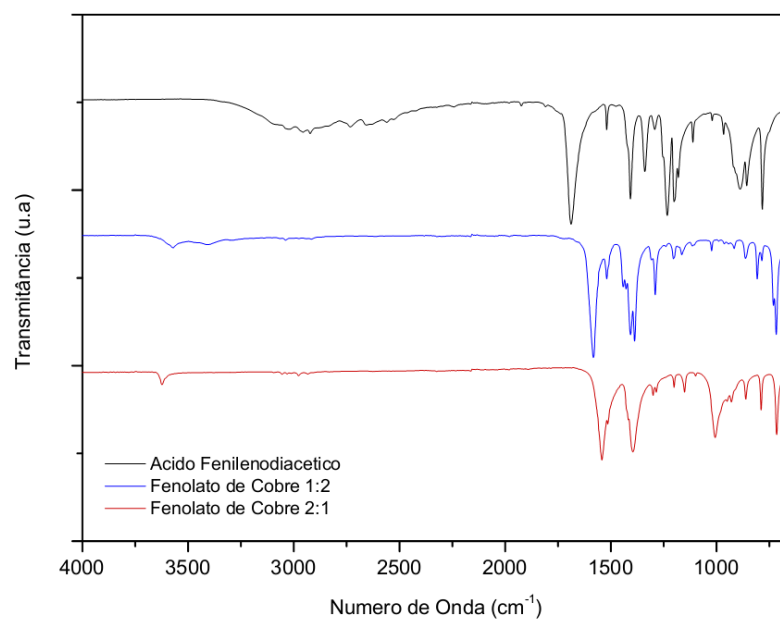


Figura 12 - FT-IR do ácido 1,4-fenileno diacético e dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1

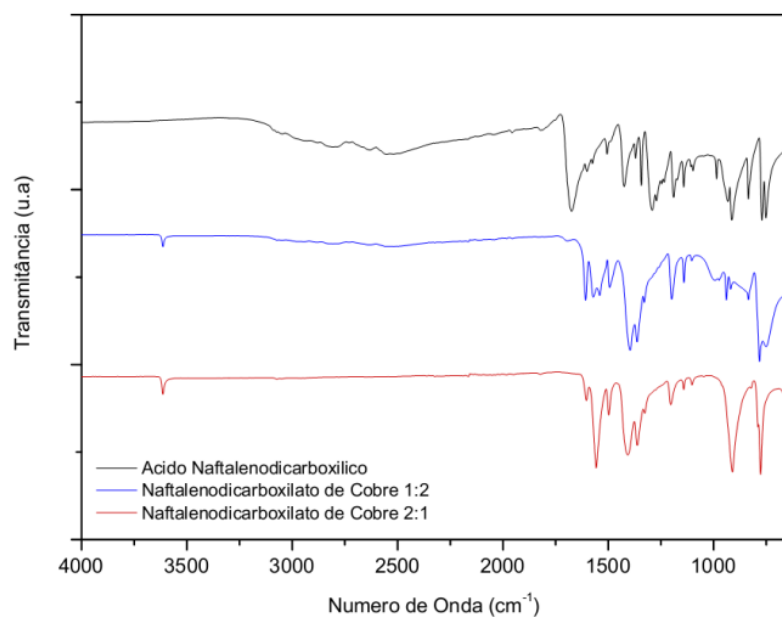


Figura 13 - FT-IR do ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico e dos compostos Naft 1:2 e Naft 2:1

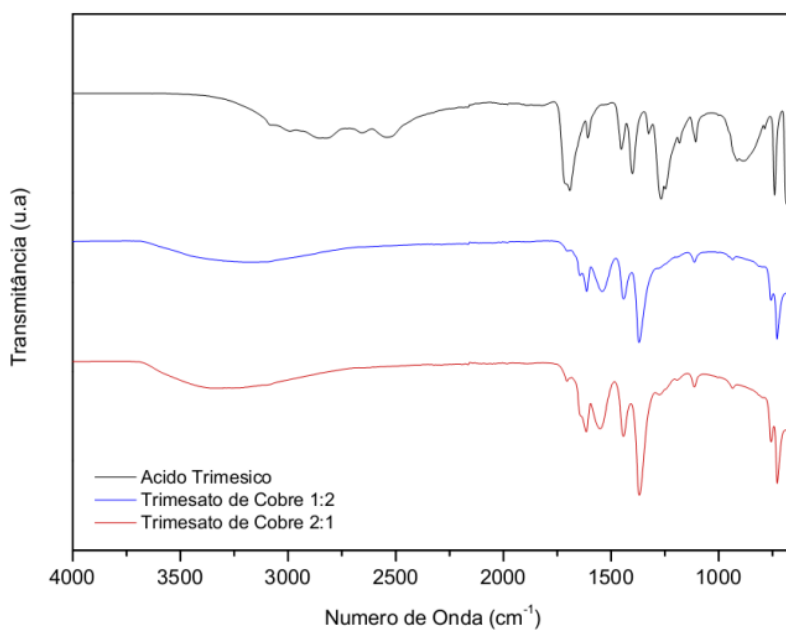


Figura 14 - FT-IR do ácido trimésico e dos compostos Trim 1:2 e Trim 2:1

Tabela 3 - Atribuições das principais bandas dos precursores e dos compostos obtidos.

Compostos	Atribuições								
	$\nu$ O-H <sub>H2O</sub>	$\nu$ O-H <sub>COOH</sub>	$\delta$ O-H <sub>COOH</sub>	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>	$\nu$ C-H	$\nu$ C=O	$\nu_a$ COO <sup>-</sup>	$\nu_s$ COO <sup>-</sup>
Acetato de cobre	3470-3260	-	-	-	-	2989 e 2981	-	1599	1429
Ác. Teref	-	3100-2500	1281	1512	727	-	1674	-	-
Teref 1:2	3500-3100	-	-	1507	735	-	1663 (DMF)	1610	1388
Teref 2:1	3571	-	-	1507	732	-	-	1563	1390
Ác. Adip	-	3100-2500	910	-	-	2954, 2920 e 2878	1684	-	-
Adip 1:2	-	-	-	-	-	2950, 2923 e 2863	-	1572	1421
Adip 2:1	3573	-	-	-	-	2962, 2923 e 2867	-	1570	1423
Ác. Fenil	-	3100-2500	1233	1517	785	-	1688	-	-
Fenil 1:2	3570	-	-	1516	786	-	-	1583	1388
Fenil 2:1	3624	-	-	1516	786	-	-	1542	1396
Ác. Naft	-	3100-2500	1289	1502	775	-	1674	-	-
Naft 1:2	3614	-	-	1493	780	-	-	1607	1396
Naft 2:1	3614	-	-	1497	775	-	-	1604	1408
Ác. Trim	-	3100-2500	1265	1535	741	-	1690	-	-
Trim 1:2	3500-3100	-	-	1546	756	-	-	1614	1438
Trim 2:1	3500-3100	-	-	1550	757	-	1704(DMF)	1615	1440



### 5.2.1 Análise do modo de coordenação entre o cobre e o ligante

Os espectros de todos compostos obtidos mostraram bandas intensas de absorção na região de  $1615 - 1540 \text{ cm}^{-1}$  e  $1440 - 1385 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, as vibrações de estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo  $\text{COO}^-$ , indicando presença de ácido carboxílico coordenado.

O íon carboxilato pode se coordenar ao metal de maneiras diferentes devido a sua baixa simetria [112]. Os modos de coordenação, mostrados na Figura 15, podem ser distinguidos relacionando-se os valores de vibrações dos estiramentos simétricos e antissimétrico do grupo  $\text{COO}^-$ .

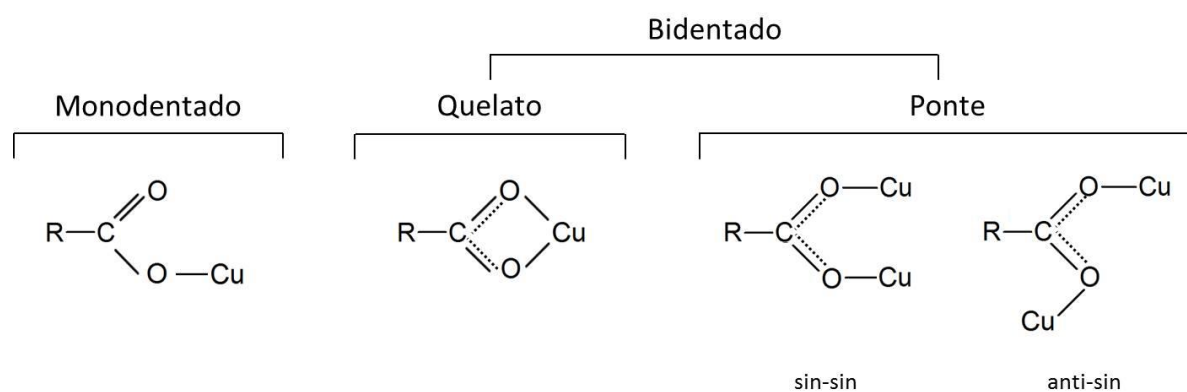


Figura 15 - Modos de coordenação cobre-carboxilato

O modo de coordenação do carboxilato ao metal pode ser identificado pelo cálculo das diferenças do número de onda entre as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato ( $\Delta\nu_{\text{COO}^-} = [\nu_{\text{a}(\text{COO}^-)} - \nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}]$ ) dos compostos obtidos e compará-los com o valor do  $\Delta\nu_{\text{COO}^-}$  dos respectivos sais de sódio dos ligantes [113].

A coordenação monodentada remove a equivalência de dois átomos de oxigênio, afetando a ordem da ligação C-O, isso deve aumentar a frequência de vibração antissimétrica do grupo COO e diminuir a do estiramento simétrico, desta forma o valor encontrado para  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  dos MOFs será muito maior que o  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  dos sais. Enquanto para compostos bidentados os dois modos de estiramento (antissimétrico e simétrico) se deslocam na mesma direção ao ocorrer a coordenação com o metal, resultando em um  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  do MOF próximo ao do sal [114].

Os valores de interesse para determinação dos modos de coordenação dos compostos e os cálculos das diferenças entre os números de onda dos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Número de onda dos estiramentos do grupo (COO<sup>-</sup>)

<b>Compostos</b>	<b><math>\nu_a \text{COO}^-</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\nu_s \text{COO}^-</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta\nu_{\text{COO}^-}</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>
Teref de Sódio <sup>[117]</sup>	1580	1403	177
Teref 1:2	1610	1388	222
Teref 2:1	1563	1390	173
Adip de Sódio <sup>[118]</sup>	1573	1408	165
Adip 1:2	1572	1421	151
Adip 2:1	1570	1423	147
Fenil de Sódio <sup>[119]</sup>	1596	1413	183
Fenil 1:2	1583	1395	188
Fenil 2:1	1542	1396	146
Naft de Sódio <sup>[120]</sup>	1573	1371	202
Naft 1:2	1607	1397	210
Naft 2:1	1604	1407	197
Trim de Sódio <sup>[121]</sup>	1620	1436	184
Trim 1:2	1614	1438	176
Trim 2:1	1615	1440	175

Segundo Greenwood et al. [115], o  $\Delta\nu$  de uma coordenação bidentada é similar ao do íon livre, entre 160 e 200  $\text{cm}^{-1}$  e para um carboxilato monodentado é muito maior,  $\Delta\nu \gg 200$ . Pela análise dos valores encontrados de  $\Delta\nu$  para os compostos sintetizados é possível sugerir que o modo de coordenação de todos eles seja bidentado.

Estudos de complexos de Cu(II) com estruturas cristalinas conhecidas mostraram que estruturas bidentadas em ponte (gaiola) apresentam  $\Delta\nu$  entre 170 e 220  $\text{cm}^{-1}$  e em quelatos valores menores que 130  $\text{cm}^{-1}$  [116].

### 5.3 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos ligantes e dos compostos sintetizados foi analisada por Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.

O acetato de cobre apresentou decomposição em duas etapas, a primeira perda de massa iniciou-se por volta de 110°C e a segunda em 240°C. A estabilidade térmica dos ácidos carboxílicos foi crescente de acordo com a complexidade de suas estruturas, a perda de massa do ácido adípico começou em aproximadamente 160°C, do ácido tereftálico por volta de 205°C, do ácido 1,4-fenilenodiacético em torno de 270°C, do ácido trimésico a decomposição iniciou-se em aproximadamente 290°C e do ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico em cerca de 305°C. As curvas TGs do acetato de cobre e dos ligantes orgânicos estão apresentadas na Figura 16.

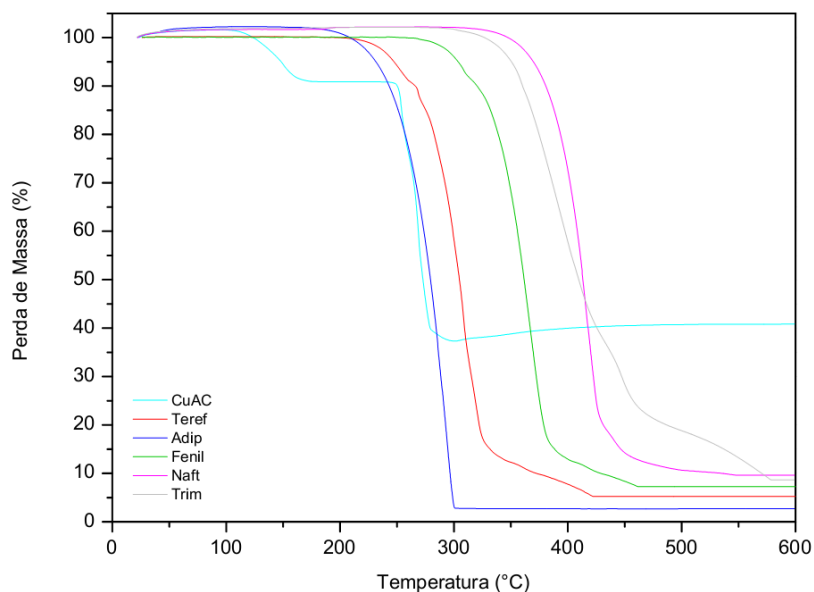


Figura 16 - Curvas TGs do CuAc e dos ligantes

Os compostos obtidos a partir do ácido tereftálico apresentaram comportamentos diferentes em relação à análise térmica, conforme mostra as Figuras 17 e 18. O MOF Teref 1:2 mostrou três etapas de decomposição bem definidas, enquanto o MOF Teref 2:1 apresentou apenas duas etapas. No Teref 1:2 a primeira etapa teve início em 122°C o que é coerente com a perda de água superficial, absorvida na superfície externa, evidenciada pela banda larga de absorção no espectro de infravermelho na região de 3500 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  e perda de massa correspondendo a aproximadamente 1 mol de água em relação a massa molar proposta. A curva TG do Teref 2:1 apresentou o início da primeira perda de massa em 278°C possivelmente relacionada à perda de água ligada intermolecularmente a estrutura, compatível com a banda fina no FT-IR em 3600  $\text{cm}^{-1}$ , a perda de massa pode ser atribuída a 2 mol de água. A água superficial é eliminada a temperaturas mais baixas devido à fraca interação destas moléculas com a estrutura, já água contida intermolecularmente no MOF tem interações mais fortes com os íons do carboxilato através de ligações de hidrogênio e se desprendem em temperaturas mais elevadas [122].

A segunda perda de massa observada na análise térmica do Teref 1:2, entre 185°C e 315°C, está provavelmente relacionada à perda do solvente DMF utilizado na síntese.

As últimas etapas da decomposição podem ser associadas à formação de óxido de cobre como resíduo. O primeiro composto apresentou 24,58% de resíduo e o segundo 48,49%, valores

próximos ao calculado para formação de 1 e 2 mol de CuO, que correspondem a 24,95% e 48,62% da massa inicial, respectivamente.

Esses dados corroboram com a proposta de fórmulas moleculares apresentadas anteriormente na análise elementar, com Teref 1:2 sendo  $[\text{Cu}(\text{Teref})\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  e o Teref 2:1 como  $[\text{Cu}_2(\text{Teref}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

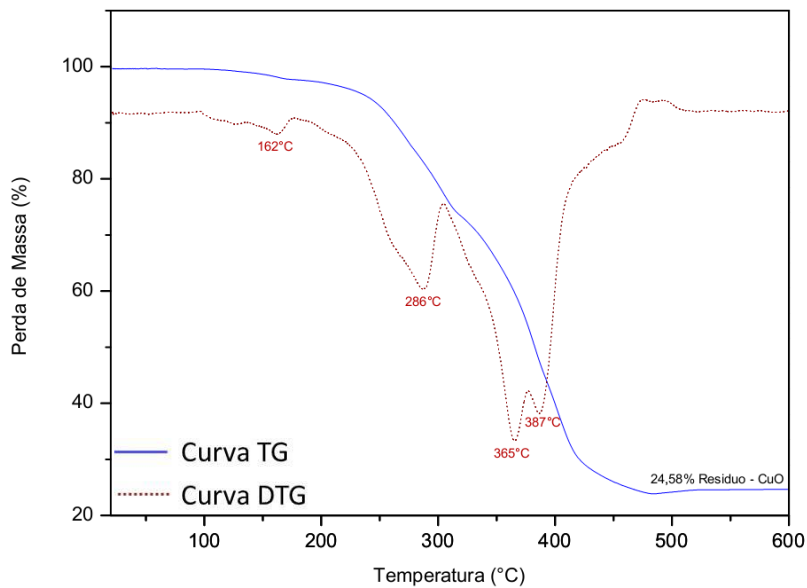


Figura 17 - Curvas TG/DTG do composto Teref 1:2

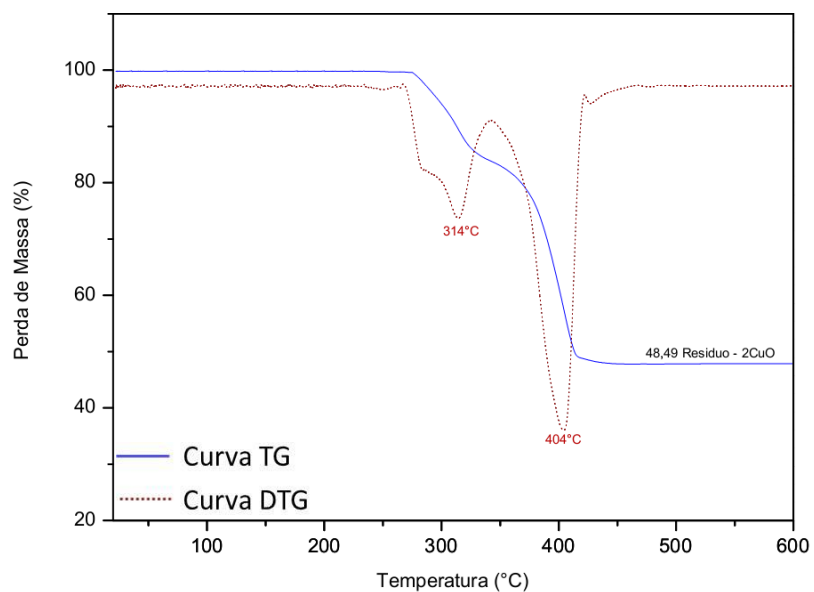


Figura 18 - Curvas TG/DTG do composto Teref 2:1

As curvas TGs dos compostos sintetizados a partir do ácido adípico (Figuras 19 e 20) apresentaram comportamentos semelhantes, com exceção da temperatura inicial da primeira perda e da quantidade de resíduo gerado.

O composto Adip 1:2 apresentou decomposição a partir de 285°C, indicando possivelmente que não havia moléculas de água na estrutura, ratificando o que o espectro no infravermelho já havia mostrado. Ao final da análise térmica o composto apresentou 38,47% de resíduo em relação à massa inicial, valor próximo ao calculado de 38,30% para formação de 1 mol de CuO.

A curva TG do Adip 2:1 indicou perda de massa a partir de 223°C, possivelmente relacionada ao desprendimento de água intermolecular, evidenciado no FT-IR através da banda de absorção fina em  $3600\text{ cm}^{-1}$ . As perdas de massa subsequentes em temperaturas mais elevadas pode ser atribuídas a decomposição da estrutura metalorgânica até a formação de 54,71% de resíduo metálico, valor próximo ao teórico de 55,00% equivalente a 2 mol de CuO.

Esses dados corroboram com a proposta de fórmulas moleculares apresentadas na análise elementar, com Adip 1:2 sendo  $[\text{Cu}(\text{Adip})]$  e o Adip 2:1 como  $[\text{Cu}_2(\text{Adip}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

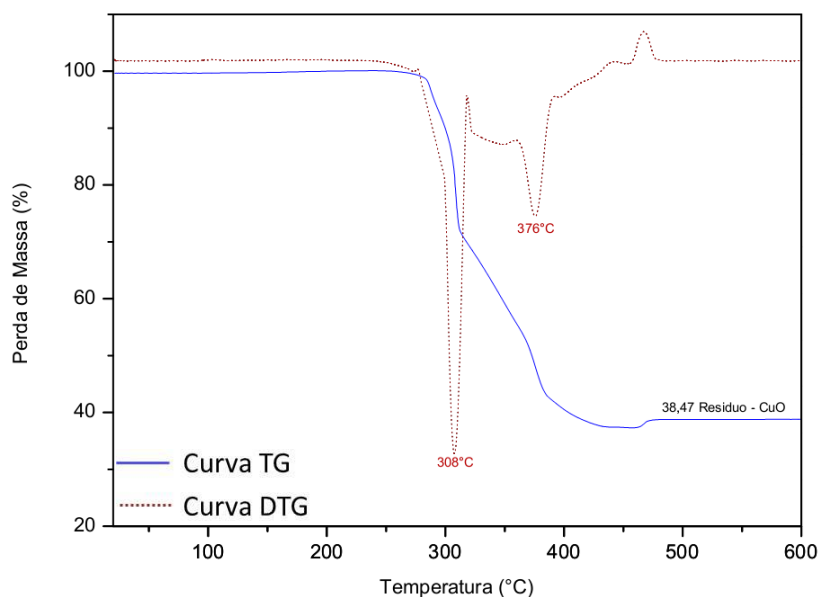


Figura 19 - Curvas TG/DTG do composto Adip 1:2

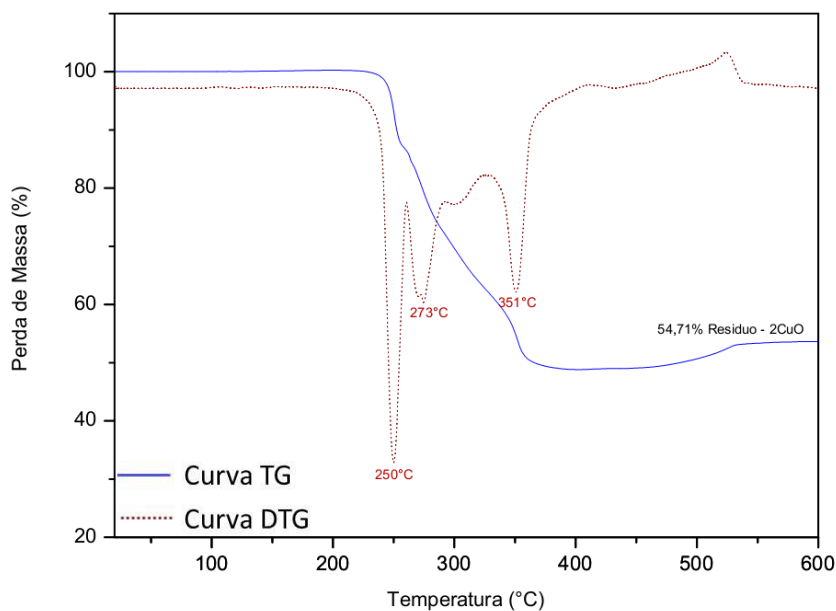


Figura 20 - Curvas TG/DTG do composto Adip 2:1

A Figura 21 apresenta a análise térmica do composto Fenil 1:2, que mostrou decomposição em três etapas, com início da primeira perda de massa a partir de 40°C compatível com desprendimento de água superficial. As etapas subsequentes, com início em 255°C estão possivelmente relacionadas à perda de água ligada intermolecularmente, compatível com a banda fina de absorção no FT-IR na região de  $3600\text{ cm}^{-1}$  e com a decomposição da estrutura até a formação de 29,79% de resíduo, valor próximo ao teórico calculado de 29,06% para formação de 1 mol de CuO.

Já o MOF Fenil 2:1 permaneceu estável até 230°C quando a decomposição do composto começou a ocorrer com perda de massa. A primeira etapa pode ser atribuída ao desprendimento de moléculas de água ligadas intermolecularmente, confirmando o observado no espectro FT-IR. As perdas que sucederam este evento podem ser atribuídas à degradação do composto metalorgânico até a formação de 45,21% de resíduo metálico, valor próximo ao teórico de 44,78% que corresponde a formação de 2 mol de CuO. A análise térmica deste composto está apresentada na Figura 22.

Esses dados confirmam a proposta de fórmulas moleculares apresentadas na análise elementar, com Fenil 1:2 sendo  $[\text{Cu}(\text{Fenil}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  e o Fenil 2:1 como  $[\text{Cu}_2(\text{Fenil}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

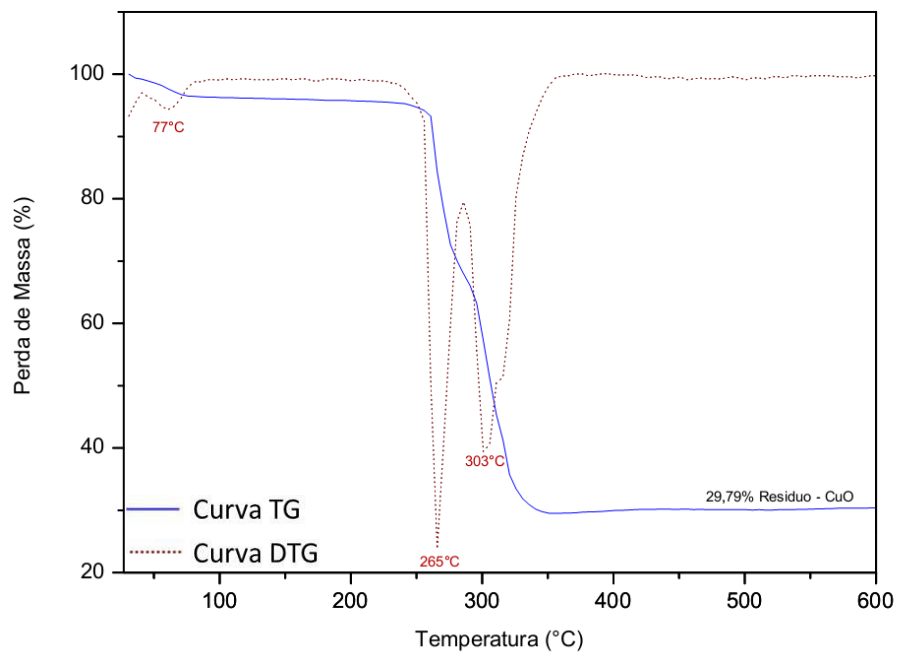


Figura 21 - Curvas TG/DTG do composto Fenil 1:2

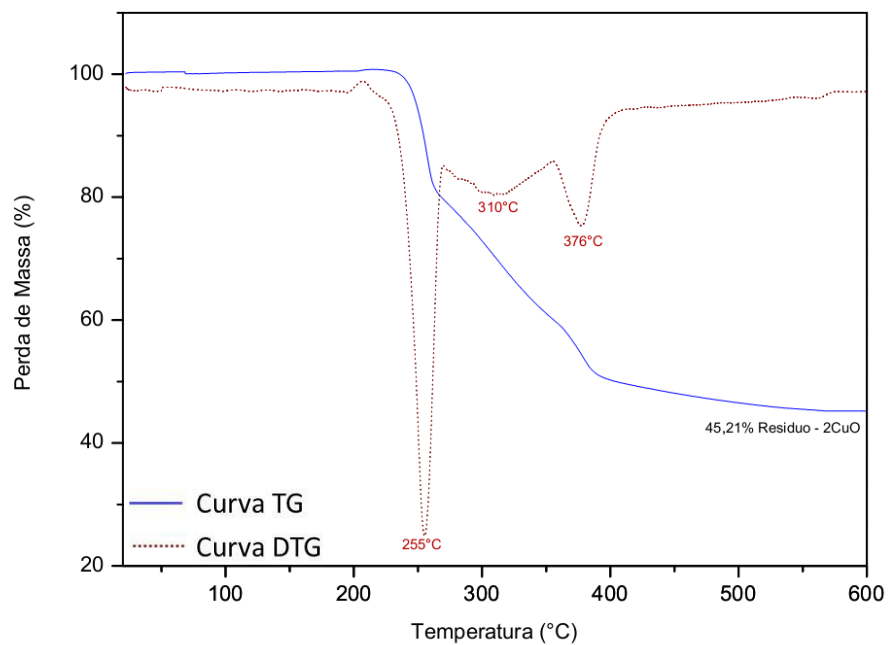


Figura 22 - Curvas TG/DTG do composto Fenil 2:1



A curva TG do composto Naft 1:2 (Figura 23) apresentou três eventos durante a decomposição, com início da perda de massa em 68°C e se estendendo até 295°C, estas etapas estão possivelmente relacionadas às perdas de água superficial e intermolecular. As perdas de massa subsequentes podem ser relacionadas a decomposição da estrutura até a formação de 24,66% de resíduo metálico, valor próximo ao calculado de 23,98% para formação de 1 mol de CuO.

A decomposição térmica do MOF Naft 2:1 (Figura 24) apresentou dois eventos, com o início da primeira perda de massa em 269°C, podendo ser associada a perda de moléculas de água ligadas intermolecularmente a estrutura, compatível com a banda fina apresentada no FT-IR na região de  $3600\text{ cm}^{-1}$ . O segundo evento pode ser atribuído à decomposição da estrutura até a formação de 42,19% de resíduo, valor próximo ao calculado de 40,25% que corresponde a formação de 2 mol de CuO.

Esses dados corroboram com a proposta de fórmulas moleculares apresentadas na análise elementar, com Naft 1:2 sendo  $[\text{Cu}(\text{Naft}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  e o Naft 2:1 como  $[\text{Cu}_2(\text{Naft}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ .

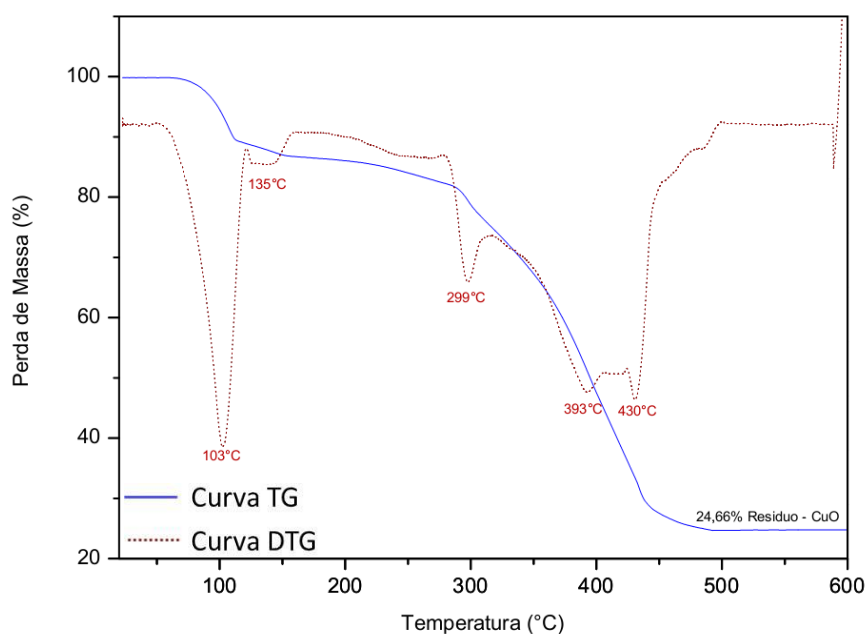


Figura 23 - Curvas TG/DTG do composto Naft 1:2

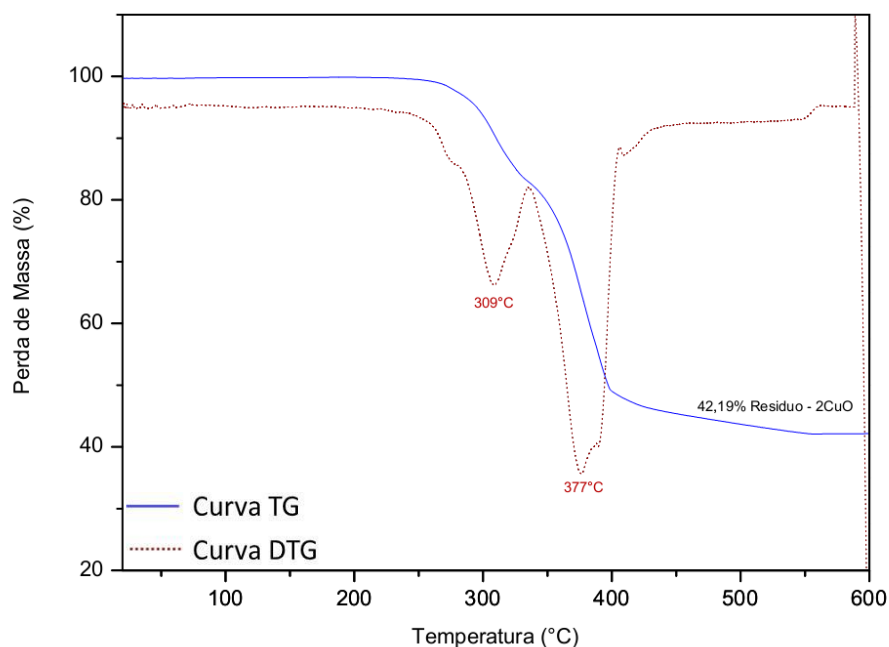


Figura 24 - Curvas TG/DTG do composto Naft 2:1

A análise térmica do composto Trim 1:2 apresenta perda de massa em duas etapas, conforme mostra a Figura 25. O primeiro evento iniciou-se em 50°C e pode ser correspondido ao desprendimento de água superficial, confirmando a banda larga na região de 3500 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  presente no FT-IR. Subsequentemente ocorre a decomposição da estrutura até a formação de 31,75% de resíduo, resultado próximo ao teórico encontrado de 31,86% proporcional a formação de 3 mol de CuO.

Já o comportamento térmico do composto Trim 2:1 (Figura 26) evidenciou múltiplas etapas de perda de massa, que podem corresponder além do desprendimento de água superficial (mostrado no FT-IR), a perda do solvente N,N-dimetilformamida, já que a análise elementar indicou presença de nitrogênio e o infravermelho apresentou banda em 1704  $\text{cm}^{-1}$  característico de  $\nu_{\text{C=O}}$  de DMF. A decomposição ocorreu até a formação de 29,61% de resíduo, valor próximo ao calculado de 29,03% que corresponde a formação de 3 mol de CuO.

Esses dados corroboram com a proposta de fórmulas moleculares apresentadas na análise elementar, com Trim 1:2 sendo  $[\text{Cu}_3(\text{Trim})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  e o Trim 2:1 como  $[\text{Cu}_3(\text{Trim})_2\text{DMF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ .

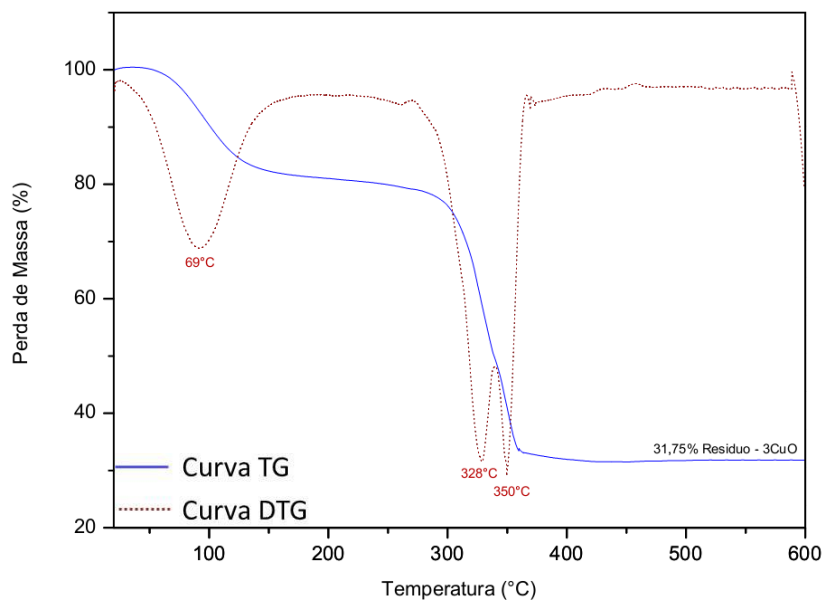


Figura 25 - Curvas TG/DTG do composto Trim 1:2

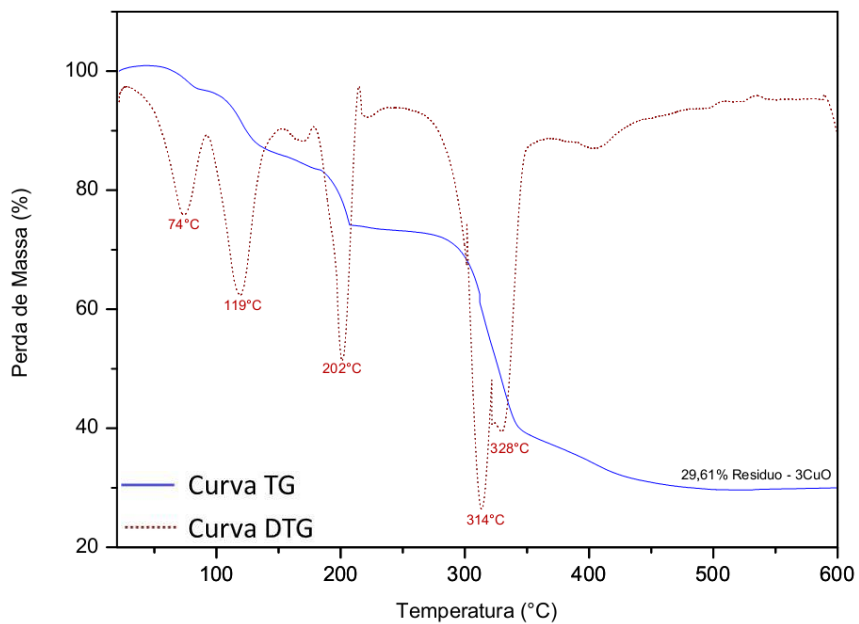


Figura 26 - Curvas TG/DTG do composto Trim 2:1

A tabela 5 resume as temperaturas dos principais eventos observados na termogravimetria dos compostos obtidos.

Tabela 5 - Principais eventos da termogravimetria dos compostos obtidos

Compostos	Faixas de Temperatura com Perda de Massa (°C)				Resíduo CuO (%)
	Água Superficial	Água Intermolecular	DMF	Decomposição Estrutural	
Teref 1:2	122 - 170	-	185 - 315	320 - 480	25
Teref 2:1	-	278 - 320	-	350 - 420	48
Adip 1:2	-	-	-	285 - 480	38
Adip 2:1	-	223 - 260	-	270 - 420	55
Fenil 1:2	40 - 100	255 - 280	-	290 - 350	30
Fenil 2:1	-	230 - 270	-	280 - 450	45
Naft 1:2	68 - 110	120 - 295	-	310 - 480	25
Naft 2:1	-	269 - 320	-	330 - 500	42
Trim 1:2	50 - 150	-	-	280 - 370	32
Trim 2:1	60 - 110	120 - 160	180 - 250	280 - 460	30

## 5.4 Difração de raios-X de pó

A análise por difração de raios-X de monocristal é a mais precisa fonte de informação estrutural, entretanto devido à dificuldade de obtenção de monocristais dos compostos sintetizados optou-se pela análise por difração de raios-X de pó.

Os difratogramas obtidos para os compostos sintetizados indicam natureza cristalina com picos finos e bem definidos.

Comparando-se os difratogramas dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1 (Figura 27) é possível observar que apenas no ângulo  $2\theta$  de  $9,6^\circ$  os picos se sobrepõem nas duas proporções, ainda assim com intensidades muito diferentes. Padrões de difrações de raios-X muito semelhantes são encontrados na literatura.

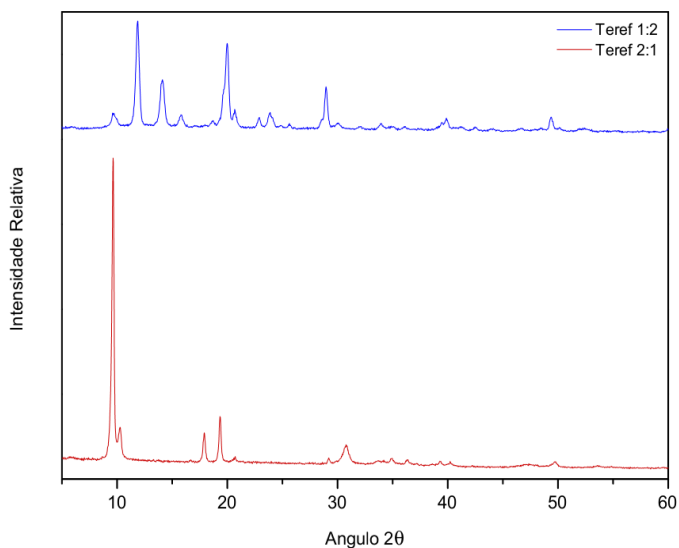


Figura 27 - Difratoformas de raios-X dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1

O perfil do difratograma do composto Teref 1:2 é muito semelhante ao reportado por Carson et al [43]. Os autores concluíram se tratar de uma estrutura em que o ligante está coordenado em ponte bidentada ao dímero de Cu(II) separados verticalmente por 2,63 Å e cada átomo de Cu(II) coordenado a uma molécula de DMF dando aos átomos de cobre uma geometria piramidal quadrática com estrutura tridimensional, conforme mostra a figura 28.

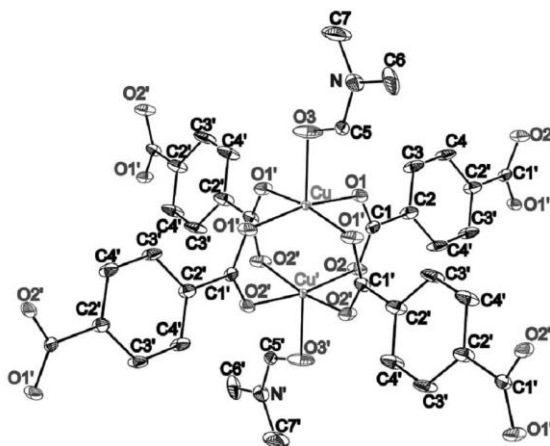


Figura 28 - Estrutura reportada para o composto Teref 1:2  
Fonte: [43]

O difratograma do MOF Teref 2:1 está em concordância com o obtido por Wang et al. [123], que sintetizou o composto a partir da mesma proporção 2:1, porém não foi possível obter informações da estrutura cristalina obtida, pois o estudo não abordou tais características.

O cálculo das distâncias interplanares dos compostos obtidos nas duas proporções estão apresentados a seguir na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Teref 1:2 e Teref 2:1

Composto Teref 1:2			Composto Teref 2:1		
Ângulo $2\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1,79$ )	Ângulo $2\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1,79$ )
9,61	23%	10,6816	9,63	100%	10,6520
-	-	-	10,23	15%	10,0286
11,86	100%	8,6553	-	-	-
14,11	49%	7,2829	-	-	-
15,82	20%	6,4987	-	-	-
18,70	16%	5,5049	17,91	13%	5,7462
19,99	82%	5,1549	19,34	18%	5,3242
20,68	26%	4,9833	20,78	5%	4,9595
22,89	19%	4,5083	-	-	-
23,88	23%	4,3243	-	-	-
28,96	45%	3,5775	29,22	5%	3,5463
29,48	12%	3,5158	30,86	9%	3,3620
39,87	18%	2,6236	-	-	-
49,38	19%	2,1415	49,61	4%	2,1321

Os difratogramas dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1 não apresentam picos que coincidam em nenhum ângulo. O mesmo comportamento é observado entre os compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1 e entre o Naft 1:2 e Naft 2:1, conforme mostram as Figuras 29, 30 e 31. Portanto pode-se concluir que os compostos apresentam estruturas coordenadas de formas diferentes ao variar a proporção de síntese. Na literatura foram encontrados apenas estudos de coordenação destes três ligantes orgânicos ao cobre com a presença de um segundo ligante nitrogenado [124-126], mudando a estrutura obtida e a forma de coordenação, não sendo possível atribuir as informações obtidas aos nossos compostos.

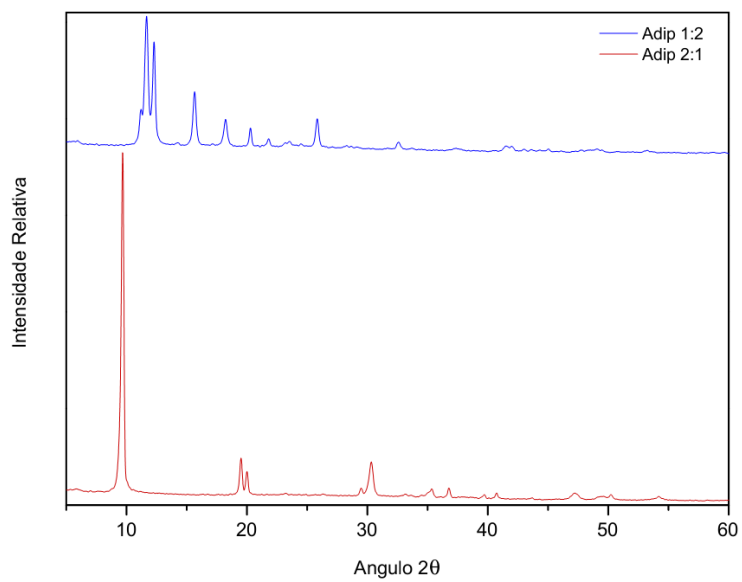


Figura 29 - Difratomogramas de raios-X dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1

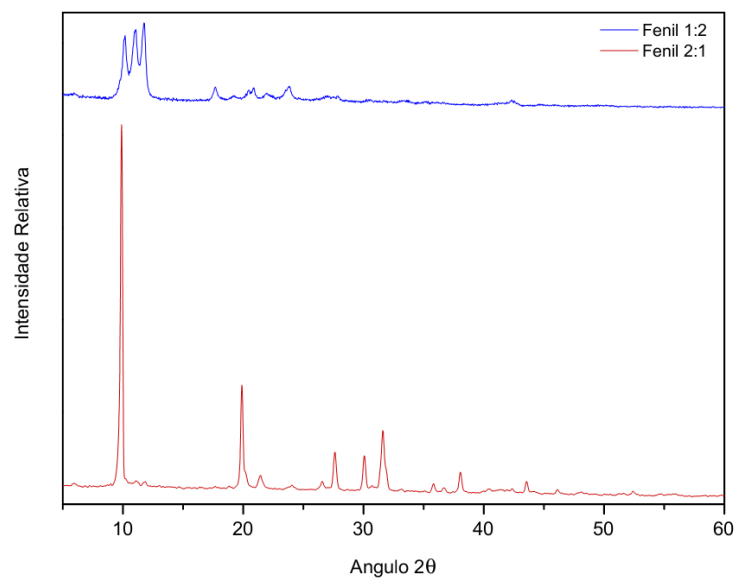


Figura 30 - Difratomogramas de raios-X dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1

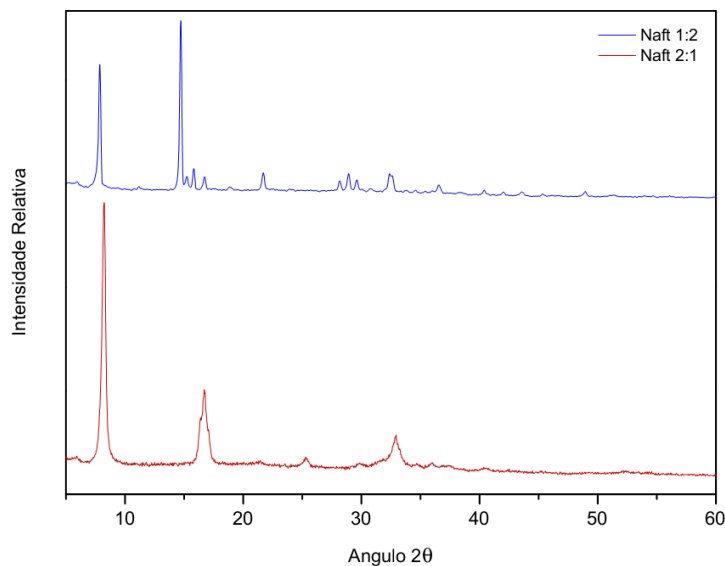


Figura 31 - Difratoformas de raios-X dos compostos Naft 1:2 e Naft 2:1

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os ângulos e intensidades das difrações e os cálculos das distâncias interplanares para os compostos obtidos a partir dos ácidos adípico, 1,4-fenilenodiacético e 2,6-naftaleno dicarboxílico, respectivamente.

Tabela 7 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Adip 1:2 e Adip 2:1

Composto Adip 1:2			Composto Adip 2:1		
Ângulo 2θ	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1,79$ )	Ângulo 2θ	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1,79$ )
-	-	-	9,68	100%	10,5982
11,20	36%	9,1675	-	-	-
11,66	100%	8,8039	-	-	-
12,29	88%	8,3556	-	-	-
15,67	48%	6,5631	-	-	-
18,22	28%	5,6487	-	-	-
-	-	-	19,51	13%	5,2791
20,29	24%	5,0776	19,92	10%	5,1714
21,80	14%	4,7314	-	-	-
23,44	12%	4,4040	-	-	-
25,85	29%	3,9993	-	-	-
-	-	-	29,44	5%	3,5198
-	-	-	30,34	12%	3,4185
32,59	12%	3,1880	-	-	-
-	-	-	35,40	4%	2,9423
-	-	-	36,79	5%	2,8349



Tabela 8 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Fenil 1:2 e Fenil 2:1

Composto Fenil 1:2			Composto Fenil 2:1		
Ângulo 2 $\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{Co-K\alpha} = 1,79$ )	Ângulo 2 $\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{Co-K\alpha} = 1,79$ )
10,16	86%	10,0994	9,90	100%	10,3707
11,05	91%	9,2904	-	-	-
11,75	100%	8,7358	-	-	-
17,67	29%	5,8223	-	-	-
19,14	19%	5,3801	19,89	30%	5,1782
20,87	27%	4,9383	-	-	-
-	-	-	21,41	7%	4,8163
23,82	30%	4,3339	23,98	5%	4,3050
-	-	-	27,66	13%	3,7425
-	-	-	30,00	12%	3,4560
-	-	-	31,61	18%	3,2845
-	-	-	38,13	8%	2,7388

Tabela 9 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Naft 1:2 e Naft 2:1

Composto Naft 1:2			Composto Naft 2:1		
Ângulo 2 $\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{Co-K\alpha} = 1,79$ )	Ângulo 2 $\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{Co-K\alpha} = 1,79$ )
7,87	76%	13,0306	8,22	100%	12,4760
14,72	100%	6,9824	-	-	-
15,08	14%	6,8176	-	-	-
15,83	17%	6,4965	-	-	-
16,64	14%	6,1814	16,72	34%	6,1534
21,68	14%	4,7552	-	-	-
-	-	-	25,31	11%	4,0825
28,05	11%	3,6914	-	-	-
28,91	14%	3,5838	-	-	-
29,53	12%	3,5096	29,84	8%	3,4737
32,50	14%	3,1965	32,81	17%	3,1669
36,64	8%	2,8457	-	-	-

Os difratogramas dos compostos obtidos a partir do ácido trimésico, Trim 1:2 e Trim 2:1 (Figura 32), apresentam apenas um pico no mesmo ângulo de difração, 20,38° e 20,30°, respectivamente.

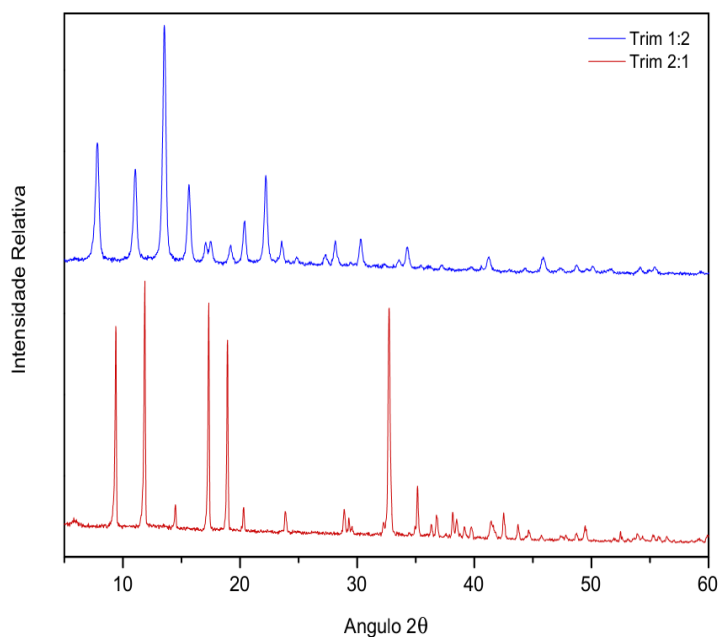


Figura 32 - Difratogramas de raios-X dos compostos Trim 1:2 e Trim 2:1

É possível encontrar na literatura [127-128] padrões de difração muito semelhantes ao do composto Trim 1:2, nestes estudos relatou-se uma estrutura composta por unidades octaédricas de faces triangulares com três dímeros de Cu(II) coordenados a quatro sítios dos íons trimesatos dispostos tetraedricamente e com moléculas de água ligadas axialmente de forma oposta ao vetor Cu-Cu, que estão separados por uma distância de 2,63 Å, formando estrutura tridimensional, conforme mostra a figura 33.

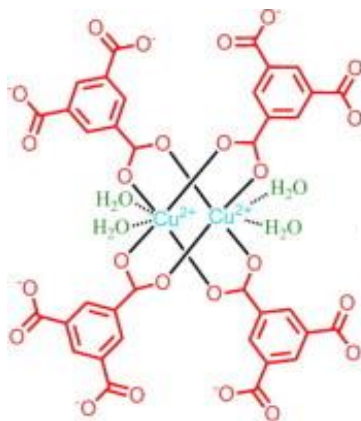


Figura 33 - Estrutura reportada para o composto Trim 1:2  
Fonte: Adaptado [129]

Não há relatos na literatura de padrões de difração semelhantes ao encontrado para o composto Trim 2:1, portanto não é possível atribuir uma estrutura a partir de resultados cristalográficos reportados.

A Tabela 10 apresenta os ângulos e intensidades das difrações e os cálculos das distâncias interplanares para os compostos obtidos a partir do ácido trimésico.

Tabela 10 - Dados da difração de raios-X dos MOFs Trim 1:2 e Trim 2:1

Composto Trim 1:2			Composto Trim 2:1		
Ângulo $2\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1,79$ )	Ângulo $2\theta$	Intensidade Relativa	d (Å) ( $\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 1,79$ )
7,73	54%	13,2626	-	-	-
-	-	-	9,39	87%	10,9269
11,05	45%	9,2876	11,86	100%	8,6556
13,53	100%	7,5910	-	-	-
-	-	-	14,48	18%	7,0989
15,64	39%	6,5748	-	-	-
17,06	17%	6,0294	-	-	-
17,49	16%	5,8843	17,32	93%	5,9400
19,22	15%	5,3584	18,92	81%	5,4415
20,38	24%	5,0562	20,30	17%	5,0754
22,20	42%	4,6462	-	-	-
23,55	17%	4,3833	23,91	15%	4,3189
24,92	11%	4,1455	-	-	-
27,27	12%	3,7950	-	-	-
28,13	18%	3,6805	28,91	16%	3,5838
-	-	-	29,22	13%	3,5463
-	-	-	29,53	10%	3,5096
30,31	17%	3,4219	-	-	-
-	-	-	32,72	93%	3,1755
33,59	10%	3,0953	-	-	-
34,28	14%	3,0348	-	-	-
-	-	-	35,15	25%	2,9624
-	-	-	36,25	10%	2,8753
-	-	-	36,32	13%	2,8700
-	-	-	38,16	15%	2,7366
-	-	-	38,52	12%	2,7120
-	-	-	39,14	10%	2,6704
-	-	-	39,77	9%	2,6301
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
41,09	10%	2,5486	41,41	12%	2,5302
-	-	-	42,34	14%	2,4767
-	-	-	43,59	10%	2,4090
45,75	11%	2,3011	-	-	-
-	-	-	49,53	10%	2,1353

## 5.5 Caracterização textural

As propriedades texturais compreendem a extensão da área superficial específica (área superficial por unidade de volume), tamanhos de poros e sua distribuição, mediante a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material [130]. Este processo é realizado pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (ou um gás não reativo) sobre a superfície e usualmente analisado pela técnica BET, baseado na teoria de adsorção em multicamadas de Brunauer, Emmett e Teller.

No processo é usado nitrogênio como gás adsorvato, na sua temperatura de ebulição (77K). A uma determinada pressão mínima, os poros menores são preenchidos com o nitrogênio, que ao preenchê-los fica no seu estado líquido (o valor da pressão relativa para microporos,  $< 20 \text{ \AA}$ , está na faixa de 0,01-0,2), em seguida os poros maiores vão sendo preenchidos (início do processo de multicamada) com o incremento da pressão até seu preenchimento total dos poros [131].

A relação entre a quantidade de nitrogênio adsorvido em determinadas pressões relativas formará as chamadas isotermas de adsorção, que indicam a forma como o adsorvente está efetivamente interagindo com o adsorvato e fornecem uma estimativa da quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente será capaz de adsorver.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém todas são variações de seis classes principais, sendo os tipos I a V propostos por Brunauer et al. [132] e o tipo VI por Smisek et al. [133]. A Figura 34 mostra os seis tipos diferentes de isotermas classificadas pela IUPAC.

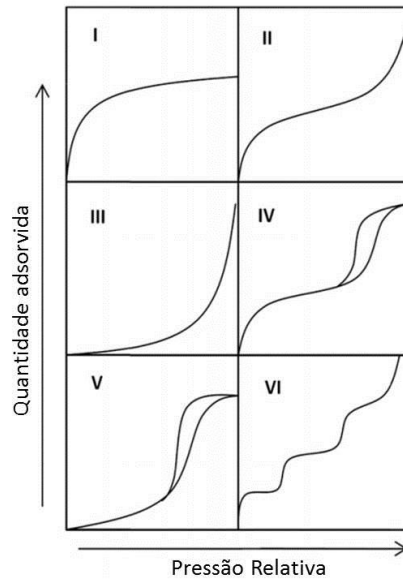


Figura 34 - Classificação IUPAC de tipos de Isotermas de Fisissorção  
Fonte: [134]

Isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos e caracterizam-se pela existência de um patamar, que é definido a partir de pressões baixas. Isotermas tipos II e III são características da adsorção em multicamadas e ocorrem em sólidos não porosos ou em macroporosos. Enquanto que as isotermas tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas tipo III não o apresentam devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato [135]. As isotermas IV e V apresentam patamares bem definidos indicando a condensação capilar, esse patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa. E a isoterma VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada.

As isotermas do tipo IV e V apresentam histerese, que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e são típicas de materiais mesoporosos, nos quais as pressões de saturação não são iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros.

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre a adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação [130] dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 11), uma vez que este é seu principal parâmetro dimensional.

Tabela 11 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

Com o objetivo de se obter informações sobre as propriedades texturais, principalmente sobre a área de um sólido a partir da isoterma de adsorção, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos [136]. Em 1918, a primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir. Em 1938, com base no princípio da isoterma de Langmuir, que admite um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, BET et al. [132] propôs uma teoria para o fenômeno de adsorção, porém acrescentou algumas hipóteses simplificadoras, que admite a possibilidade de uma camada tenha a capacidade de gerar sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra, formação de multicamadas.

Com base nisso, a equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido, através da relação linear da quantidade de gás adsorvido x pressão relativa da isoterma, que para maioria dos materiais ocorre na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35.

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com seu tamanho, dentre eles estão Hovarth-Kawazoe (HK) [137] e Saito-Foley (SF) [138] ambos aplicáveis para materiais microporosos, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [139] e Dollimore-Heal (DH) [140] para compostos mesoporosos e Density Functional Theory(DFT) [141] que se adequa a maioria dos tipos de poros.

As propriedades texturais dos compostos sintetizados foram analisadas através da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K. Pelos resultados obtidos foi possível calcular

a área superficial específica por meio da equação BET, além do volume de poros, o tamanho médio de poro e sua respectiva distribuição pelo método HK.

A Figura 35 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidos para os compostos obtidos nas duas proporções estequiométricas a partir dos ácidos tereftálico, adípico, 1,4-fenilenodiacético, 2,6-naftaleno dicarboxílico e trimésico, respectivamente.

As isotermas obtidas para todos os compostos apresentaram comportamento reversível e alcançaram o equilíbrio em pressão relativa baixa, cerca de 0,2 ( $P/P_0$ ), se adequando ao tipo I da classificação da IUPAC. Esta classificação é característica de materiais microporosos ( $< 20 \text{ \AA}$ ) em que o fenômeno de rápido equilíbrio de adsorção é causado pelo preenchimento dos poros em curto tempo e confirmado pela distribuição de poros (Figura 36), que mostra que o tamanho de poro médio apresentado por todos os compostos variou de 2 a 9  $\text{\AA}$ , com tamanho médio de poro entre 8 e 9  $\text{\AA}$ . Não foram observadas histereses durante a dessorção do gás, indicando estabilidade dos poros [142].

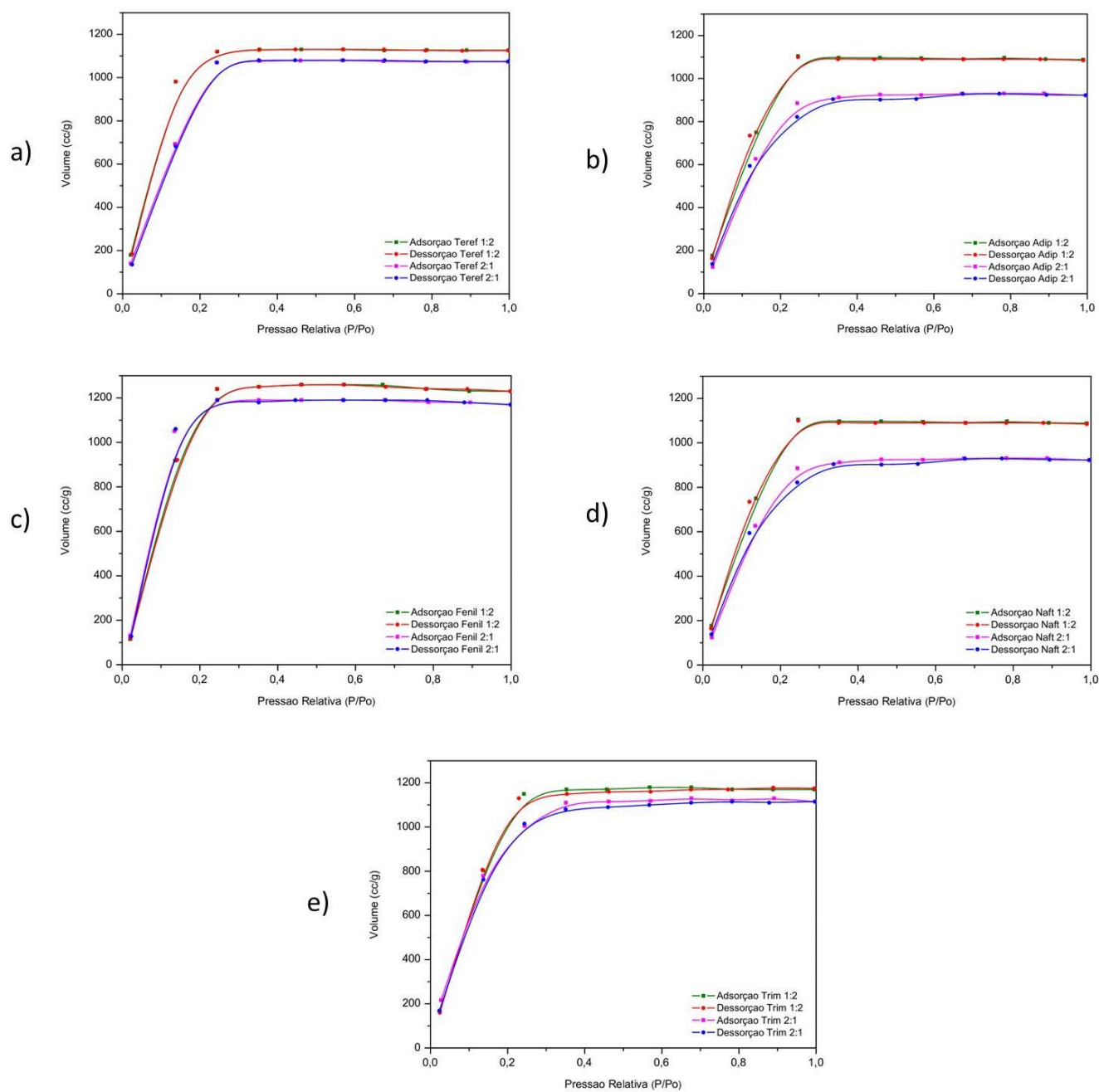


Figura 35 - Isothermas de adsorção/dessorção dos compostos sintetizados

a) Teref 1:2 e 2:1, b) Adip 1:2 e 2:1, c) Fenil 1:2 e 2:1 d) Naft 1:2 e 2:1 e e) Trim 1:2 e 2:1.



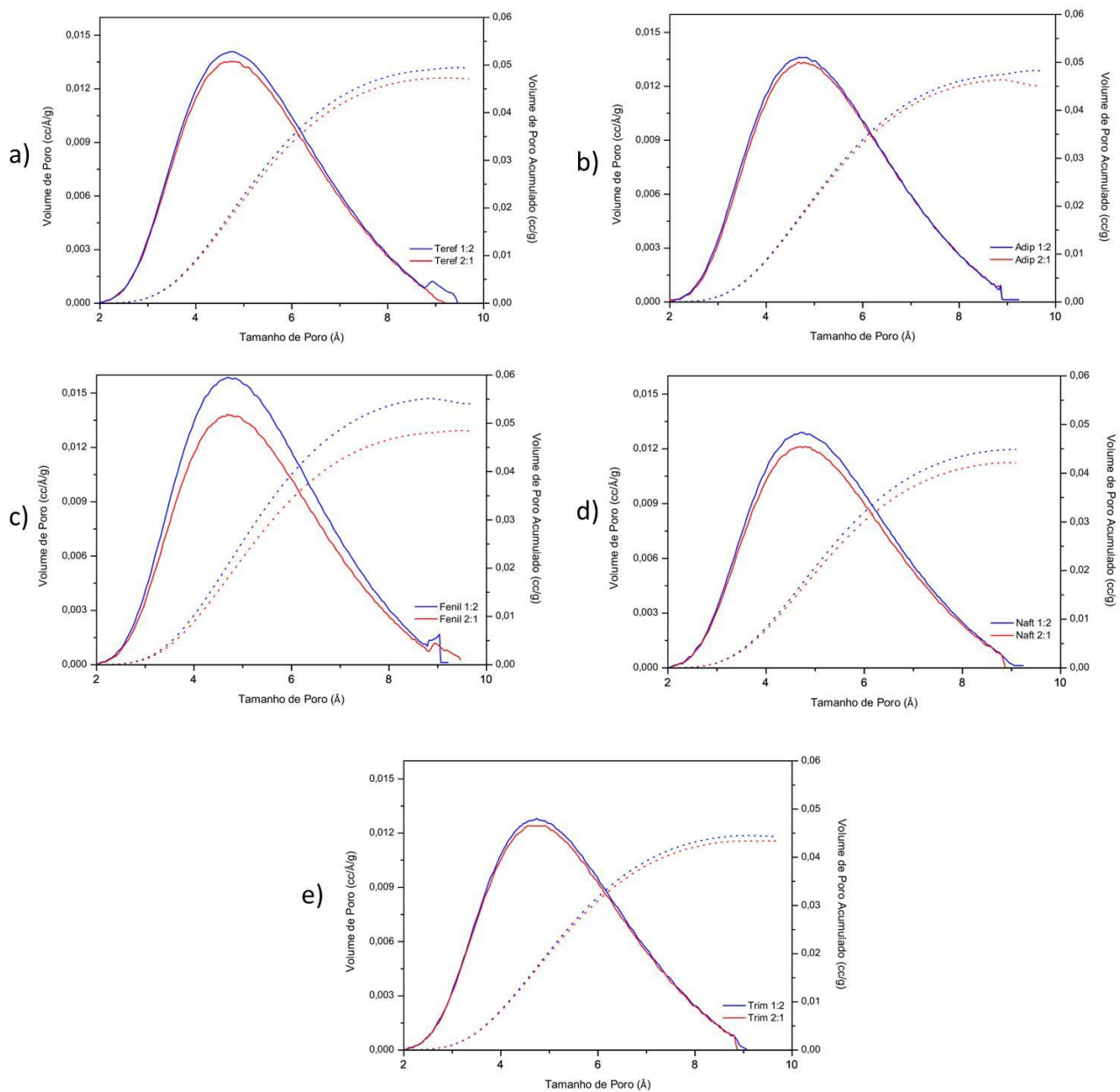


Figura 36 - Distribuição de tamanho de poros (contínuo) e volume de poro acumulado (tracejado) dos compostos sintetizados: a) Teref 1:2 e 2:1, b) Adip 1:2 e 2:1, c) Fenil 1:2 e 2:1 d) Naft 1:2 e 2:1 e e) Trim 1:2 e 2:1.

A Tabela 12 resume os resultados obtidos através da caracterização textural. Todas as amostras apresentaram área superficial satisfatória e tamanho médio de poro compatíveis com a aplicação desejada. Os valores apresentados evidenciam que a área superficial dos compostos obtidos da proporção 2:1 de síntese apresentam valores inferiores em comparação com os obtidos da síntese de proporção 1:2 para o mesmo ligante.

Tabela 12 - Caracterização estrutural dos compostos sintetizados

Composto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho Médio de Poro (Å)
Teref 1:2	1399	0,2221	9,462
Teref 2:1	1381	0,2117	8,187
Adip 1:2	1470	0,2251	9,287
Adip 2:1	1402	0,2133	9,512
Fenil 1:2	1500	0,3129	9,838
Fenil 2:1	1372	0,2138	9,314
Naft 1:2	1325	0,2006	9,437
Naft 2:1	1196	0,1455	8,987
Trim 1:2	1172	0,2109	9,087
Trim 2:1	1059	0,2899	9,138

Os compostos obtidos a partir do ácido tereftálico apresentaram áreas específicas superficiais muito próximas, 1399 m<sup>2</sup>/g para o Teref 1:2 e 1381 m<sup>2</sup>/g para o Teref 2:1. A área apresentada é consideravelmente elevada em comparação com compostos metalorgânicos sintetizados com os mesmos precursores que já foram reportados na literatura. Carson et al. [110], em 2009 relatou área superficial de 625 m<sup>2</sup>/g e volume de poro de 0,282 cm<sup>3</sup>/g para seu composto de tereftalato de cobre. Posteriormente, em 2014 [143], após realizar algumas mudanças em seu método de síntese aumentou a área do composto obtido para 903 m<sup>2</sup>/g com o volume de poro se mantendo praticamente inalterado, ainda assim os compostos de tereftalato de cobre sintetizados neste trabalho apresentam área superficial maior.

Em relação aos ligantes ácido adípico, ácido 1,4-fenilenodiacético e ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico não foram encontrados na literatura sínteses de estruturas porosas metalorgânicas com centro metálico de cobre que tenham reportado o estudo da área superficial. Dessa forma não é possível comparar se os valores obtidos para os compostos sintetizados neste trabalho com a literatura. Em comparação com os compostos de tereftalato, os valores de área específica estão bastante próximos, o que indica ser satisfatório, sendo inclusive a área do complexo de fenolato de cobre 1:2 a maior dentre todos compostos sintetizados.

Em contra partida, a área superficial de compostos de trimesato de cobre são amplamente estudados e reportados na literatura, apresentando valores elevados. Em 1999, Chui et al. [144], sintetizou um composto tri-hidratado com área de 692 m<sup>2</sup>/g e 0,333 cm<sup>3</sup>/g de volume de poro, alguns anos depois Wang et al. [145], reportou uma área de 964,5 m<sup>2</sup>/g para seu composto tetra hidratado. Em 2006, Yaghi et al. [146] estudou a síntese de vários compostos para aplicação na adsorção de hidrogênio, dentre eles o trimesato de cobre, que apresentou área de 1507 m<sup>2</sup>/g e expressivo volume de poro de 0,75 cm<sup>3</sup>/g. Os compostos obtidos neste trabalho a partir do ácido trimésico apresentaram áreas comparáveis a literatura, mas ainda assim pode-se considerar que foram resultados satisfatórios para a aplicação desejada.

## 5.6 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos no estado sólido dos compostos sintetizados estão apresentados nas Figuras 37 a 41 e os dados estão compilados na Tabela 13.

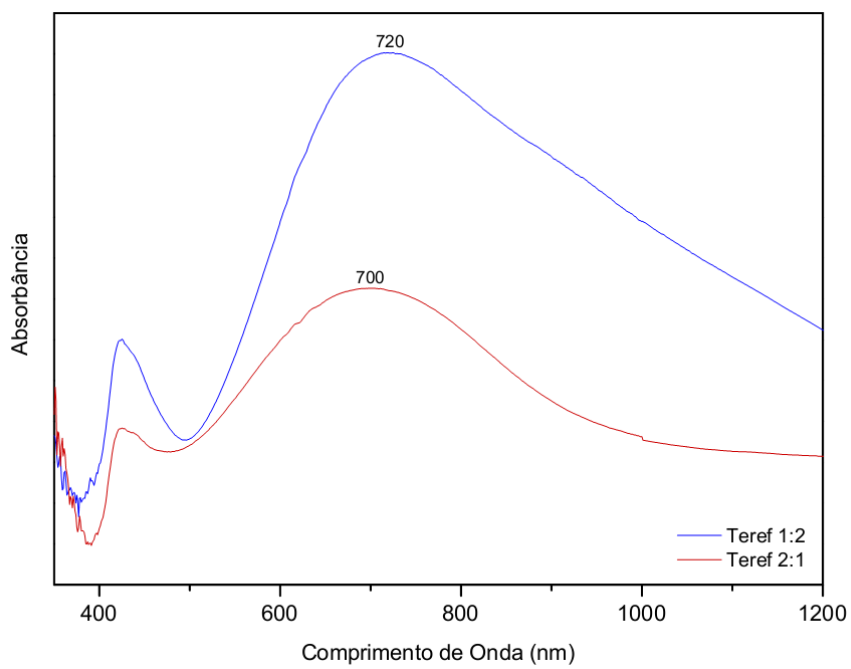


Figura 37 - Espectros Eletrônicos dos compostos Teref 1:2 e Teref 2:1

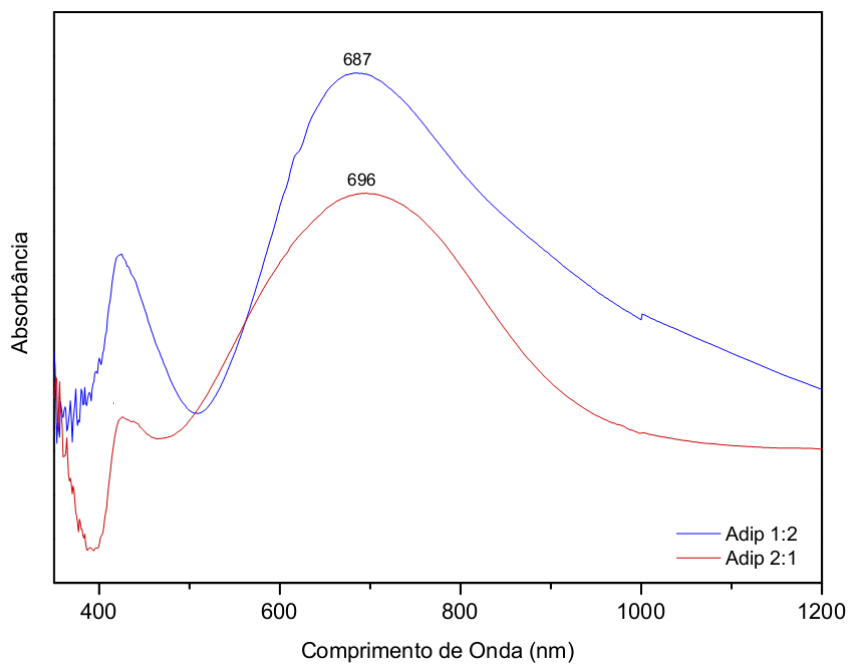


Figura 38 - Espectros Eletrônicos dos compostos Adip 1:2 e Adip 2:1

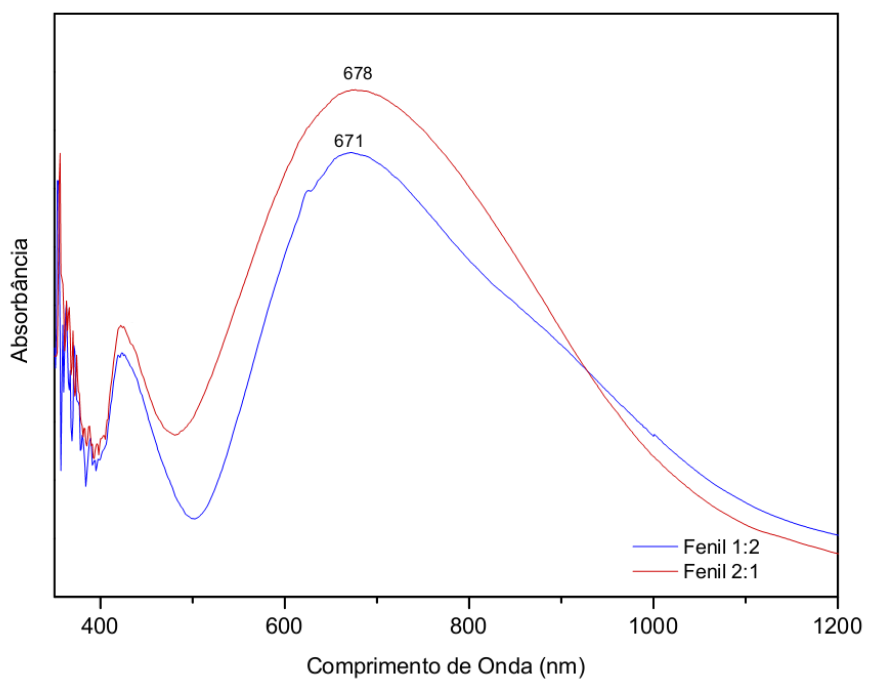


Figura 39 - Espectros Eletrônicos dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1

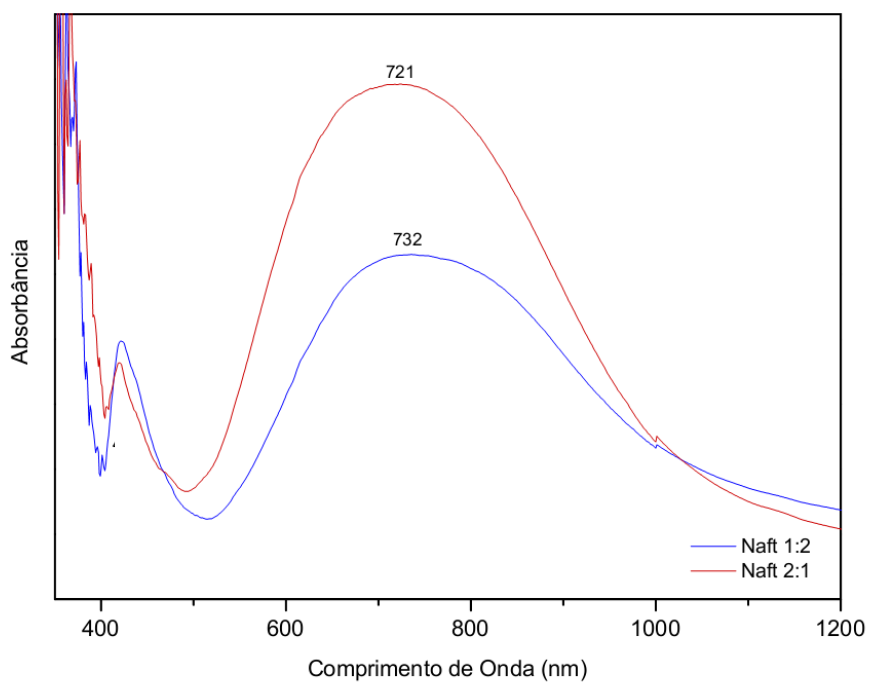


Figura 40 - Espectros Eletrônicos dos compostos Naft 1:2 e Naft 2:1

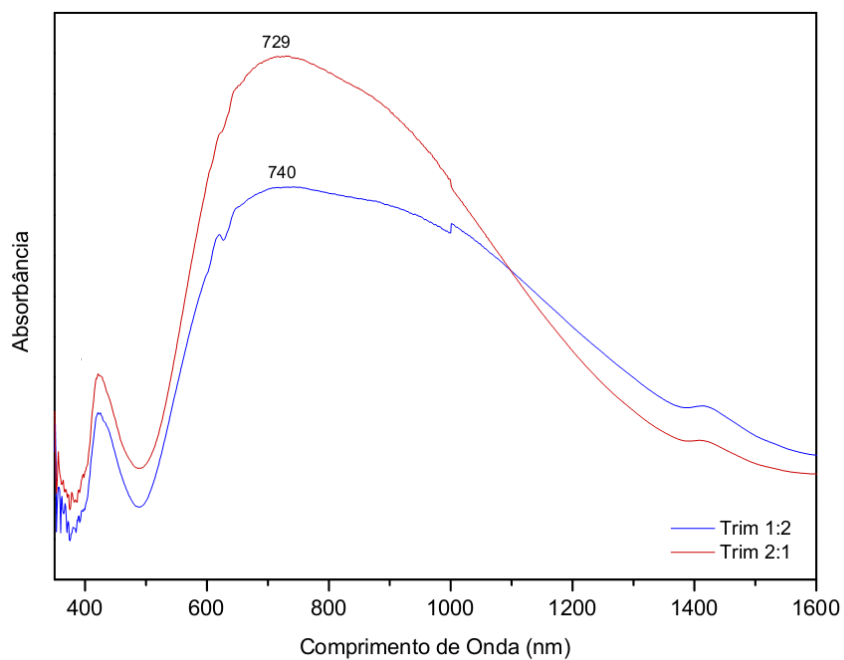


Figura 41 - Espectros Eletrônicos dos compostos Trim 1:2 e Trim 2:1

Tabela 13 - Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  para banda observada nos espectros eletrônicos dos MOFs obtidos.

Composto	Banda (nm)
Teref 1:2	720
Teref 2:1	700
Adip 1:2	687
Adip 2:1	696
Fenil 1:2	671
Fenil 2:1	678
Naft 1:2	732
Naft 2:1	721
Trim 1:2	740
Trim 2:1	729

Pela análise dos espectros é possível observar que todos os compostos apresentam uma banda principal de absorção.

Compreendida na região entre 670-740 nm, por ter coeficiente de extinção molar baixo a banda é atribuída a transição  $d_{xz, yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  dos íons Cu(II) [147]. Esta banda larga pode fornecer informações a respeito da esfera de coordenação e do centro metálico do composto, tendo sua posição e intensidade afetadas pela natureza do ligante axial [148]. Este tipo de espectro com transição d-d é típico para complexos de cobre (II) de geometria octaédrica com distorções tetragonais [148].

Nos espectros dos compostos sintetizados na proporção 1:2, com exceção do Naft 1:2, é observado um ombro na banda por volta de 950 nm. Para outros compostos, Weder et al. [149], observou que a presença de uma banda larga por volta de 700 nm, referente a transição d-d do Cu(II), acompanhada de um ombro subsequente pode ser atribuída à distorção Jahn-Teller. Este tipo de distorção em compostos metalorgânicos de cobre foram também reportados nos trabalhos de Cueto et al. [150] e Gallucci et al. [151].

## 5.7 Estudo da interação dos MOFs com naftaleno

### 5.7.1 Análise dos espectros vibracionais no infravermelho após a interação com naftaleno

Foram registrados os espectros vibracionais no infravermelho dos compostos sintetizados após o contato prolongado (24 h) com naftaleno comercial em frasco selado a 80°C.

As Figuras 42 a 51 referem-se, respectivamente, aos espectros dos compostos sintetizados a partir dos ácidos: tereftálico, adípico, 1,4-fenilenodiacético, 2,6-naftaleno dicarboxílico e trimésico nas proporções estequiométricas 1:2 e 2:1 juntamente com o FT-IR dos mesmos compostos após a adsorção do naftaleno e com o espectro do naftaleno em todas as figuras.

Os espectros FT-IR após a interação do naftaleno dos compostos Teref 1:2, Adip 2:1, Fenil 1:2, Fenil 2:1, Naft 1:2, Naft 2:1, Trim 1:2 e Trim 2:1 apresentaram bandas características do naftaleno. Bandas na região de 3100 a 2900  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao  $\nu(\text{C-H})$  em anéis

aromáticos, na região de 1200 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  e em cerca de 800  $\text{cm}^{-1}$  características de  $\delta(\text{C-H})$  de aromáticos no plano e fora do plano, respectivamente [152]. Adicionalmente, o composto Naft 1:2 apresenta o aparecimento de duas bandas, em 1503 e 1593  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de anéis aromáticos, que a literatura chama de movimento de respiração do anel aromático ou movimento esquelético [152].

Já os espectros FT-IR dos compostos Teref 2:1 e Adip 1:2 não apresentaram nenhuma mudança, podendo ser devido às bandas dos compostos estarem sobrepondo as bandas características do naftaleno por estarem na mesma região ou ser um indicativo de que não há presença de naftaleno nestes compostos.

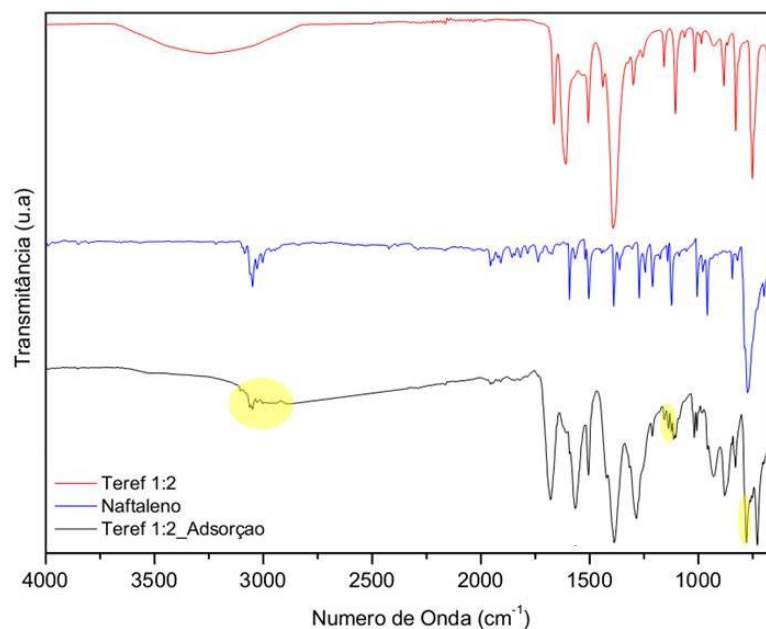


Figura 42 - FT-IR do Naftaleno e do composto Teref 1:2 antes e após a adsorção



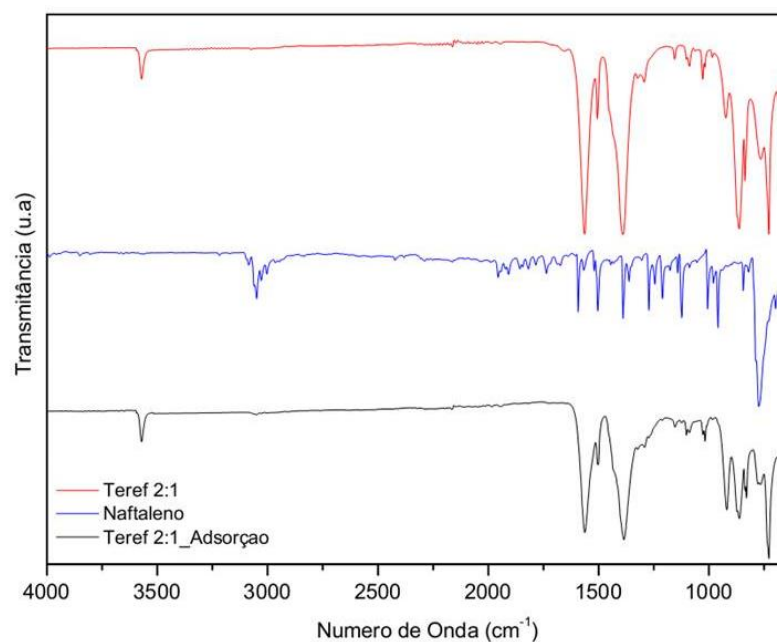


Figura 43 - FT-IR do Naftaleno e do composto Teref 2:1 antes e após a adsorção

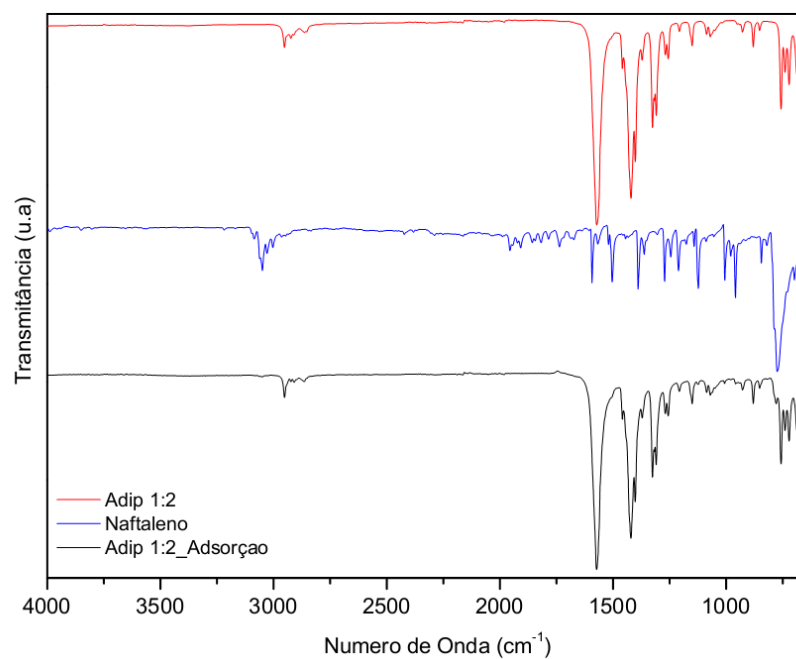


Figura 44 - FT-IR do Naftaleno e do composto Adip 1:2 antes e após a adsorção

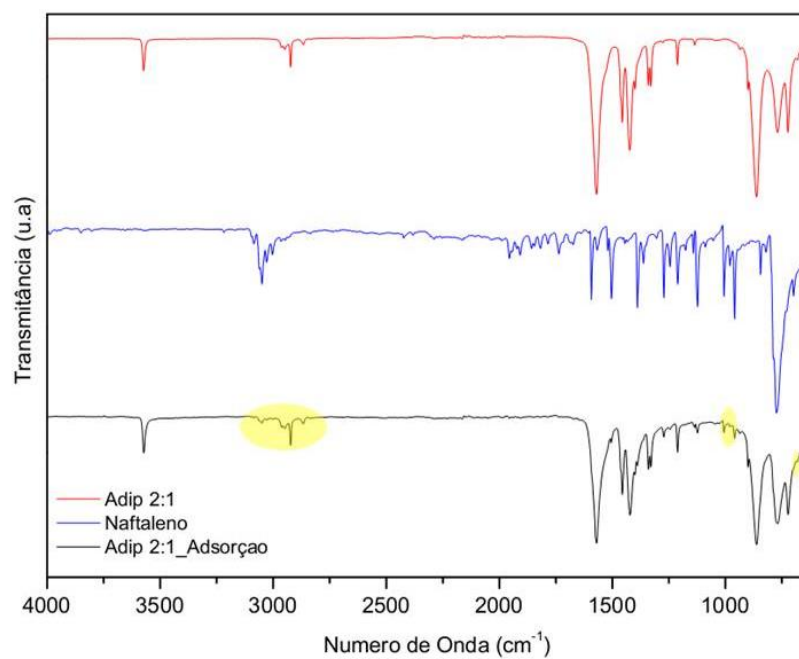


Figura 45 - FT-IR do Naftaleno e do composto Adip 2:1 antes e após a adsorção

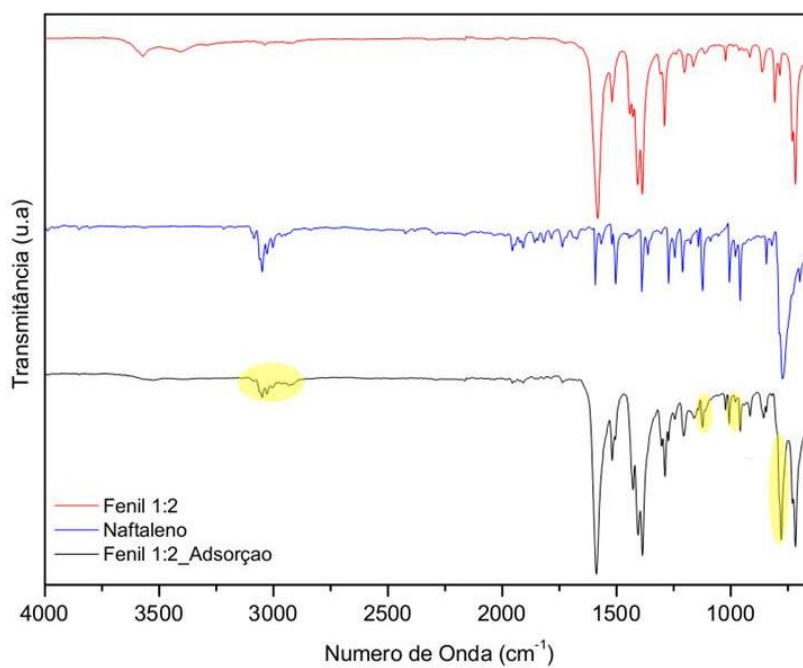


Figura 46 - FT-IR do Naftaleno e do composto Fenil 1:2 antes e após a adsorção

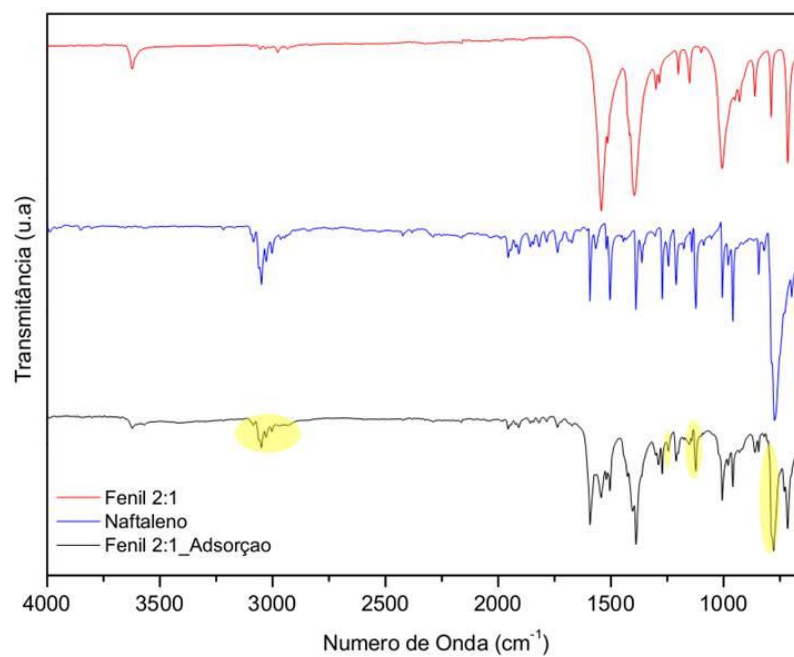


Figura 47 - FT-IR do Naftaleno e do composto Fenil 2:1 antes e após a adsorção

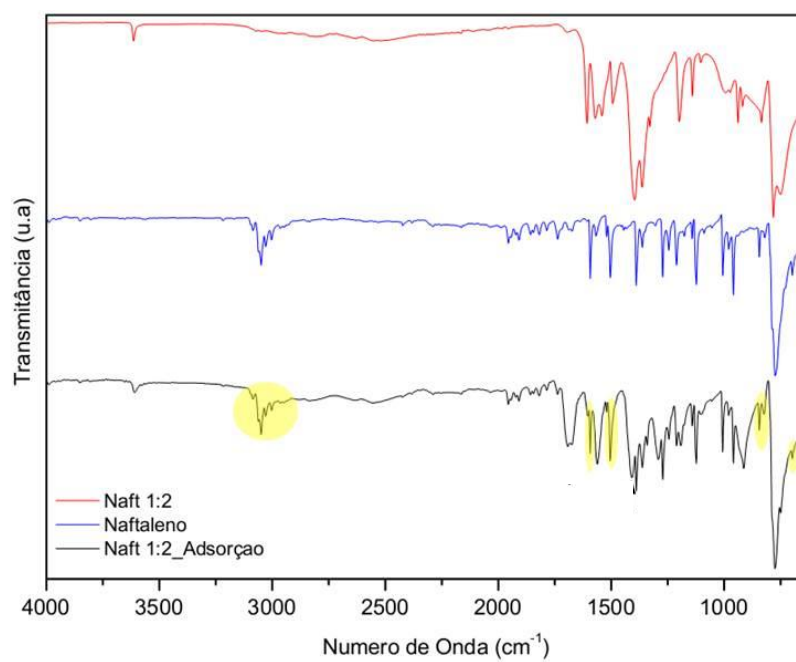


Figura 48 - FT-IR do Naftaleno e do composto Naft 1:2 antes e após a adsorção

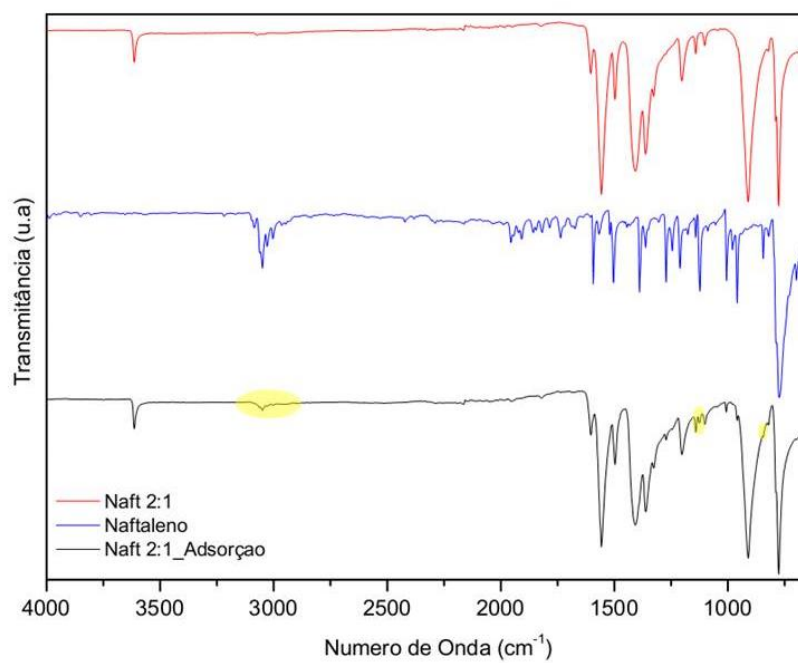


Figura 49 - FT-IR do Naftaleno e do composto Naft 2:1 antes e após a adsorção

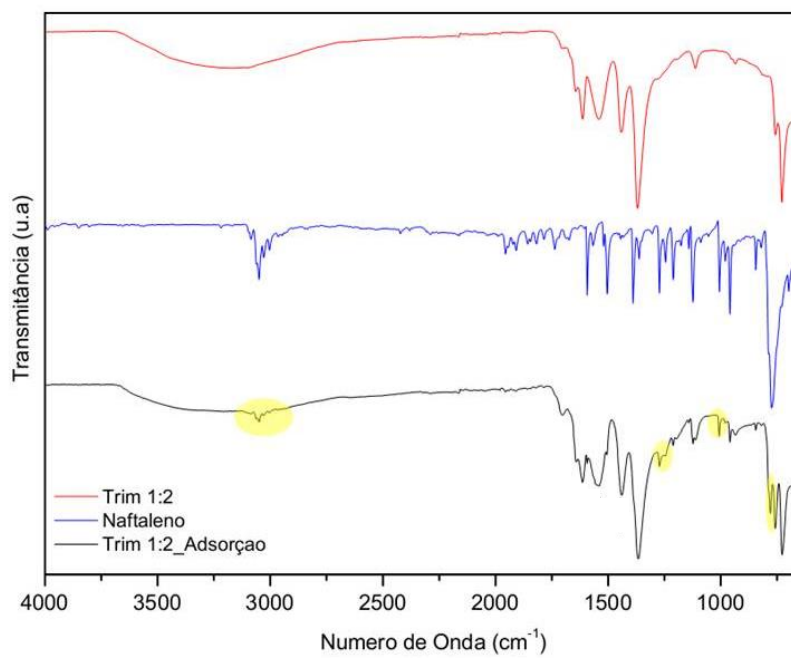


Figura 50 - FT-IR do Naftaleno e do composto Trim 1:2 antes e após a adsorção

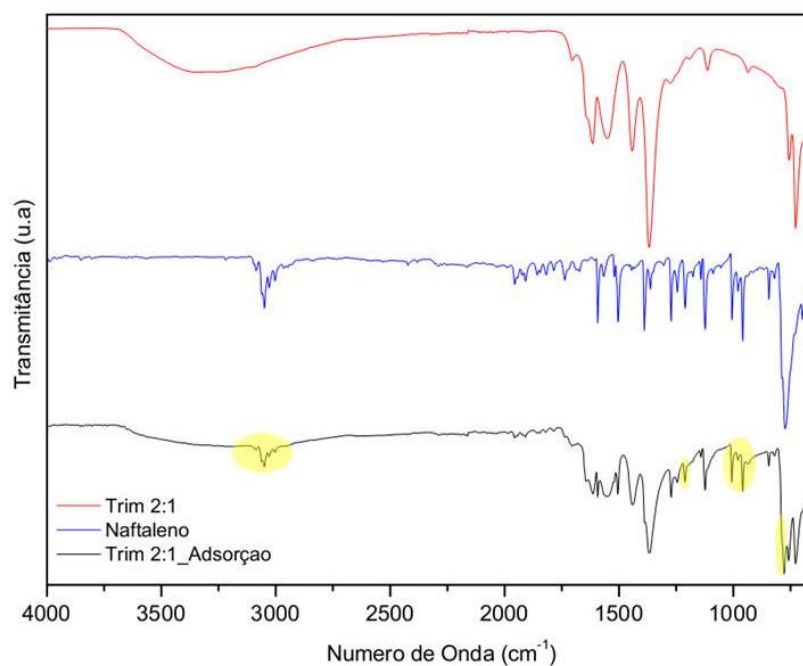


Figura 51 - FT-IR do Naftaleno e do composto Trim 2:1 antes e após a adsorção

A Tabela 14 sintetiza as principais mudanças observadas nos espectros vibracionais dos compostos sintetizados após a adsorção de naftaleno.

Tabela 14 – Bandas que caracterizam a presença do naftaleno

Composto	Bandas observadas	
	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
Teref 1:2	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	775	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
Teref 2:1		-
Adip 1:2		-
Adip 2:1	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	740	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>

Composto	Bandas observadas	
	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
Fenil 1:2	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	780	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
Fenil 2:1	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	775	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
Naft 1:2	3100 - 2900	$\nu_s$ movimento C <sub>Aromático</sub>
	1503 e 1593	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	700	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
Naft 2:1	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	833	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
Trim 1:2	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	781	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
Trim 2:1	3100 - 2900	$\nu$ C-H <sub>Aromático</sub>
	1200 - 1000	$\delta_{\text{No Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>
	780	$\delta_{\text{Fora do Plano}}$ C-H <sub>Aromático</sub>

### 5.7.2 Termogravimetria dos compostos após a interação com naftaleno

Foram obtidas as curvas termogravimétricas dos compostos após o contato com o naftaleno com o objetivo de analisar possíveis diferenças entre o perfil da curva, as temperaturas de perdas de massa e a porcentagem de massa residual do material.

Para fins de comparação realizou-se a termogravimetria do naftaleno (Figura 52) nas mesmas condições dos compostos e foi possível observar que a sublimação deste hidrocarboneto inicia-se em 80°C e se estende até 180°C.

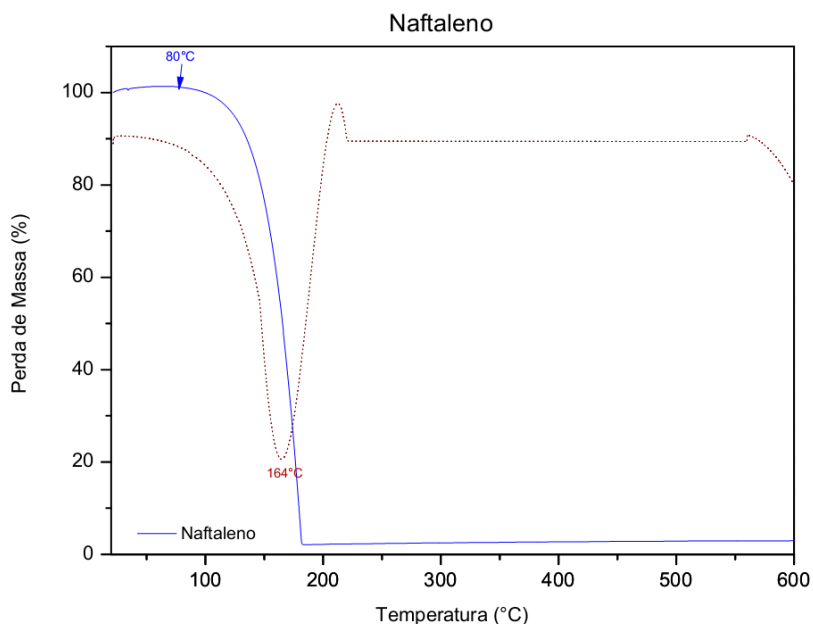


Figura 52 - Curva TG do naftaleno

Comparando-se as curvas TG do composto Teref 1:2 antes e após a interação com o naftaleno (Figura 53) é possível observar que antes da interação a primeira perda de massa ocorria em 122°C, atribuída à perda de água superficial e que após a adsorção do HPA, passou a apresentar a primeira perda em 80°C, mesma temperatura que se inicia a decomposição do naftaleno. As perdas subsequentes de massa para o material após a adsorção apresentam o mesmo comportamento e podem ser caracterizadas da mesma forma que anteriormente, como perdas de água, de solvente e, finalmente, a decomposição da estrutura metalorgânica até a obtenção do óxido de cobre. O resíduo apresentou porcentagem de cerca de 18%, valor inferior ao anterior, de 25%, indicando a participação de uma quantidade maior de material que sofreu decomposição compondo a massa inicial do composto. Este resultado corrobora com os dados obtidos a partir dos espectros FT-IR.

O perfil da curva TG do Teref 2:1 após a interação com o naftaleno continuou o mesmo da curva original (Figura 54), inclusive com a perda de massa total praticamente inalterada, com resíduo de 49% após e 48% antes da interação, demonstrando que o naftaleno teve pequena interação com o MOF. Este resultado ratifica a ausência de bandas de absorção característica do naftaleno no espectro FT-IR.

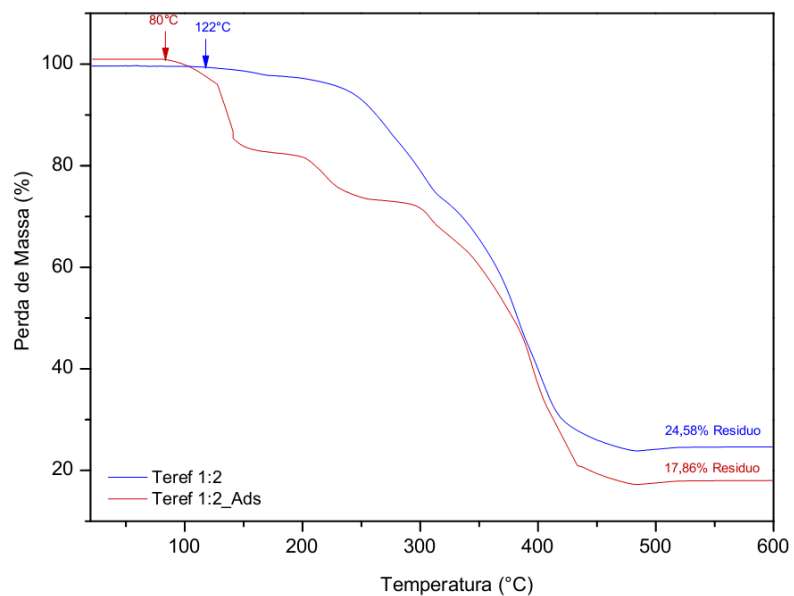


Figura 53 - Curvas TG do composto Teref 1:2 antes e após a interação com naftaleno

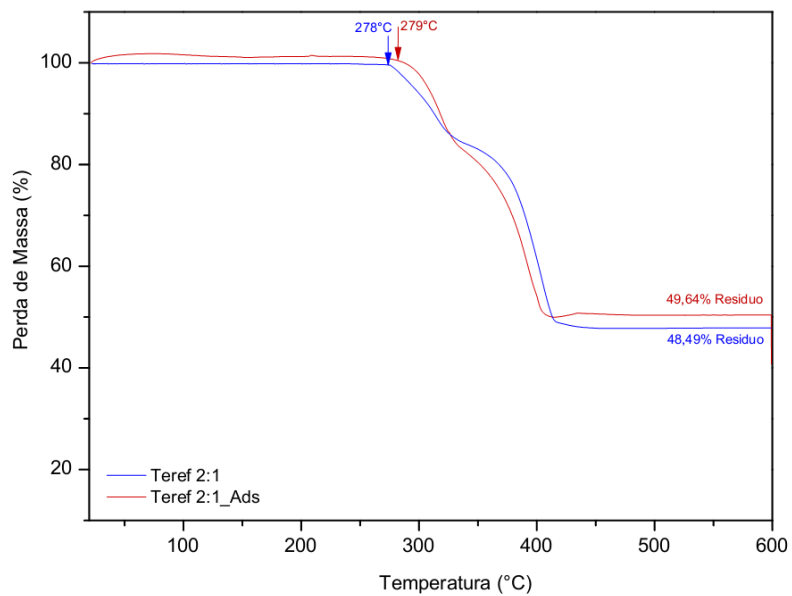


Figura 54 - Curvas TG do composto Teref 2:1 antes e após a interação com naftaleno



Como mostra a Figura 55, o composto Adip 1:2 não apresentou mudanças significativas na curva TG após a interação com naftaleno, com início da perda de massa em aproximadamente 285°C, assim como no material antes da interação. A formação de óxido de cobre também é equivalente a mesma porcentagem de resíduo anterior, cerca de 39%. Estes resultados ratificam porque o espectro no infravermelho não apresentou alterações após a interação com o naftaleno.

Embora o espectro FT-IR do composto Adip 2:1 após interação com naftaleno apresente bandas características desse HPA, a análise da curva TG não apresentou mudanças significativas em relação à curva TG do composto antes da interação (Figura 56), com a perda de massa iniciando também próximo a 223°C e a decomposição da estrutura metalorgânica gerando a mesma quantidade de resíduo, aproximadamente 55%, não evidenciando qualquer adsorção do HPA na estrutura. É provável que o naftaleno tenha ficado adsorvido superficialmente a estrutura e não no interior dos poros, se desprendendo rapidamente.

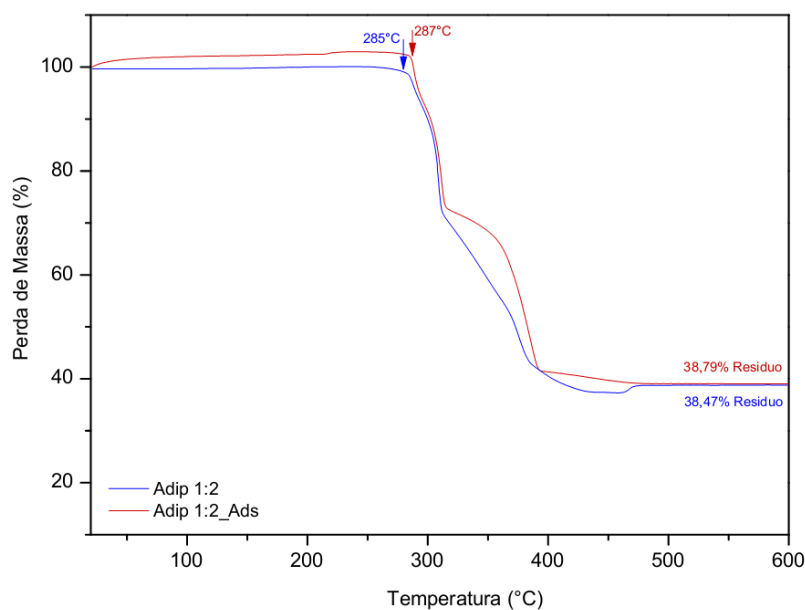


Figura 55 - Curvas TG do composto Adip 1:2 antes e após a interação com naftaleno

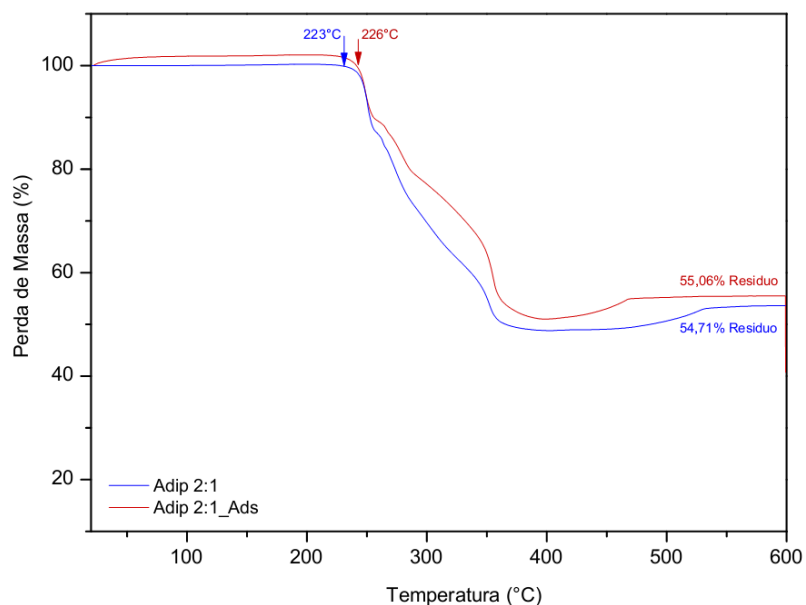


Figura 56 - Curvas TG do composto Adip 2:1 antes e após a interação com naftaleno

As curvas TGs, após a adsorção de naftaleno, dos compostos Fenil 1:2 e Fenil 2:1 (Figuras 57 e 58) apresentaram consideráveis mudanças indicando a adsorção do hidrocarboneto ao material.

Originalmente o composto Fenil 1:2 apresentava perda de massa constante e gradual, porém pequena, a partir de 40°C até 255°C, atribuída ao desprendimento de água superficial e intermolecular. Após contato com naftaleno, o composto continuou apresentando perda de massa em temperatura baixa, a partir 53°C, entretanto por volta de 100°C a perda de massa foi bastante significativa, possivelmente indicando a sublimação do naftaleno adsorvido ao composto. A decomposição da estrutura porosa continuou ocorrendo até a formação do resíduo de óxido de cobre representando cerca de 20% da massa total inicial, valor menor ao originalmente obtido de 29%.

A curva TG do composto Fenil 2:1 após a interação com naftaleno passou a apresentar a primeira perda de massa em aproximadamente 77°C e não mais em 230°C, temperatura compatível com a sublimação de naftaleno. As perdas subsequentes continuaram apresentando mesmo perfil e são atribuídas ao desprendimento de água intermolecular e a decomposição da estrutura metalorgânica até a completa formação de óxido metálico, que após a adsorção do naftaleno correspondeu a cerca de 35% da massa inicial do material e não mais a 45% como originalmente.

Estes resultados da análise térmica somados aos dados da espectroscopia vibracional indicam a adsorção do naftaleno.

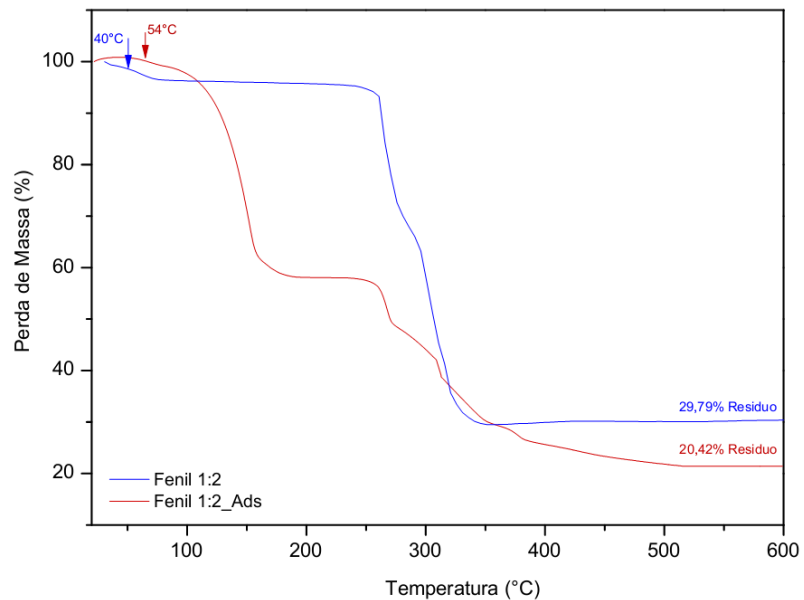


Figura 57 - Curvas TG do composto Fenil 1:2 antes e após a interação com naftaleno

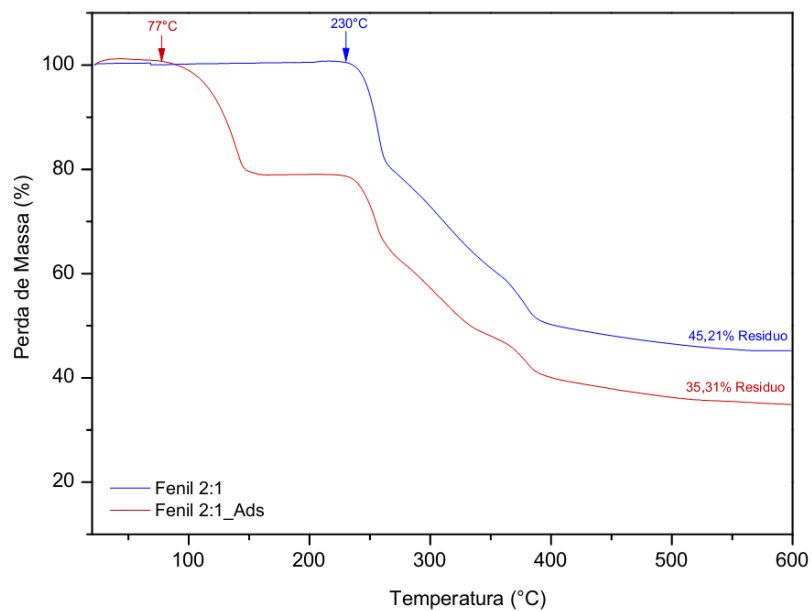


Figura 58 - Curvas TG do composto Fenil 2:1 antes e após a interação com naftaleno

A curva TG do composto Naft 1:2 antes da interação com naftaleno apresentava perda de massa a partir de 68°C e se estendia até 295°C, após a adsorção do naftaleno apresentou perda a partir de 85°C, conforme mostra a Figura 59, com uma maior porcentagem de perda de massa, provavelmente esta etapa acopla além da perda de água superficial e intermolecular a sublimação do naftaleno. Ao final da decomposição da estrutura metalorgânica a formação do resíduo de óxido de cobre representou aproximadamente 16% da massa inicial, valor inferior ao apresentado pelo material antes da interação com naftaleno, 24%, e indica que a composição do material sofreu agregação de naftaleno que se decompôs ao longo da análise térmica. Estas mudanças no comportamento térmico associadas aos resultados observados no espectro FT-IR sugerem a adsorção de naftaleno a estrutura do composto.

A curva TG do composto Naft 2:1 após a interação com o hidrocarboneto apresentou perda de massa a partir de 80°C (Figura 60), temperatura muito inferior ao início da decomposição antes da interação com o naftaleno e coerente com a temperatura inicial de sublimação do naftaleno. A perda de massa em cerca de 270°C apareceu tanto antes quanto após a interação e pode ser atribuída desprendimento de água intermolecular. Após a decomposição do composto formou-se 37% de resíduo e não mais 42% como originalmente, indicando maior quantidade de material que sofreu decomposição no composto. Estes resultados indicam que há naftaleno adsorvido na estrutura do material.

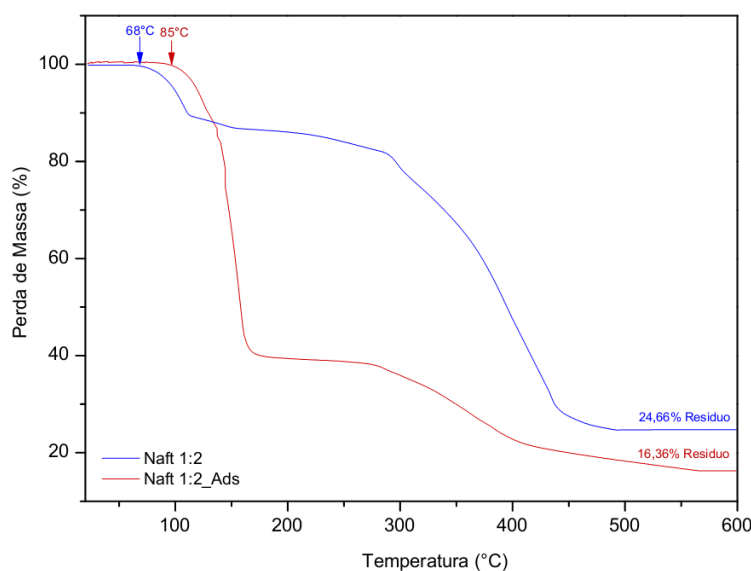


Figura 59 - Curvas TG do composto Naft 1:2 antes e após a interação com naftaleno

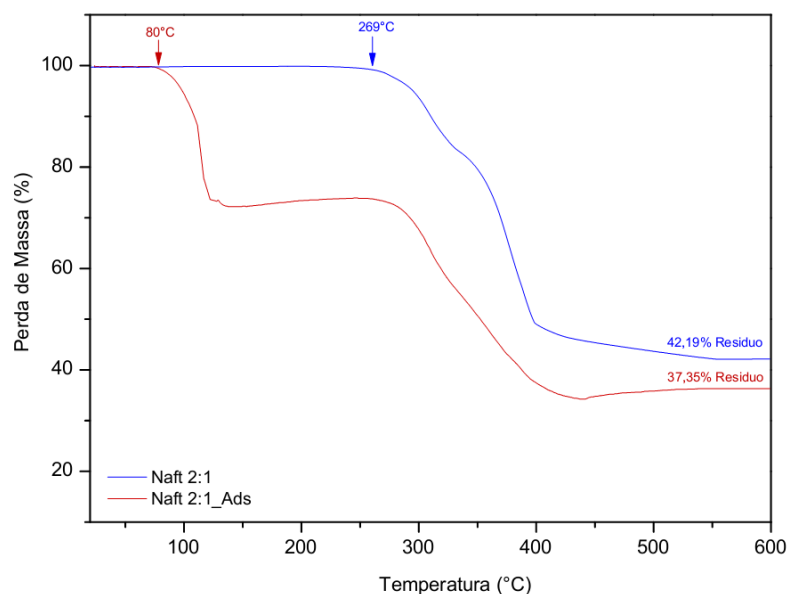


Figura 60 - Curvas TG do composto Naft 2:1 antes e após a interação com naftaleno

A curva TG do composto Trim 1:2 após a interação com naftaleno (Figura 61) apresentou perda de massa a partir de 62°C até 149°C, relacionada à perda de água superficial e subsequentemente, perda de massa relacionada com a sublimação do naftaleno adsorvido. A quantidade de resíduo apresentou redução, passando de 31% para 25%, evidenciando que uma maior parcela da composição total do material sofreu decomposição, possivelmente devido ao naftaleno adsorvido na estrutura.

A curva TG do composto Trim 2:1 após a adsorção de naftaleno, conforme mostra a Figura 62, apresentou bastante similaridade com a do Trim 1:2, com a primeira perda de massa ocorrendo a partir de 68°C, porém praticamente não houve alteração da quantidade de perda de massa durante a análise em relação aos resultados do material antes da adsorção do HPA, provavelmente porque a quantidade de naftaleno adsorvido, embora presente, não fosse significativa.

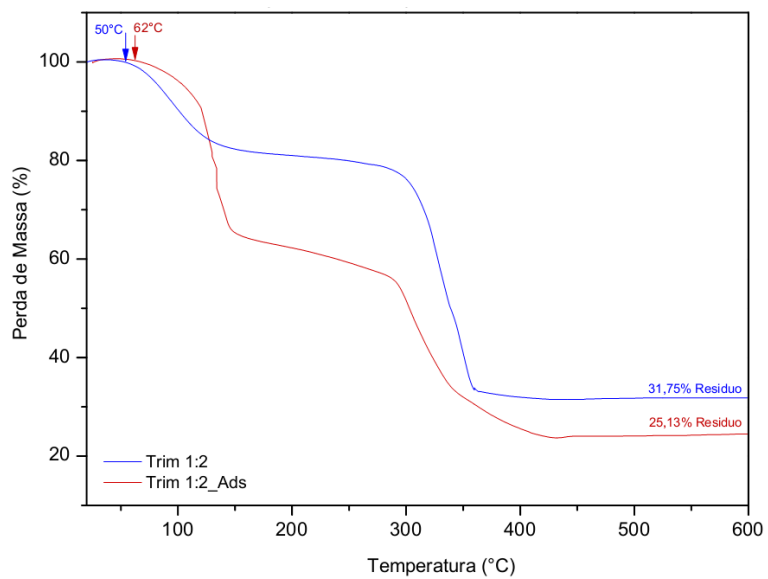


Figura 61 - Curvas TG do composto Trim 1:2 antes e após a interação com naftaleno

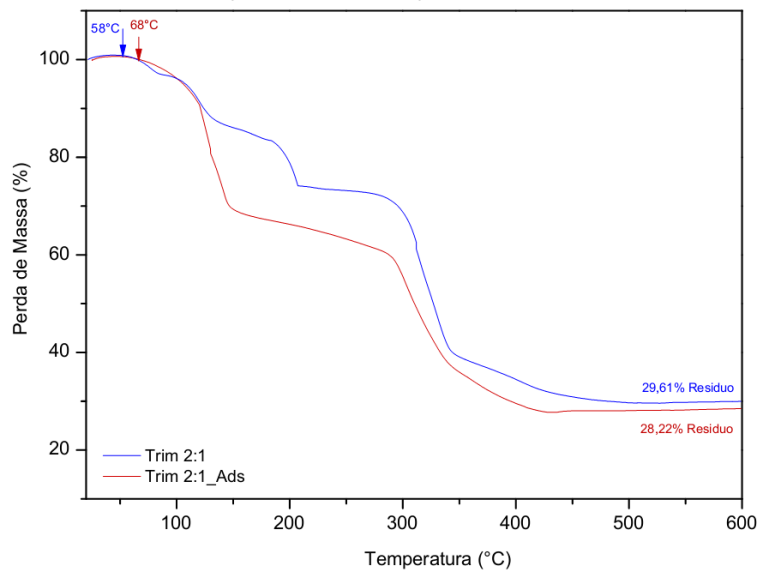


Figura 62 - Curvas TG do composto Trim 2:1 antes e após interação com naftaleno

A tabela 15 resume as principais mudanças observadas na termogravimetria dos compostos após a interação com o naftaleno.

Tabela 15 - Mudanças na termogravimetria que caracterizam a presença do naftaleno

Compostos	Temperatura da 1ª Perda de Massa (°C)		Percentual de Resíduo CuO (%)	
	Antes da interação	Após a interação	Antes da interação	Após a interação
Teref 1:2	122	80	25	18
Teref 2:1	279	278	48	49
Adip 1:2	285	287	38	39
Adip 2:1	223	226	55	55
Fenil 1:2	40	54	30	20
Fenil 2:1	230	77	45	35
Naft 1:2	68	85	25	16
Naft 2:1	269	80	42	37
Trim 1:2	50	62	32	25
Trim 2:1	58	68	30	28

### 5.7.3 Caracterização textural dos compostos após a interação com naftaleno

Geralmente a aplicação de uma determinada estrutura metalorgânica na adsorção de um gás de interesse é estudada através do uso de um equipamento de caracterização textural usando como adsorbato o próprio gás [153].

Hong et al.[154] estudou a aplicação do composto metalorgânico sintetizado em seu trabalho através da capacidade de adsorver CO<sub>2</sub>. Os dados obtidos pela isoterma gerada, como área superficial específica, volume de poros e a quantidade adsorvida do próprio gás durante a análise subsidiaram as conclusões obtidas quanto à aplicação de interesse, remetendo a capacidade adsortiva do composto.

Neste estudo estamos visando à aplicação dos compostos sintetizados na adsorção de naftaleno. Como não foi possível usar o gás de naftaleno na caracterização textural dos materiais a fim de se obter de forma direta o desempenho dos compostos quanto à capacidade adsorvativa deles, foi necessário realizar esta análise de forma indireta, comparando-se as isotermas geradas antes e após a adsorção do naftaleno usando nitrogênio como adsorbato.

O tamanho médio de poros de todos os compostos, de aproximadamente 9 Å, obtidos anteriormente através da caracterização textural sinalizam compatibilidade para adsorver o naftaleno em seu interior, já que o diâmetro do naftaleno é em torno de 6 Å conforme reporta a literatura [155].

A caracterização textural dos compostos sintetizados a partir do ácido tereftálico e do ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico na proporção 1:2 e a partir do ácido 1,4-fenileno diacético nas duas proporções evidenciou redução da área específica superficial e do volume de poro em torno de 40%, indicando que os vazios intersticiais das estruturas adsorveram o naftaleno. Esta diminuição bastante significativa associada às mudanças já relatadas nos espectros vibracionais e na termogravimetria sugerem que estes compostos possuem grande eficiência na adsorção do naftaleno.

Os compostos Naft 2:1 e Trim 1:2 apresentaram redução na área superficial e volume de poros de 20% e 25%, respectivamente. Portanto, podem possuir aplicação na adsorção do naftaleno, porém com capacidade inferior aos compostos analisados anteriormente.

A análise textural dos compostos Teref 2:1, Adip 1:2, Adip 2:1 e Naft 2:1 apresentou baixa redução dos parâmetros estudados, entre 4% e 13%. Este resultado associado aos dados da termogravimetria e aos espectros FT-IR indica que não houve adsorção do naftaleno em quantidade significativa nos poros destes compostos, ou seja, não são eficientes para esta aplicação.

A Tabela 16 resume os resultados obtidos através da caracterização textural para os compostos após a adsorção do naftaleno, bem como os valores percentuais de redução de área e volume de poro em relação aos compostos antes da adsorção e indica teoricamente a quantidade de naftaleno adsorvido pelos compostos.



Tabela 16 - Caracterização textural dos compostos após a adsorção de naftaleno

Composto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Redução (%)	Quantidade Naftaleno Adsorvido (cm <sup>3</sup> /g)
Teref 1:2	887	0,1398	37	0,0823
Teref 2:1	1195	0,1842	13	0,0275
Adip 1:2	1382	0,2110	6	0,0141
Adip 2:1	1343	0,2025	4	0,0108
Fenil 1:2	799	0,1323	46	0,1806
Fenil 2:1	851	0,1451	38	0,0687
Naft 1:2	843	0,1280	36	0,0726
Naft 2:1	946	0,1164	20	0,0291
Trim 1:2	875	0,1381	25	0,0728
Trim 2:1	970	0,2619	8	0,028

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanhos de poros para os compostos após a adsorção de naftaleno estão apresentados nas Figuras 63 e 64, respectivamente.

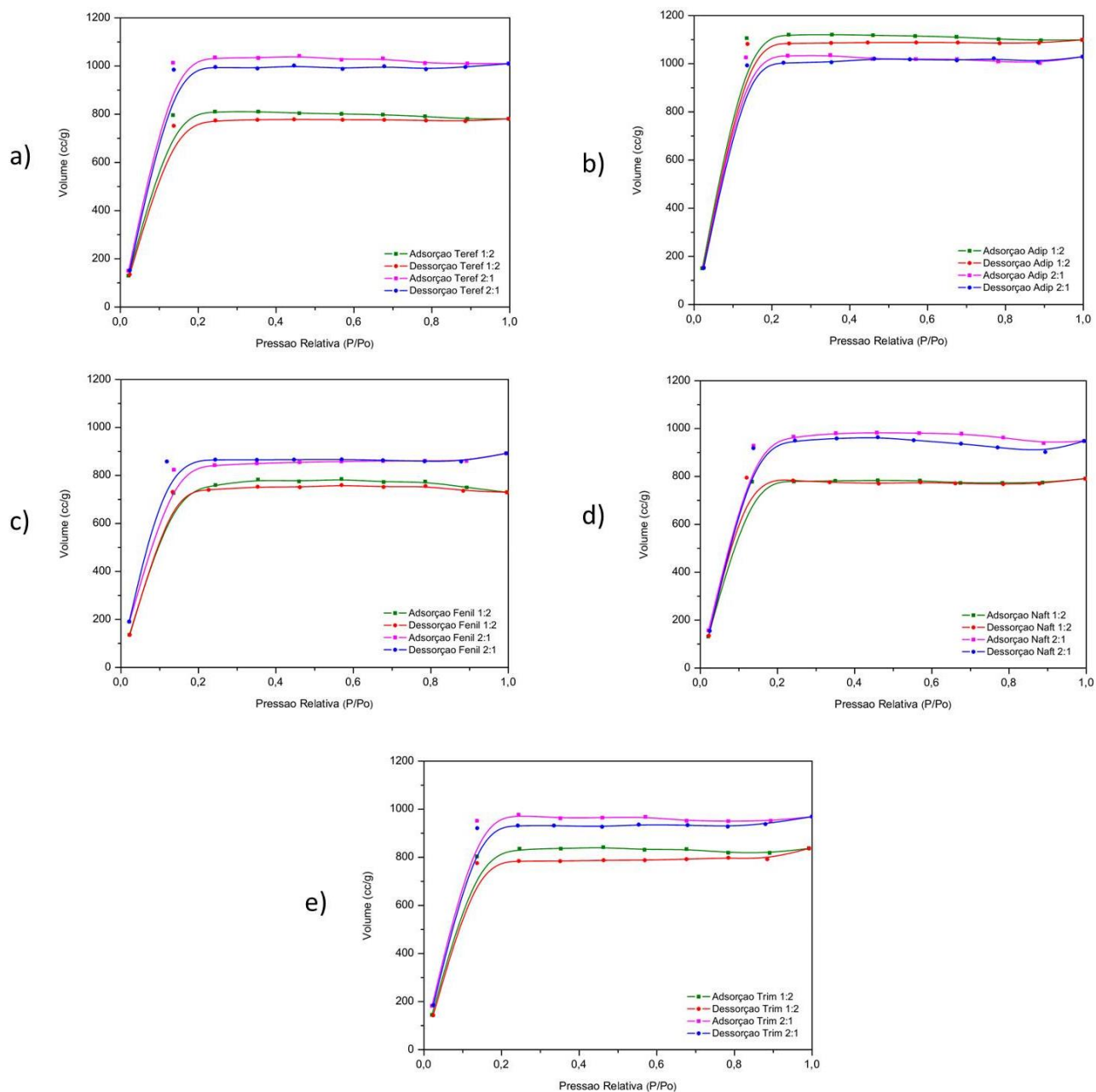


Figura 63 - Caracterização textural dos compostos após a interação com naftaleno dos compostos: a) Teref 1:2 e 2:1, b) Adip 1:2 e 2:1, c) Fenil 1:2 e 2:1 d) Naft 1:2 e 2:1 e e) Trim 1:2 e 2:1.

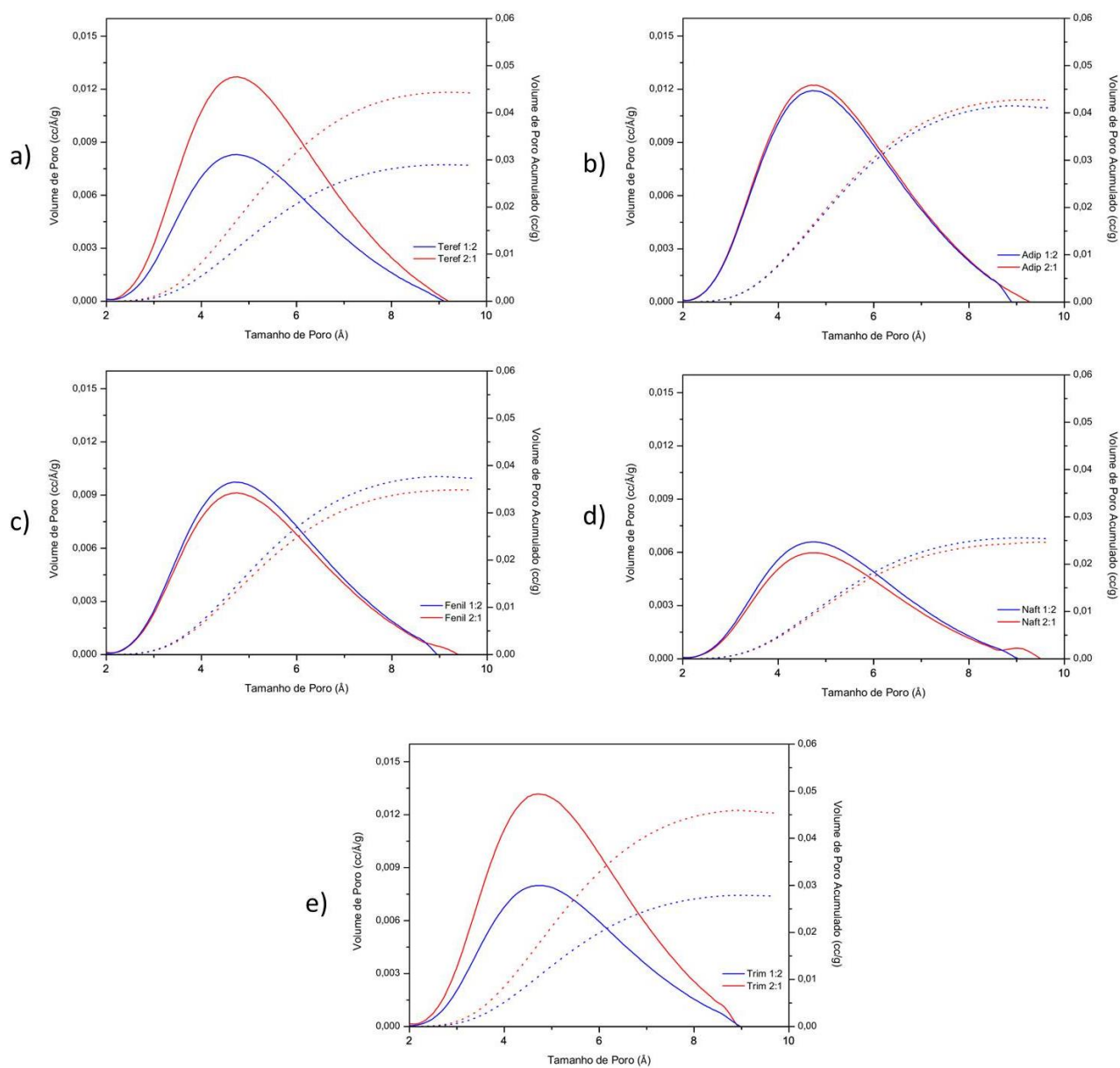


Figura 64 - Distribuição de tamanho de poros e volume acumulado (tracejado) após a interação com naftaleno dos compostos: a) Teref 1:2 e 2:1, b) Adip 1:2 e 2:1, c) Fenil 1:2 e 2:1 d) Naft 1:2 e 2:1 e e) Trim 1:2 e 2:1

## 6. Conclusões

Com o objetivo de contribuir com o desenvolvimento de novos materiais capazes de adsorver contaminantes ambientais constituídos de HPAs, especificamente o naftaleno, foram sintetizadas redes metalorgânicas (MOFs) com centro metálico de cobre coordenado a ligantes di- e tri-carboxílicos.

Para estabelecimento da metodologia mais adequada para cada ligante estudado diferentes condições de síntese foram testadas (solventes, temperatura e ambiente reacional, proporção ligante:metal). Para os ligantes ácido adípico ( $C_4H_8(COOH)_2$ ) e ácido 1,4-fenileno diacético ( $C_6H_4(CH_2COOH)_2$ ) utilizou-se água e etanol como solvente e para os ácidos tereftálico ( $C_6H_4(COOH)_2$ ), 2,6-naftaleno dicarboxílico ( $C_{10}H_6(COOH)_2$ ) e trimésico ( $C_6H_3(COOH)_3$ ) empregou-se DMF como solvente, todas as sínteses foram conduzidas em reatores selados à temperatura de 100°C.

De acordo com a análise elementar, a termogravimetria, a espectroscopia vibracional no infravermelho e as difrações de raios-X estabeleceu-se as prováveis composições estequiométricas.

Ao estudar o efeito da relação estequiométrica entre o precursor metálico e o ligante notou-se que a estrutura do MOF e o comportamento de coordenação foram afetados. Com exceção do trimesato de cobre que apresentou nas duas proporções 3 Cu(II) para cada 2 ligantes, todos compostos obtidos a partir da relação 1:2 apresentaram 1 Cu(II) para cada ligante. Nestes compostos os dicarboxilatos formaram pontes bidentadas entre as unidades dimetálicas de  $[Cu_2]^{+4}$  nas direções x e y e a presença de interações intermoleculares levou a formação de estrutura tridimensional porosa.

A partir da estequiometria de 2:1 os compostos mostraram ter 2 Cu(II) para cada ligante e apesar de terem apresentado indícios de substituição do acetato pelo ligante não foi possível estabelecer as estruturas formadas através das caracterizações realizadas, sendo necessário novas análises por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Todos compostos apresentaram elevada área superficial, entre 1500 e 1059  $m^2/g$ , e estruturas microporosas com tamanho de poro médio compatível para adsorção de naftaleno.

A análise dos compostos após a interação com naftaleno gasoso, devido a nenhuma ou pouca alteração nas bandas de absorção no infravermelho, pouca mudança na termogravimetria e

baixa diminuição da área superficial, mostrou que os compostos obtidos a partir dos ácidos tereftálico, 2,6-naftaleno dicarboxílico e trimésico na proporção 2:1 e do ácido adípico nas duas proporções não apresentaram efetiva adsorção de naftaleno na estrutura. Os compostos obtidos a partir dos ácidos tereftálico e 2,6-naftaleno dicarboxílico na relação 1:2 e do ácido 2,4-fenileno diacético nas duas relações apresentaram os melhores resultados quanto à adsorção de naftaleno, com grande diminuição da área superficial.

Como os compostos obtidos a partir do ácido adípico não apresentaram adsorção de naftaleno é possível que cadeias alifáticas não propiciem ou dificultem a interação com gases com estrutura aromática, como o naftaleno. Já a baixa adsorção de naftaleno nos compostos obtidos a partir do ácido trimésico pode ser atribuída a presença dos anéis não planares da estrutura do ligante que dificultaria a interação do naftaleno aos poros dos MOFs.

Como aspecto inovador deste trabalho é possível destacar a utilização do ácido 1,4-fenileno diacético como ligante orgânico na síntese de redes metalorgânicas, que apesar de não existirem muitos estudos reportando seu uso, mostrou resultados bastante satisfatórios tanto na obtenção de MOFs porosos com alta área superficial quanto na adsorção do naftaleno. Os resultados obtidos também mostraram potencial inovador de aplicação no que tange a adsorção de contaminantes ambientais de cadeias mais extensas, abrindo precedente para pesquisas com outras moléculas gasosas mais volumosas que as até então reportadas, além do naftaleno.

## 7. Referências bibliográficas

- [1] Hu, M. Design, synthesis and applications of Metal Organic Frameworks. 80 f. Dissertation (Master in Chemistry) - Department of Chemistry and Biochemistry, Worcester Polytechnic Institute, United States. 2011.
- [2] Czaja, A. U., Trukhan, N., Muller, U. Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, Vol. 38, p. 1284–1293, 2009.
- [3] Qiu, L. G., Xie, A. J., Zhang, L. D. Encapsulation of Catalysts in Supramolecular Porous Frameworks: Size- and Shape-Selective Catalytic Oxidation of Phenols. *Advanced Materials*, Vol 17, p. 689-692, 2005.
- [4] Paz, F. A. A., Klinowski, J., Vilela, S. M. F., Tomé, J.P.C., Cavaleiro, J.A.S., Rocha, J. Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, p. 1088, 2012.
- [5] Wang, J. L., Wang, C., Lin, W. Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis. *American Chemical Society*, Vol. 2, p. 2630-2640, 2012.
- [6] Goel, N., Kumar, N. Study of supramolecular frameworks having aliphatic dicarboxylic acids, N,N0-bis(salicyl)ethylenediamine and N,N0-bis(salicyl)butylenediamine. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1071, p. 60-70, 2014.
- [7] Furukawa, H., Go, Y.B., Ko, N., Park, Y.K., Uribe-Romo, F.J., Kim, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals. *Inorganic Chemistry*, Vol. 50, p. 9147-9152, 2011.
- [8] Kim, T. K., Lee, K.J., Choi, M., Park, N., Moon, D., Moon, H.R. Metal–organic frameworks constructed from flexible ditopic ligands: conformational diversity of an aliphatic ligand. *New Journal of Chemistry*, Vol. 37, p. 4130-4139, 2013
- [9] Bai, Y. L., Tao, J., Huang, R. B., Zheng, L. S. Structural transformations from a 1-D chain to two 3-D supramolecular isomers via crystal disassembly and reassembly. *Crystal Engineering Communication*, Vol. 10, p. 472-474, 2008.
- [10] Doonan, C. J., Morris, W., Furukawa, H., Yaghi, O. M. Isoreticular Metalation of Metal-Organic Frameworks. *Journal American Chemical Society*, Vol. 131, p. 9492-9493, 2009.
- [11] Ockwig, N. W., Friedrichs, O. D., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 38, p. 176-182, 2005.

- [12] Khan, N. A., Hasan, Z., Jhung, S. H., Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 244, p. 444-456, 2013.
- [13] Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science e Technology*, Vol. 33, p. 3091-3099, 1999.
- [14] Yaghi, O. M., Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, 1995.
- [15] Baten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, Vol. 85, No. 8, p. 1715–1724, 2013.
- [16] Sumida, K., Arnoldo, J. Preparation, Characterization, and Postsynthetic Modification of Metal-Organic Frameworks: Synthetic Experiments for an Undergraduate Laboratory Course in Inorganic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, Vol. 88, No 1, p. 92-94, 2011.
- [17] Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, Vol. 423, No 12, p. 705-714, 2003.
- [18] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, Vol. 295, p. 469-472, 2002.
- [19] Chui, S. S-Y., Lo, S. M-F., Charmant, J. P, H., Orpen, A. G., Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3](n)$ . *Science*, Vol. 283, p. 1148-1150, 1999.
- [20] Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, Vol. 402, p. 276–279, 1999.
- [21] Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., Férey, G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or  $\text{Cr}(\text{III})(\text{OH})\cdot[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]\cdot[\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}]_x\cdot\text{H}_2\text{O}_y$ . *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, p. 13519–13526, 2002.
- [22] Latroche, M., Surblé, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Llewellyn, P. L., Lee, J-H., Chang, J-S., Jhung, S. H., Férey, G. Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal– Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angew. Chem. Int.*, Vol. 45, p. 8227–8231, 2006.
- [23] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolak, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, Vol. 309, p. 2040-2042, 2005.

- [24] Guillerm, V., Gross, S., Serre, C., Devic, T., Bauer, M., Ferey, G. A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates. *Chem. Commun.*, Vol. 46, p.767-769, 2010.
- [25] Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Chevreau, H., Horcajada, P., Devic, T., Serre, C., Garcia, H. Iron(III) metal–organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide. *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 2, p. 324-330, 2012.
- [26] Hausdorf, S., Baitalow, F., Böhle, T., Rafaja, D., Mertens, F. O. R. L. Main-Group and Transition-Element IRMOF Homologues. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 132, p. 10978–10981, 2010.
- [27] Ribeiro, G. Síntese e Caracterização de Complexos contendo núcleos dimetálicos de rutênio e ligantes dicarboxilato. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.
- [28] Wang, K., Feng, D., Liu, T-F., Su, J., Yuan, S., Chen, Y-P., Bosch, M., Zou, X., Zhou, H-C. A Series of Highly Stable Mesoporous Metalloporphyrin Fe-MOFs. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, p. 13983–13986, 2014.
- [29] Yang, R-N., Wang, D-M., Hou, Y-M., Xue, B-Y., Jin, D-M., Chen, L-R., Luo, B-S. Synthesis, Structure and Characterization of the Binuclear Copper(II) Complex  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)]_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ . *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 49, p. 771-773, 1995.
- [30] Silva, A. R. A. N. Caracterização de Complexos de Carboxilatos de Cobre (II) com Ligandos Derivados de Pirazola. 109 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal. 1999.
- [31] Wojciechowski, k., Bitner, A., Berbardinelli, G., Brynda, M. Azacrown ether-copper(II)-hexanoate complexes from monomer to 1-D metal organic polymer. *Dalton Trans.*, p. 1114-1122, 2009.
- [32] Chu, Q., Liu, G. X., Huang, Y. Q., Wang, X. F., Sun, W. Y. Syntheses, structures, and optical properties of novel zinc(II) complexes with multicarboxylate and N-donor ligands. *Dalton Trans.*, p. 4302-4311, 2007.
- [33] Wen, L. L., Lu, Z. D., Ren, X. M., Duan, C. Y., Meng, Q. J., Gao, S. Metal-Organic Coordination Polymers Containing Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid N-Oxide (2,3-PDCO). *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 1, p. 227-238, 2009.
- [34] Sun, C. Y., Gao, S., Jin, L. P. Hydrothermal Syntheses, Architectures and Magnetic Properties of Six Novel MnII Coordination Polymers with Mixed Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 2411-2421, 2006.
- [35] Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Ghazi, M., Kivekas, R., Klinga, M., Moreno, J. M. Singly anti-anti Carboxylate-Bridged Zig-Zag Chain Complexes from a Carboxylate-Containing Tridentate Schiff Base Ligand and  $\text{M}(\text{hfac})_2$  [M= MnII, NiII, and CuII]: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 441-445, 1999.



- [36] Zhang, X. M., Tong, M. L., Chen, X. M. Hydroxylation of N-heterocycle ligands observed in two unusual mixed-valence Cu(I)/Cu(II) complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, No. 6, p. 1029-1031, 2002.
- [37] Sun, D. F., Cao, R., Liang, Y. C., Shi, Q., Su, W. P., Hong, M. C. Hydrothermal syntheses, structures and properties of terephthalate-bridged polymeric complexes with zig-zag chain and channel structures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, Vol. 16, p. 2335-2340, 2001.
- [38] Wan, Y. H., Zhang, L. P., Jin, L. P., Gao, S., Lu, S. Z. High-Dimensional Architectures from the Self-Assembly of Lanthanide Ions with Benzenedicarboxylates and 1,10-Phenanthroline. *Inorg. Chem.*, Vol. 42, p. 4985-4994, 2003.
- [39] Hogben, T., Douthwaite, R. E., Gillie, L. J., Whitwood, A. C. Synthesis of a neutral metal-organic network solid [(MeIm)Ni(BDC)] (where MeIm 5 methylimidazole and BDC 5 1,4-benzenedicarboxylate) in an ionic liquid solvent 1-methyl-3-propylimidazolium bromide. *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 12, p. 866-868, 2006.
- [40] Chen, P. K., Che, Y. X., Xue, L., Zheng, J. M. Two 2-Fold Interpenetrated Frameworks Showing Different Topologies Based on the Isomeric Benzenedicarboxylate Mixed with a Flexible N,N'-Type Ligand. *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, p. 2517-2522, 2006.
- [41] Cueto, S., Gramlich, V., Petter, W., Rys, F. S., Rys, P. Structure of Copper(II) Terephthalate Trihydrate. *Acta Cryst.*, Vol. C47, p. 75-78, 1991.
- [42] Seki, K., Takamizawa, S., Mori, W. Characterization of Microporous Copper(II) Dicarboxylates (Fumarate, Terephthalate, and trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate) by Gas Adsorption. *Chem. Lett.* Vol. 30, p. 122-123, 2001.
- [43] Carson, C. G., Hardcastle, K., Schwartz, J., Liu, X., Hoffmann, C., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 2338-2343, 2009.
- [44] Moon, H. R., Kobayashi, N., Suh, M. P. Porous Metal-Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Mn(II) Sites: Sorption Properties for Various Gases. *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, No. 21, p. 8672-8676, 2006.
- [45] Yazaydin, A. O., Benin, A. I., Faheem, S. A., Jakubczak, P., Low, J. J., Willis, R. R., Snurr, R. Q. Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules. *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 8, p. 1425-1430, 2009.
- [46] Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M. Long, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn<sub>4</sub>O(1,4-benzenedicarboxylate)<sub>3</sub> (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, p. 14176-14177, 2007.

- [47] Xie, J., Yan, N., Qu, Z., Yang, S. Synthesis, Characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO<sub>2</sub> adsorbent from flue gas. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 24, p. 640-644, 2012.
- [48] Tasaki, K., Suter, U. W. C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) Rotational Barrier of Isobutyramide. *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, p. 5886-5891, 1988.
- [49] Yang, G-P., Wang, Y-Y., Zhang, W-H., Fu, A-Y., Liu, R-T., Lermontova, E. K., Shi, Q-Z. A series of Zn(II) coordination complexes derived from isomeric phenylenediacetic acid and dipyrindyl ligands: syntheses, crystal structures, and characterizations. *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 12, p. 1509–1517, 2010.
- [50] Reinsch, H., Stassen, I., Bueken, B., Lieb, A., Ameloota, R., Vos, D. First examples of aliphatic zirconium MOFs and the influence of inorganic anions on their crystal structures. *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 17, p. 331–337, 2015.
- [51] Cechová, D., Svoboda, I., Jomova, K., Ruzickova, Z., Valko, M., Moncol, J. Synthesis, crystal structures and properties of coordination polymers from copper(II) adipate. *Transition Met. Chem.*, Vol. 40, p. 857-868, 2015.
- [52] Paz, F. A. A., Klinowski, J. Hydrothermal synthesis and structural characterization of a novel cadmium-organic framework. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, p. 3423-3432, 2004.
- [53] Natarajan, S., Mandal, S., Mahata, P., Rao, V. K., Pamaswamy, P., Banerjee, A., Paul, A. V., ranya, K. V. The use of hydrothermal methods in the synthesis of novel open-framework materials. *J. Chem. Sci.*, Vol. 118, No. 6, p. 525–536, 2006.
- [54] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, Vol. 310, p. 1119, 2005.
- [55] Fang Q. R., Zhu, G-S., Jin, Z., Ji, Y-Y., Ye, J-W., Xue, M., Yang, H., Wang, Y., Qiu, S-L. Mesoporous Metal–Organic Framework with Rare etb Topology for Hydrogen Storage and Dye Assembly. *Angew. Chem. Int.*, Vol. 46, p. 6638 –6642, 2007.
- [56] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastre, J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, p. 626–636, 2006.
- [57] Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M., Mehring, M. Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] and [Cu<sub>2</sub>(BTC)(OH)(H<sub>2</sub>O)]. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 132, p. 121–127, 2010.
- [58] Braga, D., Curzi, M., Johansson, A., Polito, M., Rubini, K., Grepioni, F. Simple and Quantitative Mechanochemical Preparation of a Porous Crystalline Material Based on a 1D

Coordination Network for Uptake of Small Molecules. *Angew. Chem. Int.*, Vol. 45, p. 142–146, 2006.

[59] Pichon, A., Lazuen-Garay, A., James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 8, p. 211–214, 2006.

[60] Kappe, C. O., Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, p. 1127–1139, 2008.

[61] Jhung, S. H., Lee, J-H., Forster, P. M., Férey, G., Cheetham, A. K., Chang, J-S. Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Porous Materials: Phase-Selective and Rapid Crystallization. *Chem. Eur. J.*, Vol. 12, p. 7899 – 7905, 2006.

[62] Çolak, A. T., Pamuk, G., Yesilel, O. Z., Yüksel, F. Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II)- and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers,  $\{(NH_4)_2[M(m-pydc)_2]_2H_2O\}_n$ . *Solid State Sciences*, Vol. 13, p. 2100-2104, 2011.

[63] Yao, Q., Gomez, A. B., Su, J., Pascanu, V., Yun, Y., Zheng, H., Chen, H., Liu, L., Abdelhamid, H.N., Matute, B.M., Zou, X. Series of highly stable isorecticular lanthanide metal–33 organic frameworks with expanding pore size and tunable luminescent properties. *Chem Mater*, Vol. 27, p. 5332-5339, 2015.

[64] Zhou, J.M., Shi, W., Li, H.M., Li, H., Cheng, P. Experimental studies and mechanism analysis of high-sensitivity luminescent sensing of pollutional small molecules and ions in  $Ln_4O_4$  cluster based microporous metal–organic frameworks. *J Phys Chem*, Vol. C118, p. 416-426, 2014.

[65] Chen, B., Yang, Y., Zapata, F., Lin, G., Qian, G., Lobkovsky, E. B. Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Adv. Mater.*, Vol. 19, p. 1693–1696. 2007.

[66] Blundell, S.J., Pratt, F. L. Organic and molecular magnets. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. R16, p.771-828, 2004.

[67] Storr, T., Thompson, J. R., Patrick, B. O., Reiff, W. M., Storr, A. A sheet structured MOF magnet: Poly[(1,10-phenanthroline)tetrakis(imidazolato)diiron(II)]. *Polyhedron*, Vol. 108, p. 80–86, 2016.

[68] Marques, M. G., Hidalgo, T., Serre, C., Horcajada, P. Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications. *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 307, p.342-360, 2016.

[69] Singco, B., Liu, L-H., Chen, Y-T., Shih, Y-H., Huang, H-Y., Lin, C-H. Approaches to drug delivery: Confinement of aspirin in MIL-100(Fe) and aspirin in the de novo synthesis of metalorganic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 223, p. 254-260, 2016.

[70] Sheldon, R. A., Arends, I., Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 448 páginas.

- [71] Leeuwen, V., Piet, W. N. M., *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 408 páginas.
- [72] Wang, Z., Chen, G., Ding, K. L., Self-Supported Catalysts. *Chem. Rev.*, Vol. 109, p. 322-359, 2009.
- [73] Shamzhy, M. V., Opanasenko, M. V., Garcia, H., Cejka, J. Annulation of phenols with methylbutenol over MOFs: The role of catalyst structure and acid strength in producing 2,2-dimethylbenzopyran derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 202, p. 297–302, 2015.
- [74] Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., Long, J. R., Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of  $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$  (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, p. 14176-14177, 2007.
- [75] Li, B., Wen, H-M., Zhou, W., Chen, B. Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why. *J.Phys. Chem. Lett.*, Vol. 5, p. 3468–3479, 2014.
- [76] Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2003. 424 páginas.
- [77] Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Progress*. Boston: Butterworth, 1987. 352 páginas.
- [78] Rouquerol, F., Rouquerol, I., Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids:Principles Methodology and Applications*. London: Academic Press, 1999. 467 páginas.
- [79] Warrendale, P. A. *Nanoporous and Nanostructured Materials for Catalysis Sensor and Gas Separation Applications*. San Francisco: Materials Research Society, 2005. 506 páginas.
- [80] Loureiro, J. M., Kartel, M. T. *Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Netherlands: Springer, 2006. 360 páginas.
- [81] Schuth, F., Sing, K. S. W., Weitkamp, J. *Handbook of Porous Solids*. New York: Wiley-VCH, 2002. 319 páginas.
- [82] Chi, C. W., Cummings, W. P. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* New York: John Wiley & Sons, 3rd edn, vol. 1, p. 544, 1978.
- [83] Fajula, F., Plee, D. Application of molecular sieves in view of cleaner technology. *Gas and liquid phase separations. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 85, p. 633-651, 1994.
- [84] Ritter, J. A., Ebner, A. D. State-of-the-Art Adsorption and Membrane Separation Processes for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries. *Separation Science and Technology*, Vol. 42, p. 1123–1193, 2007.
- [85] Pera-Titus, M. *Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects*. *Chem. Rev.*, Vol. 114, p. 1413-1492, 2014.

- [86] Bein, T., Mintova, S. Advanced applications of zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 157, p. 263-288, 2005.
- [87] Kerry, F. G. *Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification*. Boca Raton: CRC Press, 2007. 552 páginas.
- [88] Whyte, T. E., Yon, J. C. M., Wagener, E. H. *Industrial Gas Separation*. Washington, DC: American Chemistry Society, 1983. 322 páginas.
- [89] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 1204 páginas.
- [90] Li, J-R., Kuppler, R. J., Zhou, H-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, p. 1477–1504, 2009.
- [91] Arey, J., Atkinson, R. Photochemical reactions of PAH in the atmosphere, in: P.E.T. PAHs: an ecotoxicological perspective. New York: John Wiley and Sons Ltd, p. 47-63, 2003.
- [92] Di-Toro, D. M., McGrath, J. A., Hansen, D. J. Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbon criteria. *Water and tissue. Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 19, No. 8, p. 1951–1970, 2000.
- [93] Vo-Dinh, T., Fetzer, J., Campiglia, A. D. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta*, Vol. 47, p. 943–969, 1998.
- [94] Trevelin, W. R. Otimização da Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sistemas aquosos. São Carlos, 83 folhas, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1992
- [95] Cresser, M., Killham, K., Edwards, T. *Soil Chemistry and its Applications*. New York: Cambridge, 322 pages, 1993.
- [96] Armstrong, B., Hutchinson, E., Unwin, J., Fletcher, T. Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 112, No. 9, p. 970-978, 2004.
- [97] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environmental). Canadian soil quality guidelines for potentially carcinogenic and other PAHs: scientific criteria document. Winnipeg, 2010.
- [98] Menzie, C. A., Potocki, B. B., Santodonato, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 7, p. 1278-1284, 1992.
- [99] Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science e Technology*, Vol. 33, p. 3091-3099, 1999.

- [100] Maes, M., Schouteden, S., Hirai, K., Furukawa, S., Kitagawa, S., De-Vos, D. E. Liquid Phase Separation of Polyaromatics on  $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})]$ . *Langmuir*, Vol. 27, p. 9083–9087, 2011.
- [101] Dai, J., McKee, M. L., Samokhvalov, A., Fluorescence of A100 MOF and Adsorption of Water, Indole, and Naphthalene on A100 by the Spectroscopic, Kinetic, and DFT Studies. *J. Phys. Chem.*, Vol. C119, p. 2491–2502, 2015.
- [102] Dai, J., McKee, M. L., Samokhvalov, A., Adsorption of naphthalene and indole on F300 MOF in liquid phase by the complementary spectroscopic, kinetic and DFT studies. *J. Porous. Mater.*, Vol. 21, p. 709–727, 2014.
- [103] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Edition. New York: John Wiley & Sons. Inc., 1986.
- [104] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy*. 4th. Edition. Bellingham: Cengage Learning, 2008. 745 páginas.
- [105] Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 71-143, 1979.
- [106] Tari, N. E., Tadjarodi, A., Tamnanloo, J., Fatemi, S. One pot microwave synthesis of MCM-41/Cu based MOF composite with improved  $\text{CO}_2$  adsorption and selectivity. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 231, p. 154-162, 2016.
- [107] Thirumurugan, A., Natarajan, S. *InorganicOrganic Hybrid Compounds: Synthesis and Structures of New Metal Organic Polymers Synthesized in the Presence of Mixed Dicarboxylates*. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 762-770, 2004.
- [108] Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., Yan, Y. Synthesis, Morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 58, p. 105-114, 2003.
- [109] Carson, C. G., Hardcastle, K., Schwartz, J., Liu, X., Hoffmann, C., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 2338–2343, 2009.
- [110] Suzuki, M., Shimanouchi, T. Infrared and Raman Spectra of Adipic Acid Crystal. *Journal of Molecular Spectroscopic*, Vol. 29, p. 415-425, 1969.
- [111] Liu, G., Chen, Y., Wang, X., Chen, B., Lin, H. Ligand-controlled assembly of Cd(II) coordination polymers based on mixed ligands of naphthalene-dicarboxylate and dipyrido [3,2-d:2',3'-f]quinoxaline: from 0D+1D cocrystal, 2D rectangular network (4,4) to 3D PtS-type architecture. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, p. 566-573, 2009.
- [112] Deacon, G. B., Phillips, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of Carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 33 , p. 227-250, 1980.

- [113] Zelenak, V., Vargová, Z., Gyoryová, K. Correlation of infrared spectra of zinc (II) carboxylates with their structures. *Spectrochimica Acta*, Vol. 66, p. 262-272, 2007.
- [114] Palacios, E. G., Juárez-López, G., Monhemius, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. *Hydrometallurgy*, Vol. 72, p. 139–148, 2004.
- [115] Greenwood, N. N. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Volume 1. London: John Wright and sons Ltd., 1968. 393 páginas.
- [116] Zhou, Q., Hambley, T. W., Kennedy, B. J., Lay, P. A., Turner, P., Warwick, B., Biffin, J. R., Regtop, H. L. Synthesis and Characterization of anti-inflammatory dinuclear and mononuclear zinc indomethacin complexes. *Inorg. Chem*, Vol. 39, p. 3742-3748, 2000.
- [117] Sabo, M., Bohlmann, W., Kaskel, K. Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area. *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, p. 2354–2357, 2006.
- [118] Childers, E., Struthers, G. W. Infrared Evaluation of Sodium Salts of Organic Acids. *Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 5, p. 737-741, 1955.
- [119] S. D. B. S. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, SDBS No.:3135. Disponível em <http://sdb.sdb.aist.go.jp>. Acesso em 10/05/2017.
- [120] Sienkiewicz-Gromiuk, J., Mazur, L., Bartyzel, A., Rzaczyńska, Z. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Investigations of a Novel 2D Sodium(I) Coordination Polymer Based on 2-Aminoterephthalic Ligand. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, Vol. 22, p. 1325-1331, 2012.
- [121] Almasi, M., Zelenak, V., Zelenaková, A., Vargová, Z., Cisarová, I. Characterization and magnetic properties of two novel copper (II) coordination polymers prepared by different synthetic techniques. *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 74, p. 66-71, 2016.
- [122] Gordijo, C. R. Estudo de Metalofármacos Antiinflamatórios de Cobre e dos Materiais Híbridos Resultantes de suas imobilizações no Hidróxido Duplo Lamelar Hidrotalcita: Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Farmacológica. São Paulo, 249 folhas, Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 2007.
- [123] Wang, X., Wang, Q., Wang, Q., Gao, F., Gao, F., Yang, Y., Guo, H. Highly Dispersible and Stable Copper Terephthalate Metal-Organic Framework – Graphene Oxide Nanocomposite for an Electrochemical Sensing Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6, p. 11573-11580, 2014.
- [124] Cechová, D., Svoboda, I., Jomová, K., Ruzicková, Z., Valko, M., Moncol, J. Synthesis, crystal structures and properties of coordination polymers from copper(II) adipate. *Transition Met. Chem*. Vol. 40, p.857–868, 2015.

- [125] Yang, G-P., Wang, Y-Y., Zhang, W-H., Fu, A-Y., Liu, R-T., Lermontova, E-K., Shi, Q-Z. A series of Zn(II) coordination complexes derived from isomeric phenylenediacetic acid and dipyrindyl ligands: syntheses, crystal structures, and characterizations. *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 12, p. 1509–1517, 2010.
- [126] Dong, G. T., Zhao, Y. Q., Hao, Z. C., Wang, X. X. Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II) coordination polymers containing 2,6-naphthalenedicarboxylate and bis(benzimidazole) ligands. *Transition Met. Chem.*, Vol. 41, p. 287–294, 2016.
- [127] Panella, B., Hirscher, M., Pütter, H., Müller, U. Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 16, p. 520–524, 2006.
- [128] Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., Gumma, S., Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 117, p. 406–413, 2009.
- [129] Kumar, R. S., Kumar, S. S., Kulandainathan, M. A. Efficient electrosynthesis of highly active Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-MOF and its catalytic application to chemical reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 168, p. 57-64, 2013.
- [130] Gregg, S. J., Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Edition. London: Academic Press., 1982. 303 páginas.
- [131] Rouquerol, J., Rouqueron, F., Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: Academic Press, 1999. Cap. 4, p. 93 – 113.
- [132] Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. p. 309-319, 1938.
- [133] Smíšek, M., Cerny, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. *Anal. Chem.*, Vol. 42, p. 81, 1970.
- [134] IUPAC Recommendations: Characterization of Porous Solids. IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 66, p. 1739, 1994.
- [135] Fulvio, P. F. Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials. Ohio, 210 pages, dissertation (degree of doctor) – Kent State University. 2009.
- [136] Webb, P. A., Orr. C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instruments Corp, p. 24, 1997.
- [137] Horváth, G., Kawazoe, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 16, No. 6, p. 470-475, 1983.
- [138] Saito, A., Foley, H. C. Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores. *AIChE Journal*, Vol. 37, No. 3, p. 429-436, 1991.



- [139] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Volume and Area Distribution in Porous Substances, Vol. 73, p. 373-380, 1951.
- [140] Dellimore, D., Heal, G. R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. J. Appl. Chem, p. 109-114, 1964.
- [141] Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., Quirke, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption Measurements. Carbon, Vol. 27, No. 6, p. 853-861, 1989.
- [142] Li, Y., Yang, R. T. Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177. Langmuir, Vol. 23, p. 12937-12944. 2007.
- [143] Carson, C. G., Brunnello, G., Lee, S. G., Jang, S. S., Gerhaedt, R. A., Tannenbaum, R. Structure solution from powder diffraction of copper 1,4-benzenedicarboxylate. Eur. J. Inorg. Chem., p. 1-7, 2014.
- [144] Chui, S. S-Y., Lo, S. M. M-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . Science, Vol. 283, p. 1148-1150, 1999.
- [145] Wang, Q. M., Shen, D., Bulow, M., Lau, M. L., Deng, S., Fitch, F. R., Lemcoff, N. O., Semanscin, J. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 55, p. 217-230, 2002.
- [146] Rowsell, J. L. C., Yagui, O. M. Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, No. 4, p. 1304-1315, 2006.
- [147] Kato, M., Muto, Y.: Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper (II) complexes. Coord. Chem. Rev., Vol. 92, p. 45-83, 1988.
- [148] Catterick, J., Thornton, P. Structures and Physical Properties of Polynuclear Carboxylates. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Vol. 20, p. 291-362, 1977.
- [149] Weder, J. E., Dillon, C. T., Hambley, T. W., Kennedy, B. J., Lay, P. A, Biffin, J. R., Regtop, H. L., Davies, N. M. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. Coord. Chem Rev., Vol. 232, p. 95-125, 2002.
- [150] Cueto, S., Gramlich, V., Petter, W., Rys, F. S., Rys, P. Structure of Copper(II) Terephthalate Trihydrate. Acta Cryst., Vol. C47, p. 75-78, 1991.
- [151] Gallucci, J. C., Gerkin, R. E. Structure of copper (II) perchlorate hexahydrate. Acta Crystallogr. Vol. C45, p. 1279-1284, 1989.

- [152] Lippincott, E. R., O'Reilly, E. J. Vibrational Spectra and Assignment of Naphthalene and Naphthalene-d-8. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 23, No. 2, p. 238-244, 1955.
- [153] Kong, L., Zou, R., Bi, W., Zhong, R., Mu, W., Liu, J., Han, R. P. S., Zou, R. Selective adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> within a charged metal-organic framework. *J. Mater. Chem.* Vol. 2, p. 17771-17778, 2014.
- [154] Hong, D. H., Suh, M. P., Selective CO<sub>2</sub> adsorption in a metal-organic framework constructed from an organic ligand with flexible joints. *Chem. Commun.*, Vol. 48, p. 9168-9170, 2012.
- [155] Li, A., Liu, Y., Yang, X., Xing, Y., Wang, Z., Yang, Q., Yang, R. T. Desorption Kinetics of Naphthalene and Acenaphthene over Two Activated Carbons via Thermogravimetric Analysis. *Energy Fuels*, Vol. 29, p. 5303-5310, 2015.

## **DADOS CURRICULARES DA AUTORA**

### **Dados Pessoais**

Nome: Thaianne Esquierdo Silva  
Nome em citações bibliográficas: ESQUIERDO, T.  
E-mail: thianne\_esquierdo@hotmail.com

### **Formação Acadêmica**

2014-2017 Mestrado em Materiais para Engenharia  
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Geise Ribeiro

2006-2010 Graduação em Engenharia Bioquímica  
Universidade de São Paulo – USP, Campus Lorena

### **Atuação Profissional e Acadêmica**

2014 – Atual: Engenheira Química na Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI  
2011 – 2014: Engenheira de Desenvolvimento na Companhia Siderúrgica Nacional – CSN  
2009 – 2010: Estagiária em Supply Chain na BASF  
2007 – 2008: Iniciação Científica no Departamento de Biotecnologia da USP-Lorena.

### **Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

ESQUIERDO, T.; BRIENZO, M. ; MILAGRES, A. . Effect of the manganese peroxidase from *Ceriporiopsis subvermispora* in the treatment of sugarcane bagasse.. In: VIII Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática, 2008, Rio de Janeiro. Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática, 2008.

### **Resumos publicados em anais de congressos**

ESQUIERDO, T.; BRIENZO, M. ; MILAGRES, A. . Uso da lacase na deslignificação da polpa de celulose de bagaço de cana-de-açúcar. In: 17 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009, São Carlos. Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009.

ESQUIERDO, T.; BRIENZO, M. ; MILAGRES, A. . Tratamento da celulignina do bagaço da cana-de-açúcar com manganês peroxidase de *Ceriporis subvermispora*. In: 16 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2008, São Paulo. 16 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2008.

## **Apresentações de Trabalho**

ESQUIERDO, T.; RIBEIRO, G. ; SILVA, D. O. . Synthesis of Metal-Organic Frameworks for adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

ESQUIERDO, T.; BRIENZO, M. ; MILAGRES, A. . Efeito da Manganês Peroxidase obtida de *Ceriporiopsis subvermispora* no tratamento do bagaço da cana-de-açúcar. 2008. (Apresentação de Trabalho/Congresso).