



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LORENA COSTA ALVES

**REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

ILHÉUS – BA

2016

LORENA COSTA ALVES

**REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Santa Cruz, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Recursos Naturais e Tecnologia. Linha de pesquisa: Biorrefinaria e conversão de energia.

Orientadora: Prof^a. Dra. Rosenira Serpa da Cruz

ILHÉUS – BA

2016

A474 Alves, Lorena Costa.

Redes metalorgânicas como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel / Lorena Costa

Alves. – Ilhéus, BA: UESC, 2016.

xiv, 80 f. : il.

Orientadora: Rosenira Serpa da Cruz.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-graduação em Química.

Inclui referências.

1. Catálise. 2. Catálise heterogênea. 3. Biomassa.
4. Esterificação. 5. Sílica. 6. Biodiesel. I. Título.

CDD 541.395

LORENA COSTA ALVES

REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Ilhéus-BA, 12 de setembro de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof(a). Rosenira Serpa da Cruz
Doutora em Química - UNICAMP
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC
Orientador(a)



Prof(a). Fernando Cesário Rangel (UESC)
Doutor em Química - UnB
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC



Prof(a). Marcello Moreira Santos (UnB)
Doutor em Ciências - UNICAMP
Universidade de Brasília - UnB

DEDICATÓRIA

A minha mãe Arilene meu tesouro, minha luz, e ao meu pai Sócrates pelo amor incondicional, dedicação e por sempre me incentivarem a lutar pelos meus objetivos. Ao meu esposo Robson pelo apoio, compreensão e por me fazer acreditar que sou capaz e a meu bem mais precioso, minha filha Laura Valentina, meu maior incentivo na volta aos estudos! Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me abençoar com mais essa oportunidade de aprendizado em todos os sentidos;

Aos meus pais Arilene e Sócrates, pelo apoio nos momentos mais difíceis, por acreditarem em mim, pelos ensinamentos e pela ajuda com minha filha;

Ao meu esposo Robson, por todo apoio, companheirismo, compreensão e por acreditar em mim;

Aos meus irmãos, Wagner e Sócrates Júnior por me receberem nos seus lares quando eu precisava ficar até mais tarde na UESC e por todo o apoio;

Ao meu padrasto, Adailton pelo apoio incondicional e ensinamentos;

À minha avó Jaci e meu avô Edmundo Cardoso, pelo apoio incondicional;

Às minhas tias, em especial Séfora e Sinara, pela receptividade em seus lares, por me fortalecerem quando estive fraca;

À minha prima Arileide, pela dedicação em me ajudar em casa e com minha filha;

A todos os meus familiares, em especial, a família do meu esposo por sempre me apoiarem nesta caminhada;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Rosenira Serpa, pela oportunidade e confiança para desenvolver este trabalho, pela orientação, paciência e compreensão;

Ao Prof. Dr. Ivon Pinheiro Lôbo, pela amizade e ensinamento;

À Prof^a. Dr. Miriam Sanae, pelo apoio e pela oportunidade de estágio;

Aos colegas do grupo BIOMA, pelo apoio, em especial, Caroline, Roberta, Leonardo e Juliana;

As amigas do mestrado Denize, Tatielle e Anallu pela força, por todo o apoio;

Ao Prof. Dr. Paulo Neilson Marques dos Anjos, pela disponibilização do Laboratório de Pesquisa e Inovação em Materiais Avançados da UESC pela análise de TGA/DTA;

Ao CETENE: Centro de Tecnologias do Nordeste pelas análises de adsorção-dessorção de nitrogênio;

Ao Centro de Microscopia da UESC pelas análises de MEV;

Aos funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho;

A FAPESB pela bolsa de estudo.

REDES METALORGÂNICAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

RESUMO

Nos últimos anos, os problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis incentivaram a busca por fontes de energia alternativa. Devido a sua natureza menos poluente e renovável, o biodiesel vem se destacando no mercado. A produção de biodiesel convencional apresenta sérios inconvenientes que limitam a sua produção e aumentam o seu custo. Portanto, pesquisas têm buscado desenvolver catalisadores heterogêneos, como uma alternativa de tornar a produção de biodiesel um processo mais limpo, eficiente, além de torná-lo mais viável ambiental e economicamente. Dentre as diversas pesquisas desenvolvidas na área da catálise as MOFs apresentam características atraentes para sua aplicação como catalisador. Este material é resultante da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos que lhes confere propriedades potencializadas como, boa atividade catalítica e seletividade, além da alta porosidade uniforme, estrutura ordenada e flexibilidade estrutural. Desta forma, o presente trabalho buscou sintetizar, imobilizar e caracterizar redes metalorgânicas contendo íons de zinco e alumínio em sua estrutura através do método hidrotérmico, estas foram imobilizadas em diferentes suportes tais como, a gama alumina, a hidroxiapatita e a sílica gel, por impregnação *in situ* e por oclusão, com o intuito de aumentar a estabilidade térmica e química. Foram realizadas análises de DRX onde foi confirmada a formação de materiais com características semelhantes à MOFs baseada em ácido tereftálico com estrutura organizada, os espectros de IV apresentaram sinais dos principais grupos funcionais presente neste tipo de rede metalorgânica. A análise termogravimétrica demonstrou que a imobilização do material em sílica favoreceu a um aumento da sua estabilidade térmica. O material que apresentou melhor caráter heterogêneo foi a MOF-Al/Zn suportada em sílica por oclusão, pois, proporcionou facilidade na separação do meio reacional, além do seu reuso em reações de esterificação, onde foram empregadas as seguintes condições reacionais: uma razão metanol: ácido oléico 6:1, 5%_{m/m} de catalisador em relação ao ácido oléico, 3h de reação e temperatura de 150 °C, obteve-se conversão em ésteres de 39%. Com isso, a imobilização das MOFs em sílica mostrou-se uma opção promissora para obtenção de um catalisador heterogêneo, além de ser um suporte de baixo custo.

Palavras-Chave: MOF, biomassa, esterificação, sílica.

METALORGANIC FRAMEWORKS AS CATALYST HETEROGENEOUS FOR BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

In recent years, environmental problems caused by the use of fossil have encouraged the search for alternative energy sources. Due to its nature less polluting and renewable, biodiesel has been outstanding in the market. The production of conventional biodiesel presents serious drawbacks which limit their production and increase its cost. Therefore, research has sought to develop heterogeneous catalysts, as an alternative to make biodiesel a cleaner, efficient process, and make it more environmentally and economically viable. Among the various research developed in the catalysis area the MOFs have attractive features for its application as a catalyst. The resulting material is a combination of organic and inorganic materials, which confers to them potentiated properties as good catalytic activity and selectivity, as well as uniform high porosity, ordered structure and structural flexibility. Thus, this study sought to synthesize, immobilize and characterize metalorganic frameworks containing zinc ions and aluminum in its structure by the hydrothermal method, these were immobilized on different supports such as the gamma alumina, hydroxyapatite and silica gel by impregnating and in situ occlusion, in order to increase thermal and chemical stability. DRX analyzes were performed which confirmed the formation of materials with similar characteristics to MOFs based on terephthalic acid with organized structure, IR spectra showed signs of major functional groups present in this type of metalorganic frameworks. Thermogravimetric analysis showed that the immobilization of the silica material favored increased its thermal stability. The material showed better heterogeneity was MOF-Al / Zn supported on silica occlusion therefore provided ease in separation from the reaction medium in addition to its reuse in esterification reactions where the following reaction conditions were used: one reason methanol : oleic acid 6: 1, 5% m/ m of catalyst in relation to oleic acid and 3h reaction temperature of 150 ° C, conversion was obtained in 39% esters. Thus, the immobilization of MOFs on silica proved to be a promising option for obtaining a heterogeneous catalyst, besides being a low cost support.

Keywords: MOF, biomass, esterification, silica.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação de híbridos de classe I e classe II (BENVENUTTI et al, 2009). | 21 |
| Figura 2: Representação dos tipos de híbridos de classe II (BENVENUTTI et al, 2009). | 21 |
| Figura 3: Unidades estruturais inorgânicas: a) silanos e derivados, b) nanopartículas metálicas, c) precursor lamelar (FERNÁNDEZ, 2012) | 22 |
| Figura 4: Unidades de construção secundárias inorgânicas e orgânicas mais encontradas em MOFs. As SUBs mais comuns são: (a) a quadrada com dois sítios de ligação, (b) octaedro, (c) prisma trigonal, com três sítios de ligação. Legenda: oxigênio (vermelho), carbono (preto), metal (azul). Fonte: ROWSELL, 2004. | 23 |
| Figura 5: Ilustração da rede metalorgânica MOF-5. A célula unitária formada por oito clusters de $Zn_4(O)(BDC)_3$ (LI et al., 1999). | 24 |
| Figura 6: Alguns exemplos de MOFs da série isorreticular baseada na topologia cúbica da MOF-5 (EDDAOUDI et al, 2002; YAGHI et al, 2003). | 25 |
| Figura 7: Algumas geometrias de metais de transição (WEI et al, 2011) | 26 |
| Figura 8: Ligantes mais utilizados na síntese de MOFs (RAMOS et al, 2014)..... | 27 |
| Figura 9: Esquema das sínteses das redes metalorgânicas $[[CdL(DMF)_2] \cdot 0,5DMF]_n$ (1) e $[[Cd_3L_3(DMF)_4] \cdot 0,5DMF]_n$ (2) (LIU et al, 2013). | 28 |
| Figura 10: Representação (a) MOF monometálico com um tipo de centro metálico (M) e MOF bimetálico com (M2) sítio metálico estrutural e (M1) sítio catalítico (CORMA et al, 2010). | 34 |
| Figura 11: Fluxograma da síntese das redes metalorgânicas puras MOF- Al, MOF-Zn e MOF- Al/Zn. | 41 |
| Figura 12: Fluxograma da síntese da MOF-Al- γ -alumina(in). | 41 |
| Figura 13: Fluxograma das sínteses da MOF-Zn-Si(O) e da MOF-Al/Zn-Si(O). | 42 |
| Figura 14: Fluxograma da síntese da MOF-Al/Zn-Si(in). | 43 |
| Figura 15: Fluxograma da síntese da MOF-Al-HPA(in) e da MOF-Al/Zn-HPA(in). | 43 |
| Figura 16: Fluxograma da reação de esterificação do ácido oléico. | 45 |
| Figura 17: Fluxograma do teste de lixiviação. | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: Fluxograma do teste de reutilização..... | 46 |
| Figura 19: Amostras das MOFs imobilizadas MOF-Al- γ alumina(in), MOF-Al-HPA(in), MOF-Al/Zn-HPA(in), MOF-Al/Zn-Si(in), MOF-Zn-Si(O) e MOF-Al/Zn-Si(O)..... | 48 |
| Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante ácido tereftálico livre e das redes metalorgânicas MOF-Zn, MOF-Al e MOF-Al/Zn..... | 49 |
| Figura 21: A) Estrutura supramolecular da MOF contendo ácido tereftálico e centro metálico alumínio e uma subunidade representada com (1) $Al_3O(OOC)_6$ trímeros carboxilato, (2) íons alumínio, (3) carbono, (4) oxigênio e (5) ânions de ácido tereftálico (VLASOVA et al, 2016). B) Poliedro de coordenação contendo o cátion Zn^{2+} , carbono, oxigênio e hidrogênio e uma unidade assimétrica da MOF-[$Zn(OH)[O_2C-C_6H_4-CO_2]$] (WANDERLEY, 2010)..... | 50 |
| Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras MOF-Al/Zn-HPA in situ, MOF-Al/Zn-Si(in), MOF-Al/Zn-Si(O) e MOF-Al/Zn sem suporte..... | 51 |
| Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras MOF-Zn-Si (O) e MOF-Zn..... | 52 |
| Figura 24: Espectro de absorção na região do infravermelho da MOF-Al-HPA(in), MOF-Al- γ alumina(in) e MOF-Al..... | 52 |
| Figura 25: Padrão de raios X das amostras sem suporte catalítico MOF-Zn, MOF-Al, MOF-Al/Zn..... | 56 |
| Figura 26: Padrão de raios X do ligante ácido tereftálico livre e das amostras suportadas como MOF-Al- γ -alumina(in), MOF-Al-HPA(in), MOF-Al/Zn-HPA(in), MOF-Al/Zn-Si(in) e MOF-Zn-Si(O)..... | 57 |
| Figura 27: Análise termogravimétrica da amostra MOF- Al/Zn- Si(O). | 58 |
| Figura 28: Análise termogravimétrica da amostra MOF-Al/Zn sem suporte. | 59 |
| Figura 29: Análise termogravimétrica da amostra MOF-Zn sem suporte..... | 59 |
| Figura 30: Análise termogravimétrica amostra MOF-Al sem suporte. | 59 |
| Figura 31: As imagens A1 e A2 são a MOF-Al, B1 e B2 são a MOF-Zn, C1 e C2 são a MOF-Al/Zn, D1 e D2 são a MOF-Al/Zn-Si(O)..... | 62 |
| Figura 32: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores MOF-Al, MOF-Zn, MOF-Al/Zn e MOF-Al/Zn-Si(O). | 64 |
| Figura 33: Mecanismo reacional de esterificação a partir de catalisadores com sítios ácidos de Lewis (CORDEIRO et al, 2011). | 65 |

Figura 34: a) comparativo das amostras de MOF-Al/Zn pura e MOF- Al/Zn-Si(O), b) o catalisador retido no papel após a filtração e c) mistura reacional após filtração. 69

Figura 35: Teste de reutilização e teste de lixiviação da MOF-Al/Zn-Si(O) com retirada do catalisador após 1 h de reação. Condições reacionais: Razão metanol:ácido oléico (6:1), 5% de catalisador, 150 °C, 3h..... 70

Figura 36: Padrão de raios-X das amostras MOF-Al/Zn-Si(O) antes e após o teste de reutilização. 71

Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras MOF-Al/Zn-Si(O) e das amostras MOF-Al/Zn-Si(O) reutilizadas. 71

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Algumas MOFs utilizadas como catalisador em diferentes reações. | 33 |
| Tabela 2: Dados da gama - alumina comercial fornecida pela Ketjen. | 41 |
| Tabela 3: Descrição das principais bandas de absorção presentes no ligante ácido tereftálico e das MOFs de Al, Zn e Al/Zn representadas na Figura 20. | 49 |
| Tabela 4: Descrição com as principais bandas de absorção da Figura 22 e 23. | 53 |
| Tabela 5: Descrição com as principais bandas de absorção das Figuras 22 e 24. | 54 |
| Tabela 6: Descrição das principais bandas de absorção da Figura 24. | 55 |
| Tabela 7: Área específica, diâmetro e volume médio e volume total de poros das MOFs puras e MOF-Al/Zn imobilizada em sílica por oclusão. | 64 |
| Tabela 8: Valores de conversão em ésteres metílicos, referentes à Esterificação do ácido oléico, para os catalisadores puros e imobilizados. Condições reacionais: Razão metanol:ácido oléico (6:1), 5% de catalisador, 150 °C, 3h. Branco dos suportes: γ - alumina= 8,4% \pm 0,5%; HPA: 9,3% \pm 1,1%; Si= 8,9% \pm 1,4. | 66 |
| Tabela 9: Teste de lixiviação das MOFs puras e imobilizadas com retirada do catalisador após 1 h de reação. Condições reacionais: Razão metanol:ácido oléico (6:1), 5% de catalisador, 150 °C, 3h. | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX- Difração de raios X

HPA- Hidroxiapatita

imobilizada em sílica por oclusão

IV- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

MOF- Al- Rede metalorgânica com centro metálico alumínio

MOF-Al- γ -alumina(*in*)- Rede metalorgânica com centro metálico alumínio imobilizada em gama-alumina *in situ*

MOF-Al/Zn- Rede metalorgânica com centro metálico alumínio e zinco

MOF-Al/Zn-HPA(*in*)-Rede metalorgânica com centro metálico alumínio e zinco imobilizada em hidroxiapatita

MOF-Al/Zn-Si(*in*)- Rede metalorgânica com centro metálico alumínio e zinco imobilizada em sílica *in situ*

MOF-Al/Zn-Si(O)- Rede metalorgânica com centro metálico alumínio e zinco

MOF-Al-HPA(*in*)-Rede metalorgânica com centro metálico alumínio imobilizada em hidroxiapatita

MOFs- Redes metalorgânicas

MOF-Zn- Rede metalorgânica com centro metálico zinco

MOF-Zn-Si(O)- Rede metalorgânica com centro metálico zinco imobilizada em sílica por oclusão

PBUs- Unidades de construção primária

SUBs- Unidades de construção secundária

TGA- Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| DEDICATÓRIA | |
| AGRADECIMENTOS | |
| RESUMO | |
| ABSTRACT | |
| LISTA DE FIGURAS | |
| LISTA DE TABELAS | |
| LISTA DE ABREVIATURAS | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 20 |
| 2.1. MATERIAIS HÍBRIDOS | 20 |
| 2.2. MOFs (METAL ORGANIC FRAMEWORK) | 23 |
| 2.3. SÍNTESE | 25 |
| 2.3.1. CONDIÇÕES DE SÍNTESE | 27 |
| 2.3.2. MÉTODO DE SÍNTESE | 28 |
| 2.4. APLICAÇÃO DAS MOFs..... | 30 |
| 2.5. CATÁLISE..... | 32 |
| 2.6. SUPORTES CATALÍTICOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO | 37 |
| 3. OBJETIVOS..... | 40 |
| 3.1. OBJETIVO GERAL | 40 |
| 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 40 |
| 4. METODOLOGIA | 40 |
| 4.1. SÍNTESE DAS REDES METALORGÂNICAS MOF- AL, MOF- ZN E MOF-AL/ZN..... | 40 |
| 4.1.1. SÍNTESE DA REDE METALORGÂNICA MOF-AL SOBRE SUPORTE GAMA ALUMINA <i>IN SITU</i> | 41 |
| 4.1.2. SÍNTESE DAS REDES METALORGÂNICAS MOF-ZN E MOF-AL/ZN SUPOSTADA EM SÍLICA POR OCLUSÃO..... | 42 |
| 4.1.3. SÍNTESE DA REDE METALORGÂNICA MOF-AL/ZN SOBRE SUPORTE SÍLICA <i>IN SITU</i> | 43 |
| 4.1.4. SÍNTESE DAS REDES METALORGÂNICAS MOF-AL E MOF-AL/ZN SOBRE SUPORTE HIDROXIAPATITA <i>IN SITU</i> | 43 |
| 4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS..... | 44 |
| 4.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO | 44 |
| 4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX..... | 44 |
| 4.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA | 44 |
| 4.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA | 44 |
| 4.2.5. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ | 44 |
| 4.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS | 45 |
| 4.3.1. ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM METANOL | 45 |
| 4.3.2. TESTE DE LIXIVIAÇÃO..... | 46 |
| 4.3.3. TESTE DE REUTILIZAÇÃO..... | 46 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 5.1. SÍNTESE | 47 |
| 5.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..... | 48 |
| 5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX | 55 |
| 5.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA | 58 |
| 5.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV | 60 |
| 5.2.5. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO | 63 |
| 5.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS | 65 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 72 |
| 7. REFERÊNCIAS | 74 |

“Mas os que confiam no Senhor renovarão as suas forças; subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; andarão e não se fatigarão”. Isaías 40:31.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento econômico mundial, o consumo exagerado dos combustíveis fósseis nos últimos anos impulsionou o desenvolvimento de pesquisas no mundo todo, na busca por fontes alternativas de energia que possam diminuir os impactos ambientais e problemas que envolvem questões geopolíticas. Assim também, por ser um recurso finito pesquisadores investem seu tempo no desenvolvimento de novas tecnologias que possam minimizar a dependência desses combustíveis de origem fóssil, reduzir a emissão de gases poluentes e os problemas de âmbito social e econômico (RAMOS et al, 2011; CORDEIRO et al, 2011; DONATE, 2014).

Dentre os recursos renováveis com inovações tecnológicas em desenvolvimento e com utilização em escala crescente destaca-se a biomassa, a qual inclui qualquer matéria orgânica que se encontra disponível em uma base renovável, como os vegetais, alimentos e resíduos de culturas de alimentos, plantas aquáticas, madeira e seus resíduos, resíduos de origem animal e outros resíduos materiais. A conversão de biomassa em uma grande variedade de produtos químicos com alto valor agregado é o conceito chave de uma biorrefinaria, que é similar à refinaria de petróleo, a qual é constituída por processos de conversão integrada de biomassa e equipamentos para produção de combustíveis, energia e produtos químicos basebio (DONATE, 2014; SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001, EMBRAPA, 2011).

Neste cenário, o biodiesel vem se destacando no mercado devido a sua natureza menos poluente e renovável. A evolução na sua produção está diretamente ligada as vantagens ambientais que ele apresenta em relação aos combustíveis fósseis, como além do seu caráter renovável, o aumento da eficiência da combustão (FAZAL et al, 2011), emissões mais limpas (JANAUN;ELLIS, 2010), alto número de cetano, alto ponto de fulgor, melhor lubrificação (LIN et al, 2011) e biodegradabilidade (WARDLE, 2003).

O método mais utilizado na produção industrial de biodiesel ocorre através da reação de transesterificação. Porém, para que essa rota de produção seja econômica e tecnicamente viável é necessária à utilização de óleo com

baixa porcentagem de ácido graxo livre, menos que 1% de acidez livre de umidade, o que significa cerca de 80% do custo total da produção de biodiesel, além de necessitar de etapas consecutivas de lavagem para purificação do produto, neutralização do catalisador e recuperação da glicerina (CORDEIRO et al, 2011; BRUM et al, 2011). Devido a esses fatores, surgiu a necessidade da busca por um processo com o uso de um catalisador heterogêneo que seja ativo em condições reacionais brandas, para que o biodiesel se torne mais competitivo do ponto de vista de aplicação industrial, apresentando-se assim mais atraente do ponto de vista comercial (CHOUHAN et al, 2011; CHO et al, 2012).

Pesquisas buscam processos mais flexíveis capazes de processar matérias-primas, independente de sua origem gordura animal, óleo vegetal ou residual, em ésteres monoalquílicos. Neste cenário, a produção de biodiesel via catálise ácida heterogênea se apresenta como melhor opção, por favorecer a obtenção de ésteres monoalquílicos tanto por reações de esterificação dos ácidos graxos, seguida por reações de transesterificação dos triacilgliceróis ou ainda hidroesterificação, a qual consiste na hidrólise dos triacilgliceróis, em seguida, o glicerol e a água são separados do meio e os ácidos graxos são submetidos a um processo de esterificação, o que favorece a utilização de matérias-primas de baixo custo e, portanto, mais viáveis economicamente (BRUM et al, 2011; RAMOS et al, 2011; LEE et al, 2010).

A realização da reação de esterificação do ácido oléico é uma opção vantajosa com relação aos problemas expostos pelo método convencional utilizado na produção de biodiesel. Porém, é importante ressaltar que a matéria-prima mais comum utilizada na obtenção deste biocombustível é o triacilglicerol, portanto, a reação de esterificação pode ser usada como uma etapa importante no processo produção, como citado anteriormente, pode-se realizar a esterificação seguida de transesterificação, processo conhecido como transesterificação simultânea, ou também uma hidrólise seguida de esterificação. A outra opção é que a esterificação pode ocorrer isolada, pois, permite utilizar matérias-primas com alto teor de ácidos graxos, como óleos e gorduras residuais e o sebo bovino, que não necessita de uma etapa de neutralização. Dessa forma, o custo de produção do biodiesel pode ser minimizado, tendo em

vista que, a utilização de óleos refinados é um dos fatores responsáveis pelo alto custo do processo de produção deste biocombustível (MARCHETTI e ERRAZU, 2007; TALEBIAN-KIAKALAEH, AMIN e MAZAHERI, 2013).

A produção de biodiesel via catálise heterogênea se apresenta como uma alternativa ecologicamente correta, do ponto de vista de geração de efluentes, pois, não favorecem as reações de saponificação, dispensa a etapa de purificação do produto, já que sua ação ocorre em fase diferente do meio reacional o que possibilita uma simplificação na separação do catalisador e do produto, este catalisador separado pode ser reutilizado nos próximos processos, gerando tanto benefícios ambientais quanto econômicos (SHU et al., 2009). Porém, ainda existem gargalos a serem vencidos quando se compara as condições reacionais da catálise homogênea, pois a reação ocorre mais rápida em temperaturas mais brandas, já a catálise heterogênea exige condições mais drásticas de temperatura, por exemplo, 230°C a alta pressão, portanto busca-se um catalisador heterogêneo que trabalhe em condições mais brandas.

Nesse contexto, o resultado da busca de pesquisadores por inovação tecnológica foram descobertas as redes metalorgânicas (MOFs), conhecidas como materiais híbridos. As redes metalorgânicas são uma nova classe de polímeros de coordenação, resultantes da forte ligação entre espécies orgânicas e inorgânicas. Esses materiais são formados pelos aglomerados de metais representados por figuras geométricas denominadas SBUs- unidades de construção secundária, e diversas dessas SBUs, juntamente com um grande número de ligantes divergentes, podem ser combinadas para sintetizar diversos materiais com geometria e propriedades químicas desejadas (EVANS et al, 2014). Toda essa versatilidade química permite que sejam projetadas MOFs com aplicações específicas a que se destinam e com alta qualidade. Contudo, para isso é necessário o entendimento da reatividade e das propriedades desses sólidos na escala atômica e estudos nesse sentido ainda estão em fase inicial na literatura (De OLIVEIRA, 2015).

As zeólitas são compostos inorgânicos mais usados comercialmente como catalisadores. Esses materiais possuem características essenciais para a catálise sob condições extremas, pois apresentam robustez, além de poros

relativamente grandes e uniformes, os quais são responsáveis pela seletividade catalítica. No entanto, as zeólitas apresentam menor versatilidade estrutural do que as redes metalorgânicas o que limita sua aplicação, por exemplo, em catálise enantiosseletiva, já que até o momento não foi possível a obtenção de zeólitas com ambiente quiral (OLIVEIRA, 2015).

Embora as MOFs tenham propriedades catalíticas significativas tais como as zeólitas, também diferem em determinados aspectos. Devido a presença de componentes orgânicos em sua estrutura, favorecem a diversidade de materiais sintetizados, além disso, também apresentam tamanho de poros bem maior do que as zeólitas, o que favorece a uma maior seletividade. MOFs são consideradas altamente estáveis, porém algumas são instáveis em presença de água e embora possam apresentar estabilidade térmica aproximadamente a 500°C, esta não se aproxima da estabilidade térmica das zeólitas, e por isso são usadas em reações com condições mais amenas (CAVKA et al,2008; DE OLIVEIRA, 2015; FÉREY, 2008).

Contudo, as MOFs se mostram distintas de outros materiais tais como as zeólitas e carvões ativados, pois uma grande variedade de MOFs já foram sintetizadas com vários metais de transição, bem como com diferentes ligantes e exibiram transformações orgânicas através da catálise heterogênea, mas ainda há centenas de MOF que não foram exploradas para a catálise. Portanto, o uso de MOFs em catálise se mostra extremamente amplo e vem aumentando continuamente (CHUGHTAI et al, 2015).

O uso de redes metalorgânicas como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é significativamente inovadora, porque sua superfície possui tamanhos de poros favoráveis para a difusão de substratos, tais como os ésteres. Além disso, permite alcançar uma distribuição homogênea de um ou mais sítios ativos, devido ao seu grau de cristalinidade, é possível adicionar funcionalidades durante ou pós-síntese, de modo a ajustar não só a força ácido-base, mas também, o caráter hidrofílico-hidrofóbico da superfície, além de apresentarem altas áreas superficiais específicas (CORMA; GARCIA; XAMENA, 2010; RAMOS et al, 2014; AKHTAR et al, 2014).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de MOFs contendo metais Zn, Al e Al/Zn através do método hidrotérmico e imobilização das mesmas em diferentes suportes, tais como γ -alumina, HPA e Si. O intuito de explorar esses metais na estrutura da MOF foi obter um catalisador com caráter ácido, a fim de que este possa permitir o uso de uma matéria-prima rica em ácido graxo, portanto de baixo custo, o que pode tornar o processo de produção de biodiesel mais viável economicamente. Através da imobilização em suportes, buscou-se obter redes metalorgânica com maior estabilidade térmica e química para aplicação como catalisador heterogêneo em reação de esterificação de ácidos graxos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais híbridos

O termo material híbrido é muito amplo e envolve um grande número de sólidos, diferentes entre si como os polímeros de coordenação com alta cristalinidade ou compostos amorfos obtidos a partir do processo sol-gel. De um modo geral incluem em sua composição uma parte orgânica e outra inorgânica, as quais se combinam em escala nanométrica (KICKELBICK, 2007).

Esses sólidos orgânicos-inorgânicos combinam as vantagens dos materiais inorgânicos, com sua elevada estabilidade térmica, mecânica e estrutural, sem perder as características das moléculas orgânicas, como flexibilidade e funcionalidade. Uma definição mais detalhada dos materiais híbridos pode ser realizada levando em conta a natureza química das interações dos componentes orgânicos e inorgânicos que compõem a sua estrutura (SANCHES e RIBOT, 1994).

Eles podem ser classificados em materiais híbridos de classe I, são aqueles em que as conexões das unidades estruturais se realizam por ligações fracas como, de van der Waals, hidrogênio ou ligações iônicas. Por outro lado, existem os materiais híbridos de classe II, em que se produzem interações fortes entre os diferentes componentes estruturais, como por exemplo, as MOFs, o material estudado nesta pesquisa. As moléculas usadas como blocos de construção para produzir híbridos de classe II possuem pelo menos duas

funcionalidades diferentes: grupos alcoxi (ligação R- OM), nos quais devem ocorrer reações de hidrólise e condensação na presença de água, e ligações metal-carbono estáveis às reações de hidrólise (Figura 1) (SANCHES et al, 2005; BENVENUTTI et al, 2009).

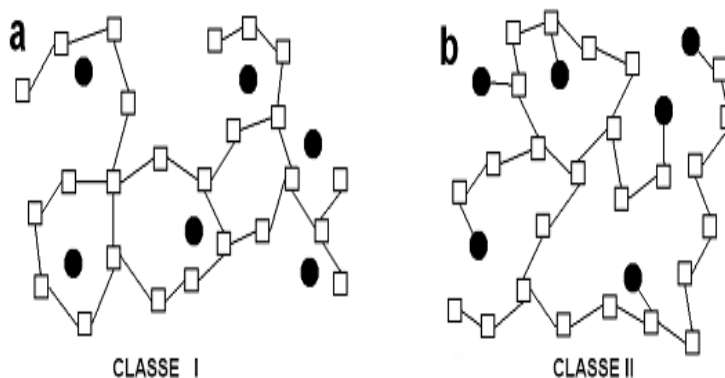


Figura 1: Representação de híbridos de classe I e classe II (BENVENUTTI et al, 2009).

Os híbridos de classe II ainda podem se subdividir em dois tipos diferentes: a) aqueles formados através de precursores do componente orgânico que apresentem apenas um ponto de polimerização, que irão formar um híbrido com o componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma pendente, conforme representado na Figura 2a, onde R representa o grupo orgânico; b) híbridos formados através de precursores do componente orgânico que contenham dois ou mais pontos de polimerização. Desta forma, o híbrido produzido exibe o componente orgânico preso à rede inorgânica formando pontes, conforme representado na Figura 2b.

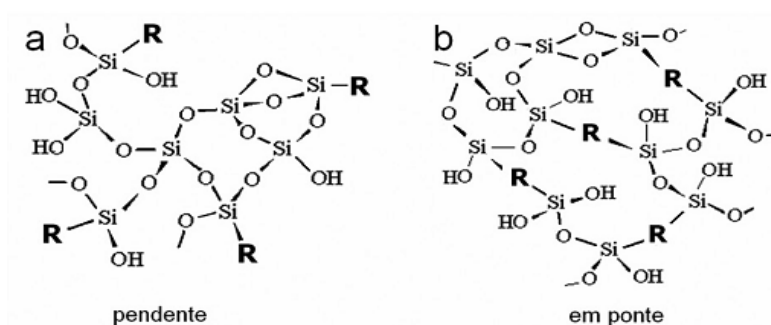


Figura 2: Representação dos tipos de híbridos de classe II (BENVENUTTI et al, 2009).

A obtenção de sólidos orgânicos e inorgânicos, tanto de classe I como de classe II, está fundamentada na incorporação da rede cristalina de, normalmente, um dos três tipos de unidades de estrutura de natureza inorgânica: silanos e seus derivados, espécies metálicas, entre elas inclui-se nanopartículas e lâminas inorgânicas (Figura 3). Dentro desta classe se destacam os clusters metálicos que se formam durante o processo de síntese, os quais intervêm como nós da estrutura para a formação de materiais híbridos baseados em redes metalorgânicas (MOFs). Estes tipos de nós estruturais se integram na formação de polímeros de coordenação que se incluem, por sua vez, em diferentes tipos de nanocompósitos (FERNÁNDEZ, 2012).

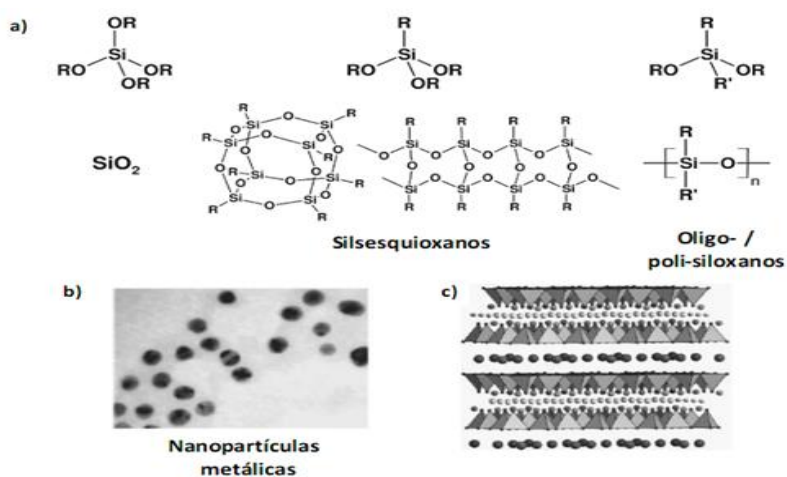


Figura 3: Unidades estruturais inorgânicas: a) silanos e derivados, b) nanopartículas metálicas, c) precursor lamelar (FERNÁNDEZ, 2012)

Os materiais híbridos podem ter aplicações abrangentes em diferentes áreas da ciência e da tecnologia, porém, os híbridos de classe II possuem características mais atraentes com relação aos híbridos de classe I, devido à possibilidade de serem sintetizados com diferentes propriedades texturais e morfológicas, tais como tamanho de partículas, área superficial específica, tamanho e volume de poros. Devido a estas características, os híbridos de classe II têm sido aplicados em catálise heterogênea, atuando como catalisadores, ou como suporte para heterogeneização de catalisadores homogêneos, como complexos metálicos ou nanopartículas metálicas (BENVENUTTI et al, 2009). Neste trabalho será dada ênfase as redes metalorgânicas, tendo em vista, que estas têm demonstrado em pesquisas

recentes características promissoras para aplicação em diversas áreas, assim como também na catálise.

2.2. MOFs (Metal Organic Framework)

A Química inorgânica, em particular a área da química de coordenação, ganhou mais uma nova classe de compostos de polímeros de coordenação, frequentemente denominada de redes metalorgânicas (do inglês “Metal Organic Framework” MOFs). As MOFs representam uma nova classe de materiais com desenvolvimento promissor (SHIM et al, 2012).

MOFs são sólidos híbridos porosos, originados da coordenação de fontes metálicas (íons atuando como “nós”) e ligantes orgânicos (pontes ou espaçadores entre os íons), formando moléculas ou clusters, conhecidos como blocos de construção moleculares ou unidades de construção secundárias (secondary building units – SBUs) que podem ser utilizados como unidades de construção química formando as estruturas que englobam desde simples complexos moleculares até infinitas redes com uma, duas ou três dimensões, contendo ambas as espécies inorgânicas (metal) e orgânicas (ligante) (LU et al, 2008; ZANG et al, 2006; LU et al, 2005; WU et al, 2008; YANG et al, 2012; LI et al, 2009; DHAKSHINAMOORTHY e GARCIA, 2012).

Diversas SUBs, juntamente com um grande número de ligantes divergentes, podem se combinar para formar materiais com propriedades químicas e geometrias desejadas. As principais unidades que já foram utilizadas no planejamento das MOFs são apresentadas na Figura 4.

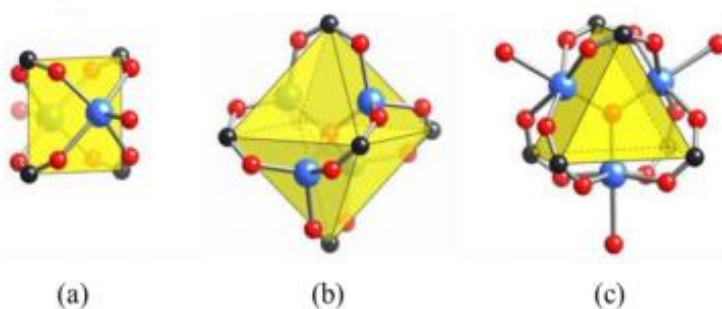


Figura 4: Unidades de construção secundárias inorgânicas e orgânicas mais encontradas em MOFs. As SUBs mais comuns são: (a) a quadrada com dois sítios de ligação, (b) octaedro, (c) prisma trigonal, com três sítios de ligação.

Legenda: oxigênio (vermelho), carbono (preto), metal (azul). Fonte: ROWSELL, 2004.

A escolha do bloco de construção para síntese de uma MOF é realizada de maneira minuciosa, de modo que as suas propriedades sejam retidas e exibidas pelo material produzido. Outro fator importante da MOF é a conectividade da rede de unidades de construção que determina as suas propriedades, devido às células unitárias que se repetem, a partir da união de duas SBUs, onde uma rede tridimensional é formada a qual proporciona características como porosidade e cristalinidade à MOF. Características geométricas e químicas das SBUs levam à predição da topologia da rede. (RAMOS et al, 2014; KESKIN e KIZILEL,2010).

As MOFs têm despertado o interesse de pesquisadores por seus materiais possuírem ligações fortes, grande área superficial, unidades de ligantes disponíveis para modificação por síntese orgânica, densidade baixa e estrutura geométrica bem definida. Esta última característica é essencial para que os materiais possuam uma elevada cristalinidade, sendo esse critério fundamental para estabelecer com precisão a relação propriedade-estrutura (AHMAD et al, 2006; ROCCA et al, 2011).

Os principais avanços dos estudos das MOFs foram obtidos por Omar Yaghi e seu grupo de pesquisa, ele foi pioneiro na década de 90, a demonstrar usando a MOF-5 como exemplo (Figura 5), que a síntese destes compostos poderia ser racionalizada e controlada obtendo compostos com nanoporosidade permanente e com resistência química e mecânica (LI, et al, 1999).

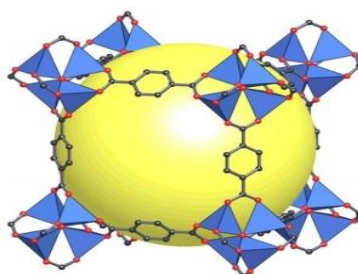


Figura 5: Ilustração da rede metalorgânica MOF-5. A célula unitária formada por oito clusters de $Zn_4(O)(BDC)_3$ (LI et al, 1999).

Yaghi também sintetizou diversos materiais com poros de tamanhos diferentes baseados na mesma topologia. Isso pode ser realizado utilizando-se a mesma SBU inorgânica e variando-se o ligante orgânico (ROWSELL e YAGHI, 2004; LIU et al, 2012). A Figura 6 representa um exemplo de uma série isorreticular baseada na topologia cúbica da MOF-5 (EDDAOUDI et al, 2002; YAGHI et al, 2003).

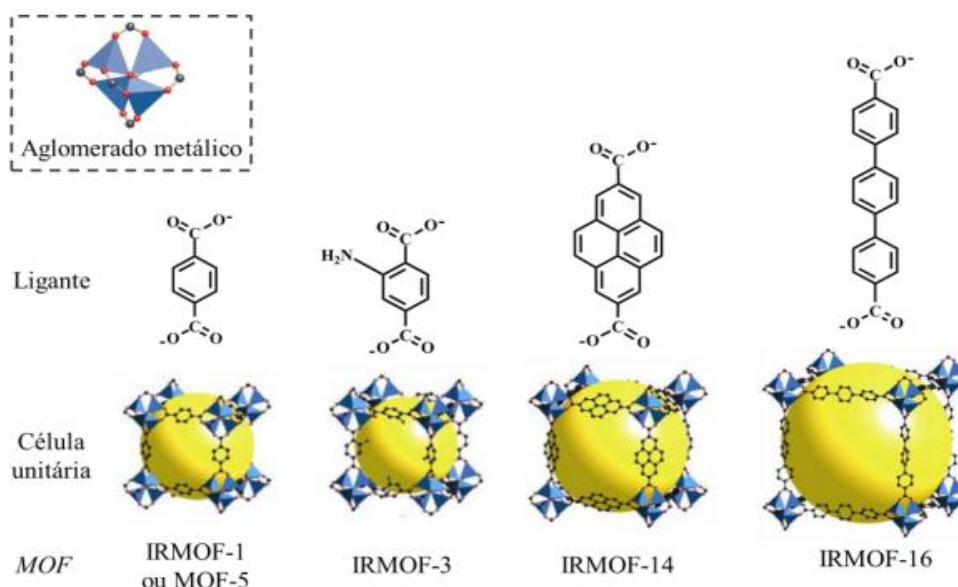


Figura 6: Alguns exemplos de MOFs da série isorreticular baseada na topologia cúbica da MOF-5 (EDDAOUDI et al, 2002; YAGHI et al, 2003).

2.3. Síntese

A síntese das MOFs sempre começa com a escolha e seleção dos dois principais componentes das “unidades de construção primárias” (PBUs, do inglês, primary building units): os centros metálicos e os ligantes orgânicos (pontes ou espaçadores). Usualmente a síntese é conduzida em fase líquida, com o solvente puro ou mistura de solventes.

Uma grande variedade de íons metálicos pode ser explorada, como metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição e de terras-raras, a escolha do centro metálico influencia a construção do material e a sua topologia final devido às diferentes geometrias de coordenação e, por conseguinte, as propriedades dos materiais. Os elementos metálicos mais utilizados são os metais de transição e, dependendo da sua configuração eletrônica originam diversos ambientes de coordenação, por exemplo, linear, trigonal planar,

tetraédrico, quadrada plana, piramidal quadrada, bipiramidal trigonal, octaédrica, prismática trigonal, bipiramidal pentagonal, e suas formas distorcidas (Figura 7) (WEI et al, 2011).

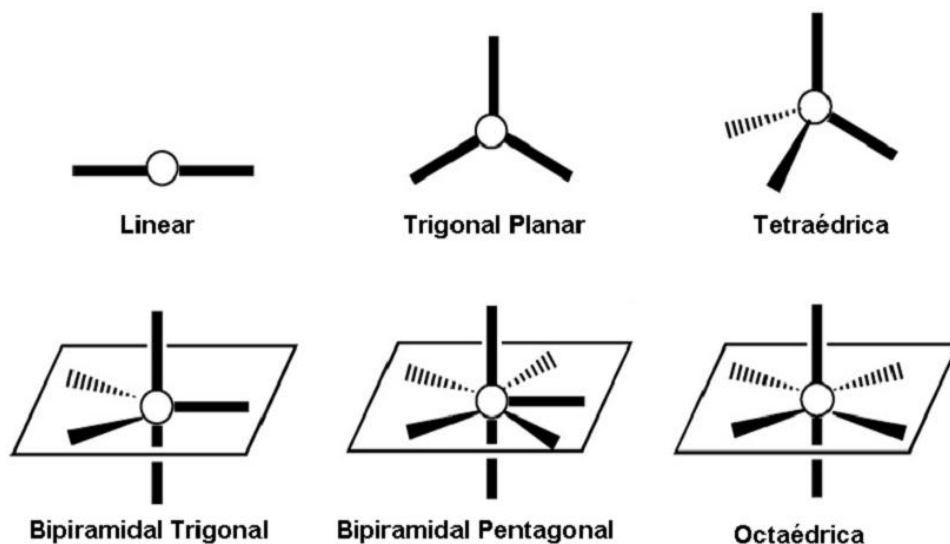


Figura 7: Algumas geometrias de metais de transição (WEI et al, 2011)

Os componentes orgânicos são utilizados como moléculas rígidas, pois favorece a formação de estruturas cristalinas, porosas e estáveis. Diversos compostos orgânicos podem ser utilizados como ligante, porém os que mais se destacam são as moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas, sendo o ácido tereftálico o mais utilizado (Figura 8). A posição dos grupos de coordenação da molécula do ligante tem grande importância na definição de onde o metal irá se coordenar e como a rede irá crescer, o que define a estrutura final da rede metalorgânica (CORMA et al, 2010; RAMOS et al, 2014).

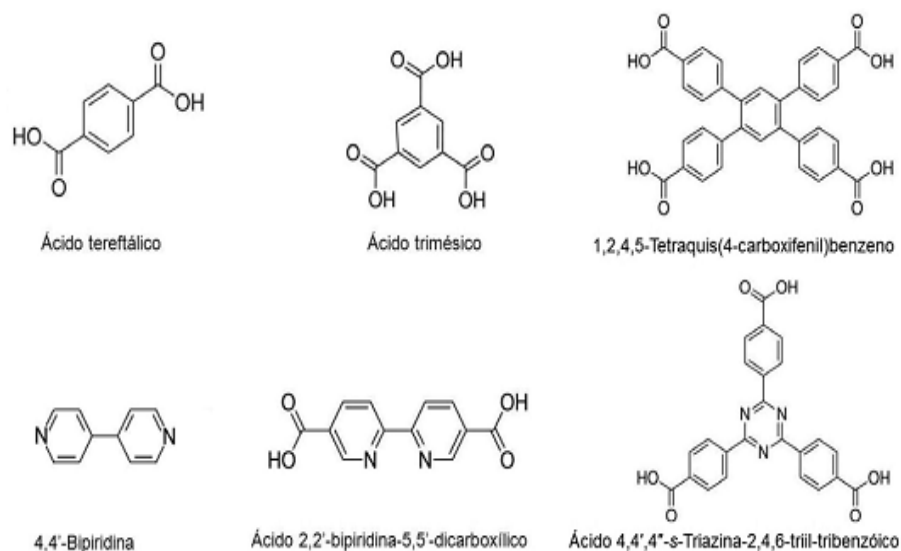


Figura 8: Ligantes mais utilizados na síntese de MOFs (RAMOS et al, 2014).

2.3.1. Condições de síntese

As condições específicas em que várias unidades primárias de construção (metal e ligantes) reagem para formar uma MOF podem variar de maneira considerável, sendo necessária atenção especial nesta etapa. Os parâmetros que desempenham papel decisivo na síntese das MOFs são o pH, concentração, tempo, temperatura e tipo de solvente, devem ser controlados, pois podem ser responsáveis por mudanças nas estruturas das MOFs (RAMOS et al, 2014).

O pH em geral, pode ser controlado pela adição de ácidos ou bases para que se mantenha o controle do grau de protonação das moléculas orgânicas. A concentração da mistura reacional envolvendo os centros metálicos, os ligantes orgânicos e o solvente desempenham papel fundamental na diversidade da estrutura obtida na síntese. O tempo de reação tem papel importante na formação desses materiais, algumas reações levam desde minutos até semanas para formar uma rede metalorgânica, e o tempo de cada reação determina o tipo de material obtido, pureza e cristalinidade.

Quanto à temperatura as redes metalorgânicas são sintetizadas geralmente a baixa temperatura menor que 250°C. Deve-se ressaltar que a temperatura tem um papel importante na obtenção do material a ser sintetizado, por exemplo, um estudo realizado por Liu e colaboradores (2013) com

compostos azobenzenocarboxílicos, foram preparadas duas redes metalorgânicas de cádmio(II) a partir do acetato de cádmio(II) dihidratado ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com o ácido 3,3'-azodibenzóico (H_2L) numa solução de dimetilformamida (DMF). As reações ocorreram sob condições solvotérmicas durante 4 dias a diferentes temperaturas, o material 1 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e o material 2 a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 9). O experimento revelou a influência da temperatura na estrutura final desses dois compostos e foi detectado que a temperatura é um fator determinante na construção desses materiais, uma vez que uma mínima alteração na temperatura de síntese deu origem a materiais distintos.

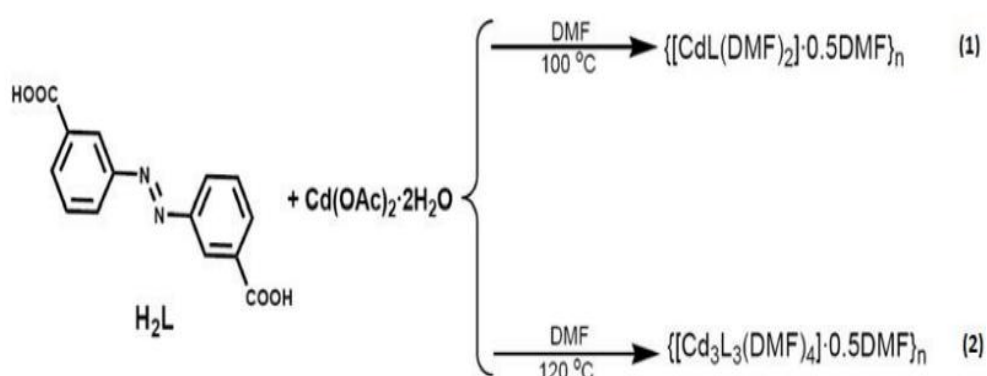


Figura 9: Esquema das sínteses das redes metalorgânicas $\{[\text{CdL}(\text{DMF})_2] \cdot 0,5\text{DMF}\}_n$ (1) e $\{[\text{Cd}_3\text{L}_3(\text{DMF})_4] \cdot 0,5\text{DMF}\}_n$ (2) (LIU et al, 2013).

O solvente também constitui uma grande influência na construção destes materiais, pois afeta a dimensão e a estrutura da rede, até mesmo as propriedades das redes metalorgânicas. Os fatores que contribuem para o efeito do solvente sobre estes compostos são: a solubilidade dos ligantes em solventes orgânicos, proporção do solvente, polaridade do solvente. A polaridade do solvente influencia a “automontagem” da rede, devido às interações das moléculas de solvente na estrutura cristalina, quando o solvente não está coordenado ao centro metálico (LI et al, 1999; LIU et al, 2013; RAMOS et al, 2014).

2.3.2. Método de síntese

A síntese de redes metalorgânicas cristalinas tem sido um desafio nos últimos anos na área da Química Inorgânica. Os métodos de síntese desses sólidos cristalinos podem ser descritos como uma coordenação direta de íons

metálicos a ligantes orgânicos, cujo objetivo é preservar a integridade estrutural das unidades de construção para a montagem de extensas redes poliméricas. São vários os métodos de síntese utilizados na preparação de MOFs, tais como: a síntese por difusão lenta, mecanoquímica, ionotérmica, atualmente métodos de síntese assistidos por microondas, solvotermal e hidrotérmico, este último foi o método utilizado neste trabalho (ROWSELL e YAGHI, 2004; ZHOU et al, 2012; SILVA, 2014).

A síntese por difusão lenta foi um dos primeiros métodos de síntese utilizado nesta área de investigação. O princípio básico dessa síntese é a dissolução completa dos reagentes de partida o íon metálico e o ligante em um solvente apropriado. A mistura reacional é mantida num sistema aberto a temperatura ambiente, o que favorece a uma lenta evaporação e permite obter materiais bastante cristalinos. Apesar de o método ser lento podendo levar dias ou até vários meses, é considerado eficaz para a obtenção de monocristais com dimensões adequadas para análises por difração de raios X de monocristal (ROWSELL e YAGHI, 2004; ZHOU et al, 2012).

A mecanoquímica é um processo que se baseia na moagem dos reagentes sólidos. É um método atrativo já que não envolve o uso de solvente para a reação. O tempo de moagem é fundamental para a formação de um material cristalino. A vantagem desse método é devido a sua simplicidade, rapidez e ambientalmente correto (ROWSELL e YAGHI, 2004).

O método de síntese ionotérmico tem como princípio o uso de líquido iônico como solvente e agente estrutural da reação. Este processo evita problemas como explosão, devido às propriedades dos líquidos iônicos possuem elevada polaridade o que permite dissolver sais e óxidos de metais, alta condutividade iônica, inflamabilidade nula e pressão de vapor desprezível, diante disto, demonstra serem bons substitutos de solventes tradicionais como água, metanol, etanol, acetonitrilo, etc. na preparação de sólidos cristalinos (ROWSELL e YAGHI, 2004; SILVA, 2014).

A síntese assistida por microondas o aquecimento por microondas é um processo *in situ* de conversão de energia e é aplicada em muitos campos que

inclui processos químicos, área de materiais e na metalurgia, devido as suas propriedades especiais que são diferentes do aquecimento convencional. A vantagem de aplicação deste método é que é rápido, apresenta eficiência energética no processo de aquecimento, além de outras qualidades adicionais como, seletividade de fase, distribuição de tamanho de partícula e de morfologia. No entanto, a utilização de microondas é preocupante no que diz respeito à segurança e reprodutibilidade (ROWSELL e YAGHI, 2004; RAMOS et al, 2014, SILVA, 2014).

Os métodos de síntese hidro/solvotermal são os mais amplamente utilizados, por ser mais eficiente no crescimento dos sólidos cristalinos e por proporcionar rendimentos favoráveis. Esses métodos envolvem processos onde a mistura reacional se processa em um ambiente fechado a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente utilizado. As propriedades do solvente nesse processo em especial a viscosidade, são modificadas de modo a facilitar a solubilização dos precursores e favorecer o crescimento do cristal. Sínteses hidro/solvotermiais favorecem ainda uma série de reações *in situ*, como oxidação, reduções, hidrólises e outros (ZHANG, et al, 2008; SILVA, 2014).

Neste trabalho foi selecionado o método de síntese hidrotérmico por ser simples e fácil de realizar quando comparado a outros métodos convencionais, pois, demanda normalmente temperatura de 120°C a 200°C em um sistema em refluxo, sob esta condição minimiza a diferença de solubilidade entre os componentes orgânicos e inorgânicos no mesmo solvente, que muitas vezes é uma barreira para formação do sólido. Desta forma, a síntese hidrotérmica se apresenta como uma boa alternativa no aumento da solubilidade dos materiais de partida, o que reduz o tempo de reação, favorece o rendimento do sólido, além de se mostrar reprodutível.

2.4. Aplicação das MOFs

As redes metalorgânicas têm apresentado aplicações em áreas diversas e multidisciplinares, além disso, têm apresentado grandes possibilidades de obtenção de materiais com características bastante diversificadas o que justifica a gama de aplicações das mesmas como: métodos de separação e armazenamento de gás (YU et al, 2012; de LIMA et al, 2013; HU et al, 2013),

liberação controlada de fármacos (HONG et al, 2009; BABARAO e JIANG, 2009) e catálise (AGUIRRE-DIAZ et al, 2013; GASCON et al, 2014; RAMOS et al, 2014).

A aplicação desses materiais porosos na separação de gases ou líquidos, purificação de O₂ e N₂ e remoção de gases tóxicos para o meio ambiente, capturando-os em suas estruturas. Com isso, esses materiais se apresentam com um papel fundamental para sua inserção em diversos setores da indústria (WANG et al, 2006). Kitagawa, (1997) foi um dos primeiros a se destacar na aplicação de MOFs no armazenamento de gases, ele introduziu grandes quantidades de metano nas cavidades desse material, proporcionando a abertura de caminhos para pesquisas nesta área, devido a dois importantes fatores: as altas áreas superficiais e elevados tamanhos de poros.

Devido à possibilidade de ajuste de grupos funcionais da estrutura e ajuste de tamanho de poros, as MOFs também têm se destacado por serem considerados excelentes materiais para liberação controlada de fármacos. A rede metalorgânica MIL (*Materials of Institut Lavoisier*) foi a primeira utilizada para este fim, ela foi desenvolvida por Férey e colaboradores (2005) é sintetizada a partir de íons metálicos trivalentes e ligantes orgânicos carboxilatos, apresenta área superficial específica e elevado volume de poro livre. Os ligantes orgânicos, na estrutura da MOF, possuem biocompatibilidade e são capazes de absorver grande quantidade de fármacos, enquanto que o centro metálico é encarregado pela liberação controlada (KESKIN e KIZILEL, 2010).

O uso das MOFs em forma de filmes também tem sido apresentado na literatura em áreas como catálise, membrana de separação e sensores. Em especial na catálise, esses filmes de MOF podem garantir a confecção de catalisadores com maior estabilidade mecânica e térmica, devido à possibilidade de atribuir a esses catalisadores maior robustez, a fim de serem aplicados em reações, tais como o aproveitamento de biomassa (SANCHEZ et al, 2011; ZHOU et al, 2012; HAN et al, 2014).

2.5. Catálise

Um catalisador para fim comercial deve conter características desejáveis como, ser ativo (capacidade de transformar reagentes em produtos), seletivo (capacidade de conduzir os produtos da reação entre vários termodinamicamente possíveis), características encontradas em catalisadores homogêneos, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, resistente ao atrito, possuir atividade longa, econômico, além de ser facilmente regenerado, estas características são encontradas em catalisadores heterogêneos. Um dos grandes desafios em reações para produção em biodiesel é a procura por um catalisador ideal que reúna as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos (CIOLA, 1981; SCHMAL, 2011).

Catalisadores heterogêneos são essenciais em muitos processos químicos: reações de hidrogenação (BENNETT et al, 2010; NUNES; FRANCA; OLIVEIRA, 2009), hidrogenólise (YUAN et al, 2010; HUANG et al, 2012;), transesterificação (ILGEN, 2011; YIN, 2012; BORGES; DÍAZ, 2012), esterificação, etc (BHORODWAJ; DUTTA, 2011; PARREIRA et al, 2011; KIM et al, 2011). Uma das mais promissoras aplicações das MOFs é na catálise heterogênea, nos processos catalíticos, esses materiais porosos estão sendo aplicados constantemente, pois apresentam alta área superficial originada da estrutura de poros que possibilita uma maior quantidade de átomos por superfície do material, um dos pontos chave da atividade catalítica. No caso das redes metalorgânicas, essa superfície é bastante “heterogênea” se observado do ponto de vista das diferentes naturezas químicas dos seus constituintes (metal e ligante), isso proporciona de modo simplificado, dois potenciais sítios catalíticos: um catiônico (metal) e outro aniônico (ligante) com naturezas químicas distintas. MOFs apresentam atividade catalítica e boa seletividade, principalmente por apresentarem além da alta porosidade uniforme, estrutura ordenada e flexibilidade estrutural (CZAJA; TRUKHAN; MULLER, 2009).

Fujita e colaboradores, (1994) foram pioneiros em demonstrar a importância das redes metalorgânicas na catálise, quando nos anos 90, publicou o estudo da especificidade da propriedade catalítica do $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})_2]$

para reação de cianolização de aldeídos. Em seguida, diversos trabalhos foram publicados, o que evidenciou o potencial das MOFs na catálise. Na Tabela 1, estão listadas algumas MOFs com aplicação na catálise em reações diversas.

| Aplicação na Catálise | Reações diversas | Referências |
|------------------------------|--|------------------------------|
| ▪ MOF-Zr | Esterificação de ácidos graxos, a 120°C por 3h conv. 46%. | Cirujano et al, 2015 |
| ▪ MOF-Pd | Oxidação de álcool e hidrogenação de olefinas a 150°C por 5 h, conv. 85%. | Llabres i Xamena et al, 2007 |
| ▪ MOF-74 (Cu) | Acilação Friedel-Craft a 120°C por 5 h, 15% catalisador conv. 90%. | Calleja et al, 2014 |
| ▪ MOF-48 | Reação metano com peroxidissulfato de potássio para produzir ácido acético a 80°C por 20 h, conv. 70%. | Phan et al, 2011 |
| ▪ MOF MIL-100(Fe) | Reação de esterificação ácido oléico com etanol a 111°C por 5h, 15% catalisador, conv. 94,5% | Wan et al, 2015 |
| ▪ OMS@PdZnMOF-5% | Acoplamento de Suzuki-Miyaura de ácido fenilborônico com iodobenzeno e seus derivados catalisada pela OMS @ Pd-Zn-X MOF compósitos a 80°C por 2 h, conv. 69,5% | Yang et al, 2016 |

Tabela 1: Algumas MOFs utilizadas como catalisador em diferentes reações.

Corma et al, (2010) classificaram três tipos de catalisadores com base em MOF para aplicação na catálise:

- MOFs com sítio ativo metálico

Sua atividade catalítica diretamente relacionada com os componentes metálicos, centro metálico isolado ou na forma de cluster ligados através de ligantes orgânicos. Este tipo de MOF inclui materiais com apenas um tipo de centro metálico, que atua simultaneamente como elemento de construção estrutural e um centro ativo catalítico. Outros MOFs têm em sua composição dois tipos de metais um responsável pela atividade catalítica, enquanto o segundo tem apenas o papel estrutural não estando envolvido diretamente na

catálise. Um exemplo de aplicação deste tipo de material é a MOF (Fe/Co) foi utilizado com catalisador para reduzir oxigênio a eletrólito alcalino (WANG et al, 2014). A representação da estrutura com dois tipos de centro metálico é mostrada na Figura 10:

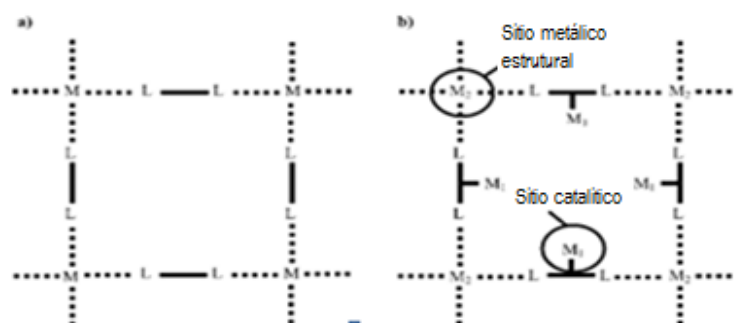


Figura 10: Representação (a) MOF monometálico com um tipo de centro metálico (M) e MOF bimetálico com (M2) sítio metálico estrutural e (M1) sítio catalítico (CORMA et al, 2010).

- MOFs com grupos funcionais reativos

A atividade catalítica gerada por esse tipo de MOF é proveniente de grupos funcionais do ligante orgânico presente na estrutura do material, que devem estar livres e acessíveis para interagir com o substrato. Um dos grupos orgânicos mais estudados é a amina e seus derivados por processos de pós-funcionalização, mas também de grupamentos piridínicos e carboxilatos. Wu et al (2011) desenvolveram uma MOF à base de térbio que continha tanto sítios ácidos quanto básicos de Lewis, sendo os ácidos presentes no Tb^{3+} e os básicos nos sítios de trifetilamina dos ligantes contribuindo na ação catalítica, apresentou atividade tanto para a cianossililação quanto para a reação Knoevenagel. MOFs MIL-101 (Cr) e MIL-53 (Al) baseadas em ácido tereftálico foram pós-funcionalizadas com grupamentos sulfoxi por Goesten et al (2011) e mostraram excelente atividade para a esterificação do ácido acético com n-butanol, reação esta, que exige sítios ácidos, o que apresenta ser um novo campo de aplicação para as MOFs. (RAMOS et al., 2014; FARRUSSENG et al, 2009).

- MOFs como matrizes hospedeiras ou como cavidade para reações em escala nonométrica

Neste caso nenhum dos componentes da MOF (centro metálico e ligante orgânico) estão envolvidos diretamente na catálise. O sistema poroso da rede metalorgânica proporciona o espaço físico onde acontece a atividade catalítica (reação na cavidade nanométrica) ou serve com uma gaiola, onde os centros metálicos são encapsulados (matrizes hospedeiras). A MOF-5 reportada por Li et al (1999) tem uma célula unitária cúbica, sendo que em cada vértice um grupamento do tipo $Zn_4(O)O_{12}C_6$ está presente, ligando-se através de uma molécula do ligante bdc, compondo as “arestas” do cubo. Este cubo tem uma cavidade interna capaz de hospedar uma esfera de 18,5 Å (RAMOS et al, 2014).

Este trabalho foi direcionado para a catálise cuja aplicação é particularmente interessante uma vez que o tamanho dos poros e funcionalidade pode ser ajustado durante ou pós-síntese, além de apresentar múltiplos centros metálicos ativos disponíveis dentro da molécula que favorecem a uma variedade de reações catalíticas. Uma analogia entre MOF e zeólitos de aluminossilicato, uma das classes mais importantes de catalisadores, observou-se, que ambos compartilham algumas das mais importantes características relevantes na catálise, tais como superfícies internas, o que facilita a reatividade catalítica, tamanho dos poros e cavidades uniformes, que por sua vez aumenta a seletividade catalítica. No entanto, MOFs ainda não pode competir com zeólitas para a catálise sob condições extremas. Este é possivelmente o único inconveniente das MOFs quando comparado com zeólitas (CZAJA, TRUKHAN, MULLER, 2009; De OLIVEIRA, 2015; CHUGHTAI et al, 2015).

Contudo, redes metalorgânicas têm despertado o interesse da comunidade acadêmica também por apresentarem especialmente sítios metálicos abertos uma característica importante para a catálise, já que favorece a uma interação direta entre o metal e o substrato (CORMA et al, 2010; RAMOS et al, 2014). No entanto, o desenvolvimento de novas pesquisas na catálise em geral objetiva pela minimização das instabilidades apresentadas por alguns materiais, pois apesar disto, possuem características vantajosas como citadas anteriormente das MOFs, que superam seus pontos negativos, além disso, possuem potencial aplicação catalítica, desta forma, justifica o crescimento de pesquisas com MOFs, em especial na catálise, o foco de aplicação das redes metalorgânicas sintetizadas neste trabalho (RAMOS et al, 2014)

A modificação de catalisadores com zinco e alumínio é sugerido por alguns pesquisadores (JIANG et al., 2011; CORRO; PAL; TELLEZ, 2013) para ser utilizado como centro ativo em catalisadores heterogêneos aplicados na indústria de biodiesel pelas suas características ácido – base. Neste trabalho a MOF-Al/Zn contendo os dois metais na estrutura, é classificado como uma rede metalorgânica bimetálica onde um metal estabiliza a estrutura não participando diretamente da catálise e o segundo metal exerce a função de sítio ativo (CORMA et al, 2010). O Zn^{2+} atua como ácido de Lewis e apresenta número de coordenação 4, portanto com geometria tetraédrica coordenado ao ligante ácido tereftálico (base de Lewis). Já o Al^{3+} apresenta número de coordenação 6, com geometria octaédrica coordenada ao ácido tereftálico, atua como ácido de Lewis, porém seu papel é estrutural devido ao impedimento estérico provocado pelo ligante, portanto, dificulta o contato do substrato com seu sítio ativo, sendo assim o centro metálico de zinco com geometria tetraédrica se mostra mais disponível para uma ação catalítica mais efetiva, os sítios ácidos permitem a realização do processamento de matéria-prima com alto teor de ácido graxo e água, através da reação de esterificação, desta forma favorece a redução dos custos de produção do biodiesel.

Ainda não foi identificado registros na literatura de rede metalorgânica baseada em ácido tereftálico, contendo a mistura dos metais Al/Zn em sua estrutura, com aplicação em reação de esterificação de ácido oléico. Porém, já se tem relatos de MOF para reação de esterificação do ácido oléico com etanol, segundo Wan e colaboradores (2015) uma modificação na síntese da MOF MIL-100(Fe) com o acréscimo de um líquido iônico, o polioxometalato (POM). Esse líquido possui o grupo funcionalizado ácido sulfônico e foi utilizado com o intuito do material híbrido encapsular o líquido iônico no interior da rede da MOF, o líquido iônico funcionalizado tinha ambos os sítios ácidos de Lewis e Bronsted o que conferiu ao catalisador uma elevada atividade catalítica na esterificação de ácido oléico. Tendo em vista, a melhoria na atividade deste catalisador após encapsulação do líquido iônico nas suas cavidades, pode – se inferir que a funcionalização de MOFs se mostra uma opção vantajosa para melhorar a atividade catalítica das mesmas, pois, proporciona ao material alta estabilidade, alto teor de componentes ativos, separação fácil, alta capacidade de reutilização.

Nesta pesquisa foram sintetizados catalisadores com centros metálicos de Al, Zn e Al/Zn com o propósito destes atuarem como sítio ácido de Lewis, assim objetivou-se, ampliar as possibilidades do uso de uma matéria-prima de baixo custo, o que pode tornar a produção de biodiesel mais viável economicamente. Com o intuito de conferir maior estabilidade às redes metalorgânicas para aplicação em reações de esterificação do ácido oléico, estas foram imobilizadas em diferentes suportes catalíticos. Os catalisadores puros e imobilizados foram avaliados frente à reação de esterificação, a qual consiste na formação de ésteres através da reação de ácidos graxos na presença de um álcool de cadeia curta e pode ser catalisada por ácidos de Bronsted ou de Lewis (CORDEIRO; RAMOS et al, 2011).

2.6. Suportes catalíticos utilizados neste trabalho

Com o intuito de garantir aos catalisadores sintetizados nesta pesquisa uma maior estabilidade térmica e química, as MOFs foram imobilizadas em gama alumina comercial, em hidroxiapatita natural, obtida a partir de osso bovino e em sílica, obtida pelo processo sol-gel. Através da imobilização dos catalisadores pretendeu-se diminuir as perdas mássicas por solubilização no meio de reação ou lixiviação das espécies ativas, bem como favorecer a rápida recuperação e reuso dos sólidos catalíticos.

Os catalisadores suportados são os mais utilizados na indústria e são construídos por um suporte sobre o qual uma substância ativa é dispersa. É esperado que o suporte proporcione ao catalisador maior porosidade e resistência mecânica (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Em geral são utilizados os suportes comerciais, tanto naturais como sintéticos, pois, possuem características bem definidas. Assim podem-se classificar os suportes em naturais como a diatomita que tem como base sílica e carbono, como exemplo, carvão ativo ou carvão mineral. Os sintéticos mais utilizados são a alumina (Al_2O_3), sílica, MgO, ZnO e outros, de modo geral apresentam alta área superficial e são estáveis (SCHMAL, 2011).

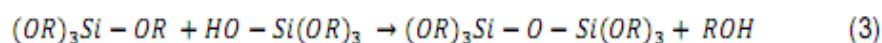
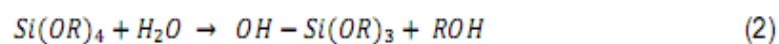
A alumina pode apresentar diferentes estruturas e a depender do tratamento térmico apresentam alta ou baixa área superficial. A gama alumina é uma das formas mais utilizadas, pois apresentam propriedades ácidas fracas

(acidez de Lewis), área específica e estabilidade térmica elevada. Na indústria ela é utilizada como suporte de catalisadores de reforming ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), na forma clorada e promove reação de isomerização e desidrociclicização de parafinas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; SCHMAL, 2011).

A hidroxiapatita (HAP) é uma classe de biocerâmica de fosfato de cálcio, utilizada como um substituto de enxerto de osso, devido à sua composição química e a similaridade estrutural com o osso natural. Dentre todas as aplicações citadas na literatura para aplicação da HAP, uma aplicação que vem sendo cada vez mais citada na literatura é a utilização da HAP na área de catálise, sabendo-se que ela pode ser utilizada como suporte para catalisadores heterogêneos e possuir uma forma de obtenção natural e sintética simples, além de ser um material de baixo custo, a hidroxiapatita natural foi um dos suportes testados para imobilizar as MOFs sintetizadas neste trabalho (SOUZA, 2013).

A sílica é um polímero inorgânico inerte, amorfo, com alta porosidade e resistente, devido a esses fatores ela é aplicada em diversas áreas tecnológicas, tais como, fabricação de silicones, vidros, cerâmica e como suporte catalítico (GREENWOOD e EARNSHAW, 2002). Os grupos silanóis presentes em sua superfície favorece sua modificação química com o intuito de produzir novos materiais com mais aplicações tecnológicas. A modificação proporcionada pela sílica permite obtenção de compostos mais versáteis e com propriedades específicas relacionadas às espécies ligadas a sua superfície (PRADO e AIROLD, 2002). Desta forma, a sílica gel desempenha um papel importante na função de suporte para muitos materiais com extensa aplicabilidade prática, em especial na catálise heterogênea.

O método sol-gel é uma via química baseada na transformação de um sol em um material poroso onde o seu papel é imobilizar a fase líquida nos seus interstícios, chamado gel. O processo de gelificação é fundamentado nas reações de hidrólise (reação 2) e condensação aquosa (reação 3), apresentadas abaixo, onde OR representa um grupo alcoxi e ROH um álcool (BRINKER; SCHERER, 1990).



O processo sol-gel global da sílica é constituído por reações de hidrólise do alcóxido de silício e de condensação, com a produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool (ASSINK e KAY, 1988; HENCH e WILSON, 1990), seguida das etapas de geleificação, envelhecimento e secagem dos géis (SCHERER, 1988). A forma do produto final depende de fatores que influenciam na evolução das reações de hidrólise e condensação, responsáveis pela determinação da textura de materiais, custo / disponibilidade dos precursores correspondentes e a sua facilidade de manuseio, portanto das condições iniciais. A utilização do processo sol-gel para imobilização de MOFs se mostra um objeto importante de pesquisa o qual consiste em um método químico por via úmida que dispensa o uso de alto vácuo e temperaturas elevadas, sendo considerada uma das técnicas mais flexíveis e promissoras para o setor de suporte catalítico.

Neste trabalho foram testados dois métodos de impregnação dos suportes com as redes metalorgânicas, impregnação *in situ* e por oclusão, com a intenção de estudar qual dos dois métodos de impregnação seria mais eficiente para imobilizar os materiais de modo que estes pudessem ficar efetivamente ligados ao suporte catalítico e desta forma adquirir características de um catalisador heterogêneo. A impregnação *in situ* ocorreu em uma única etapa. Já a impregnação por oclusão ocorreu em duas etapas: a) síntese hidrotérmica da MOF e b) síntese da sílica com oclusão da MOF antes da fase de geleificação, seguido das etapas de envelhecimento e secagem do gel. Desta forma, esta pesquisa propôs buscar um catalisador heterogêneo com o objetivo de aplicá-lo em reações de esterificação na indústria de biodiesel.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar redes metalorgânicas (MOFs) contendo íons de Al e Zn em sua estrutura e utilizar como catalisador heterogêneo na esterificação do ácido oléico para a produção de biodiesel.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar redes metalorgânicas(MOFs) com o ligante ácido tereftálico e íons de Al, Zn e Al/Zn;
- Sintetizar e imobilizar redes metalorgânicas sobre diferentes suportes: γ - alumina, hidroxiapatita e sílica;
- Caracterizar a composição química, estrutura e textura das MOFs;
- Avaliação catalítica dos materiais frente à reação de esterificação e verificação da estabilidade através dos testes de lixiviação e reutilização.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das redes metalorgânicas MOF- Al, MOF- Zn e MOF-Al/Zn

Foram dissolvidos 16,6 g de ácido tereftálico em 300 mL de DMF em refluxo sob agitação; subsequentemente, foram adicionados a mistura acima 5,6 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para obter a MOF-Al, em outra solução foram adicionados 4,5 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtenção da MOF-Zn e para síntese da MOF-Al/Zn uma mistura dos dois sais precursores dos metais, foram adicionados a solução descrita acima. A mistura de reação foi mantida em refluxo durante 17 h. Após resfriamento até à temperatura ambiente, o produto foi centrifugado e lavado duas vezes com DMF e cinco vezes com etanol. O pó recolhido foi seco a 105°C durante 4 h e a 150°C sob vácuo durante 6 h, e estas amostras foram designadas como MOF- Al, MOF-Zn e MOF-Al/Zn, com fórmula estrutural $(\text{Al}(\text{OH}) [\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2])_x(\text{Zn}(\text{OH}) [\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2])_y$, $(\text{Al}(\text{OH}) \text{Zn} [\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2])_z$ respectivamente (VLASOVA et al, 2016). A Figura 11 resume a rota de síntese das MOFs puras.

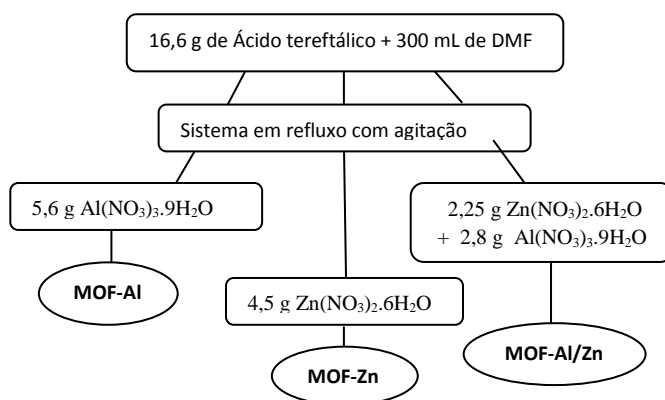


Figura 11: Fluxograma da síntese das redes metalorgânicas puras MOF- Al, MOF-Zn e MOF- Al/Zn.

4.1.1. Síntese da rede metalorgânica MOF-Al sobre suporte gama alumina *in situ*

A síntese seguiu conforme a seção 4.1, a essa mistura foi acrescentado cerca de 4,0 g de gama alumina comercial em pó. Foram mantidos em refluxo, a γ - alumina comercial e todos os reagentes precursores para a obtenção da MOF- Al suportada em γ - alumina. Este material foi denominado MOF-Al- γ -alumina(*in*), a Figura 12 descreve sua rota de síntese.

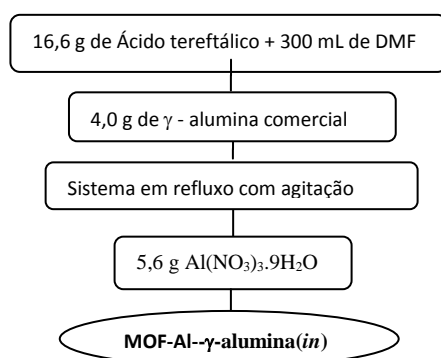


Figura 12: Fluxograma da síntese da MOF-Al- γ -alumina(*in*).

Nesta etapa desse trabalho, foi utilizada a γ - alumina comercial em pó, fornecida pela Ketjen e as suas propriedades estão listadas na Tabela 2.

| Gama – alumina (γ - Al ₂ O ₃) CK 300 | |
|---|------|
| Volume de Poros (cm ³ /g) | 0,49 |
| Área superficial (m ² /g) | 180 |
| Sódio (ppm) | 5 |
| Ferro (ppm) | 150 |
| Enxofre (ppm) | 50 |

Tabela 2: Dados da gama - alumina comercial fornecida pela Ketjen.

4.1.2. Síntese das redes metalorgânicas MOF-Zn e MOF-Al/Zn suportada em sílica por oclusão

Inicialmente foi sintetizada a MOF-Zn cuja a síntese segue descrita conforme a seção 4.1, a próxima etapa seguiu com a síntese da sílica porosa, onde pesou-se 115,0 g de etanol, em seguida sob rigorosa agitação em banho-maria a 70°C, foi adicionado 52 mL de TEOS e 155,0 mL de HCl 0,001 mol.L⁻¹. Após evaporação total do etanol, adicionou-se 15,3 mL de terc-butanol e cerca de 3,0 g da MOF-Zn, ainda sob agitação e mais 40 mL de NH₄OH 0,005 mol.L⁻¹. Essa mistura foi homogeneizada por 10 min, em seguida ficou em repouso a temperatura ambiente por 5 dias. Finalizado esse processo, a MOF-Zn oclusa em sílica foi seca na estufa por 24 horas a 100°C com rampa de 1°C/min. E por mais 24 horas a 200°C com rampa de 4°C/min. Este material foi denominado MOF-Zn-Si(O). Para sintetizar a MOF-Al/Zn oclusa em sílica seguiu-se conforme a síntese da MOF-Zn-Si(O) onde houve modificação da MOF a ser oclusa, neste caso utilizou-se a MOF-Al/Zn e na etapa de finalização do processo de secagem na estufa a 100°C com rampa de 0,1°C/min, onde permaneceu nessa temperatura por 3 horas. Este material foi denominado MOF-Al/Zn-Si(O), a Figura 13 resume a síntese dos dois materiais.

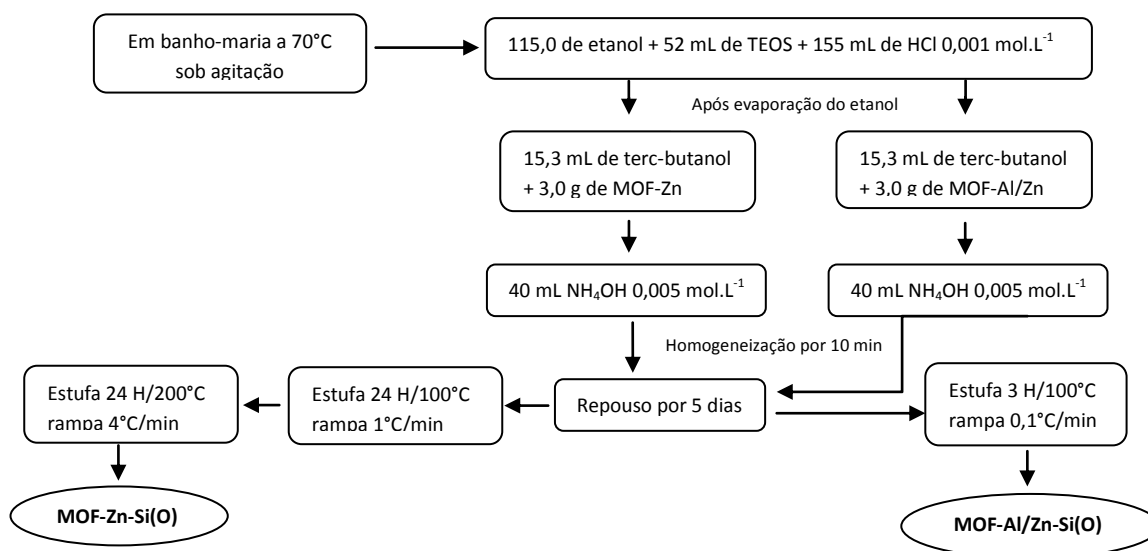


Figura 13: Fluxograma das sínteses da MOF-Zn-Si(O) e da MOF-Al/Zn-Si(O).

4.1.3. Síntese da rede metalorgânica MOF-Al/Zn sobre suporte sílica *in situ*

A síntese seguiu conforme a seção 4.1, a essa mistura foi acrescentado cerca de 4,0 g de sílica. Foram mantidos em refluxo, a sílica e todos os reagentes precursores para a obtenção da rede metalorgânica denominada MOF-Al/Zn-Si(*in*), a Figura 14 descreve um resumo desta síntese.

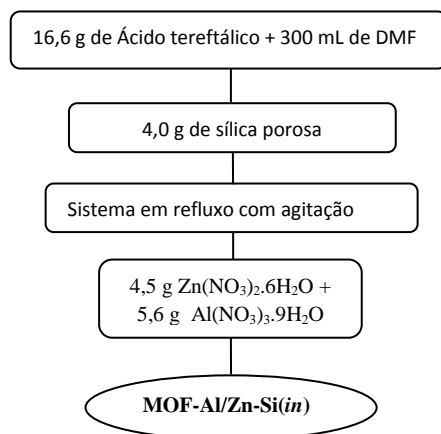


Figura 14: Fluxograma da síntese da MOF-Al/Zn-Si(*in*).

4.1.4. Síntese das redes metalorgânicas MOF-Al e MOF-Al/Zn sobre suporte hidroxiapatita *in situ*

As sínteses seguiram conforme a seção 4.1, a essa mistura foi acrescentado cerca de 4,0 g de hidroxiapatita natural sintetizada a partir do osso bovino com acidez de Bronsted de $1,20 \text{ mmol.L}^{-1}$. Foram mantidos em refluxo, a hidroxiapatita e todos os reagentes precursores para a obtenção da MOF-Al e MOF-Al/Zn suportadas em Hidroxiapatita. Estes materiais foram denominados MOF-Al-HPA(*in*) e MOF-Al/Zn-HPA(*in*), a Figura 15 resume a rota das síntese.

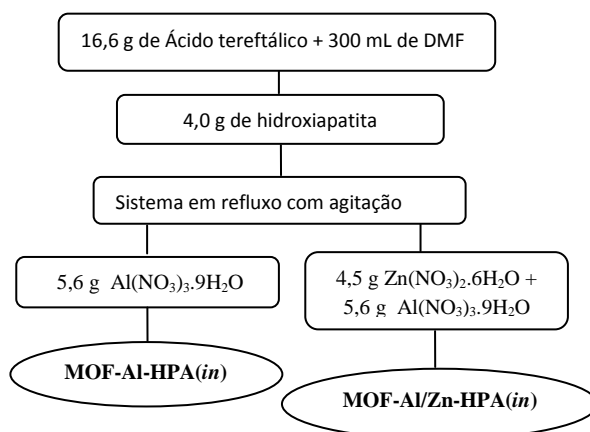


Figura 15: Fluxograma da síntese da MOF-Al-HPA(*in*) e da MOF-Al/Zn-HPA(*in*).

4.2. Caracterização físico-química dos materiais

4.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos com um espectrofotômetro da marca ThermoScientificicolet Modelo SI10, com faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilha de KBr com uma proporção de 1% dos sólidos.

4.2.2. Difração de raios X - DRX

Os padrões de raios X foram obtidos em um Difratorômetro da Rigaku, modelo Miniflex 600, empregando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, operando a 40 kV e 15 mA. A velocidade do goniômetro foi de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e as faixas foram analisadas em 2θ de 10 $^{\circ}$ a 100 $^{\circ}$ empregando o método do pó.

4.2.3. Análise termogravimétrica

As análises de TGA-DTA foram conduzidas em equipamento da Shimadzu DTG - 60/60H. As amostras dos sólidos foram aquecidas a taxa de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$, em fluxo de nitrogênio a 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, empregando porta-amostras de alumina.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises através do microscópio eletrônico de varredura, marca Quanta 250. Baixo vácuo, com uma tensão de 30 Kv, para conhecer a morfologia das redes metalorgânicas, através da aquisição de imagens das suas superfícies. As medidas de distribuição de metais na matriz das partículas das MOFs foram feitas com um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico.

4.2.5. Adsorção e dessorção de N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77K usando um aparelho Micrometrics ASAP 2420. A amostra foi previamente tratada a 450 $^{\circ}\text{C}$, em seguida submetida a fluxo de nitrogênio, por 14h. O diâmetro médio de poro bem como a distribuição de tamanho de poros foi calculado a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio usando o

método BJH (Barret, Joyner, Halenda) para sólidos microporosos. A área específica foi calculada usando a equação BET (Brunauer–Emmett–Teller) na região de baixa pressão ($p/p_0 = 0,200$).

4.3. Avaliação catalítica dos materiais

4.3.1. Esterificação do ácido oléico com metanol

O catalisador sintetizado foi avaliado frente à reação de esterificação do ácido oléico com metanol em um reator, empregando as seguintes condições reacionais: razão metanol (SIGMA ALDRICH, 98%): ácido oléico (SIGMA ALDRICH, 99%) 6:1, 5%_{m/m} de catalisador em relação ao ácido oléico, 3h de reação e temperatura de 150 °C em banho de areia. Antes de iniciar a reação, o catalisador foi ativado a 100°C por 1h com o intuito de desobstruir os poros do material e conseqüentemente aumentar a área de contato do catalisador com os reagentes. A conversão foi calculada a partir da quantidade de ácido oléico que não foi convertido na reação as fórmulas estão apresentadas abaixo como Equação 1 e 2. Essa quantidade foi determinada por titulação ácido/base, empregando como titulante uma solução de hidróxido de sódio de concentração 0,1 mol/L padronizada contra o biftalato de potássio. Essa metodologia está representada na Figura 16.

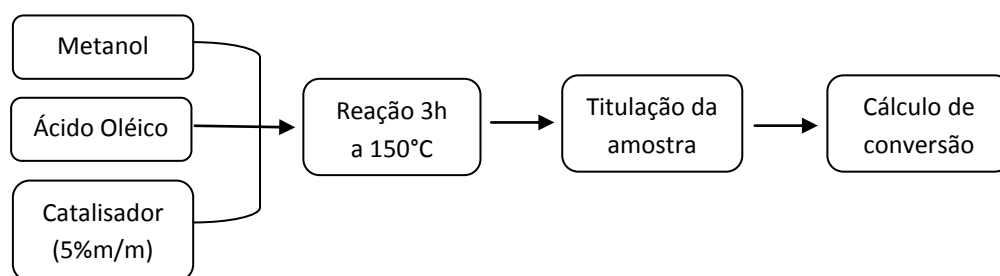


Figura 16: Fluxograma da reação de esterificação do ácido oléico.

Cálculo de conversão:

$$\text{Fórmula} = \% \frac{C(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times M.M.(\text{ácido oléico})}{1000 \times M.(\text{amostra})} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Conversão em ésteres metílicos} = 100 - \% \quad (\text{Equação 2})$$

4.3.2. Teste de lixiviação

Para verificar a ocorrência ou não de lixiviação do metal para o meio reacional, seguiu-se uma metodologia segundo Cruz (2001), onde foi preparada uma reação padrão e após 1 hora, filtrou-se a quente, para a retirada do catalisador e à porção filtrada retornou para a reação. Este sistema foi colocado sob as mesmas condições reacionais por mais 2 horas e, então foram retiradas alíquotas a cada 1 hora para acompanhar o andamento da reação até finalizar o tempo estabelecido, a quantificação realizou-se conforme o item 4.3.1. A Figura 17 resume a metodologia do teste de lixiviação.

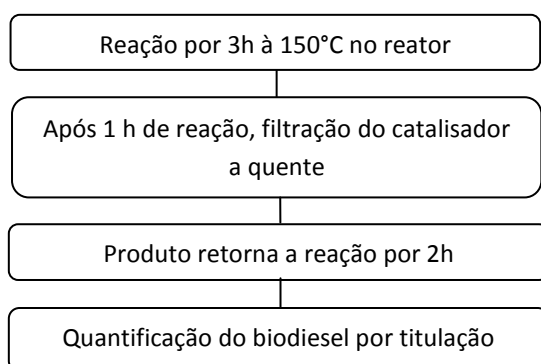


Figura 17: Fluxograma do teste de lixiviação.

4.3.3. Teste de reutilização

As reações seguiram as condições descritas no item 4.3.1, sendo que após um ciclo reacional de 3h, foi efetuada a filtração do catalisador seguida de lavagem com metanol. O catalisador foi então, seco em estufa a 120°C por 1h, pesado e reutilizado em nova reação mantendo-se sempre as mesmas condições reacionais descritas na seção 4.3.1. Tal procedimento repetiu-se até completar quatro ciclos reacionais. O teste de reutilização (Figura 18) foi realizado apenas para a amostra de MOF-Al/Zn-Si(O).

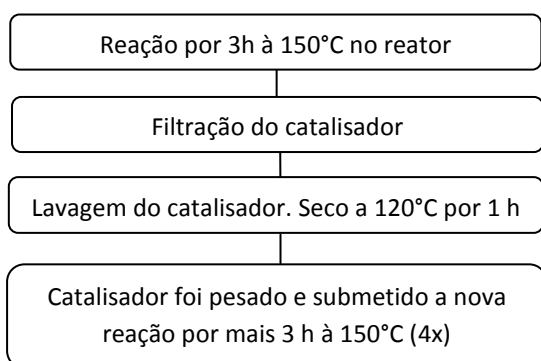


Figura 18: Fluxograma do teste de reutilização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese

Neste trabalho, foi desenvolvida a síntese e caracterização físico-química de estruturas metalorgânicas MOF-Al, MOF-Zn e MOF-Al/Zn, à base de ácido tereftálico, com o propósito de tentar minimizar os problemas associados a catálise homogênea e reduzir o custo de produção do biodiesel. Foram sintetizados também, catalisadores imobilizados em três tipos de suportes, variando-se o tipo de metal em cada síntese e outra síntese com proporção dos dois metais selecionados sendo eles, Al e Zn, assim como também, variou-se o tipo de suporte e o método de síntese para imobilização do catalisador. O método de síntese para obtenção das redes metalorgânicas foi hidrotérmico, onde se utilizou um sistema em refluxo na presença de um solvente orgânico, contendo os sais precursores dos metais e um ligante orgânico.

As redes metalorgânicas não suportadas apresentaram um rendimento satisfatório, tendo em vista que, os rendimentos das MOFs são bastante sensíveis às condições de síntese, de modo que são necessários muitos experimentos para otimizar suas condições de processo. As sínteses desses materiais normalmente não são reprodutíveis e quando se consegue reproduzir, os materiais podem diferir em propriedades, o que torna difícil produzir quantidades consideráveis de MOFs e limita a sua utilidade para a aplicação prática. No entanto as sínteses realizadas neste trabalho a base de sais de nitrato e ácido tereftálico, se mostraram reprodutíveis, pois, após 17 h com temperatura do processo no ponto de ebulição da mistura reacional conseguiu-se obter o sólido, visto que muitas sínteses de MOF levam dias para se obter o produto, além de utilizar elevadas temperaturas e pressão e com rendimentos muitas vezes insatisfatórios o que torna o processo caro.

As redes metalorgânicas suportadas exibiram um melhor rendimento devido ao acréscimo da massa do suporte catalítico ao qual foram imobilizadas. As redes metalorgânicas MOF-Al- γ -alumina(*in*), MOF-Al-HPA(*in*), MOF-Al/Zn-HPA(*in*), apresentaram características semelhantes com relação a textura e a cor do material, um pó fino de coloração branca, MOF-Al/Zn-Si(*in*) e MOF-Zn-Si(O) exibiram uma coloração semelhante, amarelo claro na forma de pó fino e a

MOF-Al/Zn-Si(O) exibiu uma coloração também amarelo claro, porém obteve-se um sólido com uma granulometria maior em relação aos demais materiais, após ter passado em uma peneira de 42 mesh. A Figura 19 exhibe as MOFs imobilizadas em gama-alumina, hidroxiapatita e sílica.

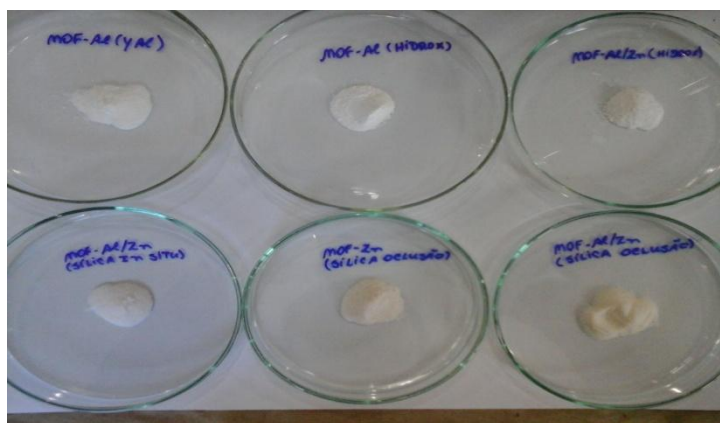


Figura 19: Amostras das MOFs imobilizadas MOF-Al- γ - alumina(in), MOF-Al-HPA(in), MOF-Al/Zn-HPA(in), MOF-Al/Zn-Si(in), MOF-Zn-Si(O) e MOF-Al/Zn-Si(O).

5.2. Caracterização físico-química dos materiais

5.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Através dos espectros de absorção na região do infravermelho foram identificados os principais grupos funcionais presentes em redes metalorgânicas baseadas em ácido tereftálico. A Tabela 3 apresenta um resumo dos números de onda característicos do ligante ácido tereftálico e dos principais grupos funcionais presente na MOF-Al, MOF-Zn e MOF-Al/Zn.

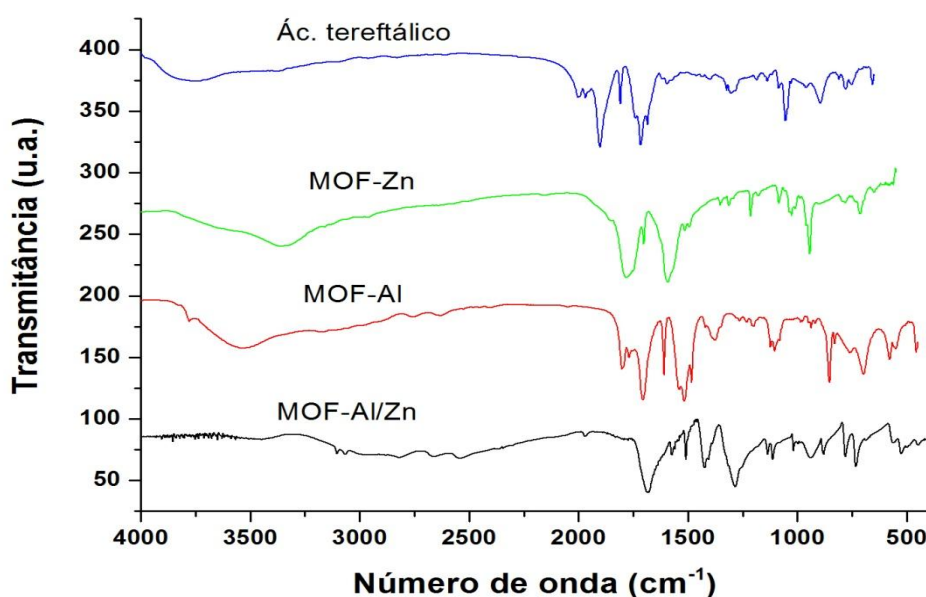


Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante ácido tereftálico livre e das redes metalorgânicas MOF-Zn, MOF-Al e MOF-Al/Zn.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Grupo característico |
|------------------------------------|--|
| ~3200-3400 | Moléculas de água coordenadas a estrutura |
| ~1600 | Vibração simétrica de COO ⁻ |
| ~1500 | Vibração assimétrica de COO ⁻ |
| ~1400 | Vibração das ligações C=C de aromático |
| ~950 | Estiramento no plano e fora do plano de C-H do benzeno |
| ~800 | Estiramento no plano e fora do plano de C-H do benzeno |
| ~650 | Estiramento no plano e fora do plano de C-H do benzeno |

Tabela 3: Descrição das principais bandas de absorção presentes no ligante ácido tereftálico e das MOFs de Al, Zn e Al/Zn representadas na Figura 20.

Os espectros de infravermelho dispostos na Figura 20, das amostras MOF-Zn, MOF-Al e MOF-Al/Zn apresentam fortes absorções nas faixas de 1600 cm⁻¹ que correspondem as vibrações de COO⁻ simétrico, 1500 cm⁻¹ que correspondem as vibrações de alongamento COO⁻ assimétrico, e em 1400 cm⁻¹ correspondendo as vibrações das ligações C=C de aromático. Essa diferença entre as bandas é características de carbonilas metálicas nas quais as moléculas de CO são ligadas ao átomo metálico.

As faixas de absorções entre 950 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações de estiramento no plano e fora do plano de ligações C-H

do anel do benzeno presente na estrutura do ligante que se mantém após a coordenação com metais zinco, alumínio e zinco com alumínio. As 3200 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} representam as moléculas de água que estão coordenadas a estrutura. O espectro do ligante livre apresenta bandas 3100 a 2500 cm^{-1} referente a deformação axial de O-H, devido as interações intermoleculares de ligação de hidrogênio.

Em geral, estes espectros de infravermelho são semelhantes aos de outros MOFs derivados a partir de ácido tereftálico, tanto em termos da natureza e da posição das principais bandas de absorção (LIU et al, 2013; LOISEAU et al, 2004). Em contraste com o ácido tereftálico livre, as MOFs exibem uma separação das bandas correspondentes a C=O vibrações de alongamento na região de $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (SERRE, 2014; DIKIO e FARAH, 2013; FERREY e SERRE, 2009). A Figura 21 mostra as projeções das estruturas da MOF-Al e MOF-Zn.

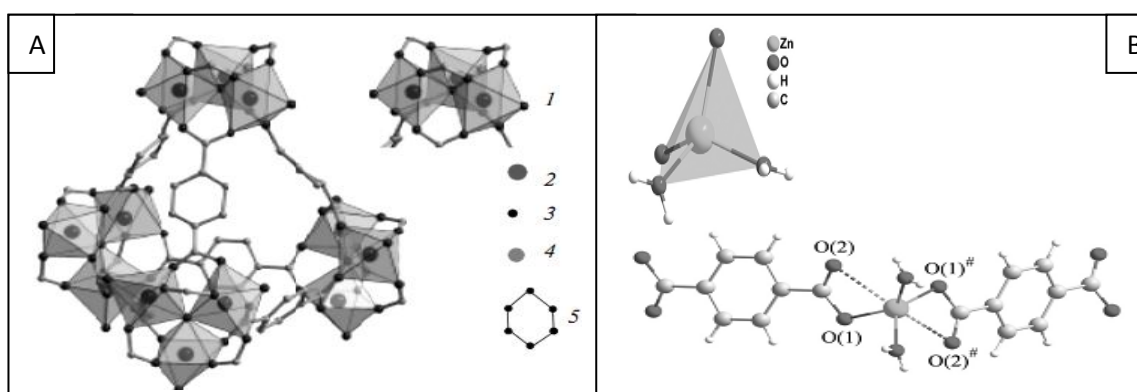


Figura 21: A) Estrutura supramolecular da MOF contendo ácido tereftálico e centro metálico alumínio e uma subunidade representada com (1) $\text{Al}_3\text{O}(\text{OOC})_6$ trimeros carboxilato, (2) íons alumínio, (3) carbono, (4) oxigênio e (5) ânions de ácido tereftálico (VLASOVA et al, 2016). B) Poliedro de coordenação contendo o cátion Zn^{2+} , carbono, oxigênio e hidrogênio e uma unidade assimétrica da MOF- $[\text{Zn}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]]$ (WANDERLEY, 2010).

A presença de ligações coordenadas entre um grupo carboxilato e cátions de um metal, provoca um deslocamento da banda de estiramento assimétrico (COO^-) para um menor número de onda, e um deslocamento de uma banda de estiramento simétrico (COO^-) para um número de onda maior. Segundo Oliveira (2002), quanto maior o número de metais coordenados ao oxigênio, mais as bandas são deslocadas para um número de onda menor. Comparando os

espectros de infravermelho das amostras com o ligante livre, pode-se observar um deslocamento característico da banda COO- e, com isso, pode-se constatar a coordenação dos metais ao ligante.

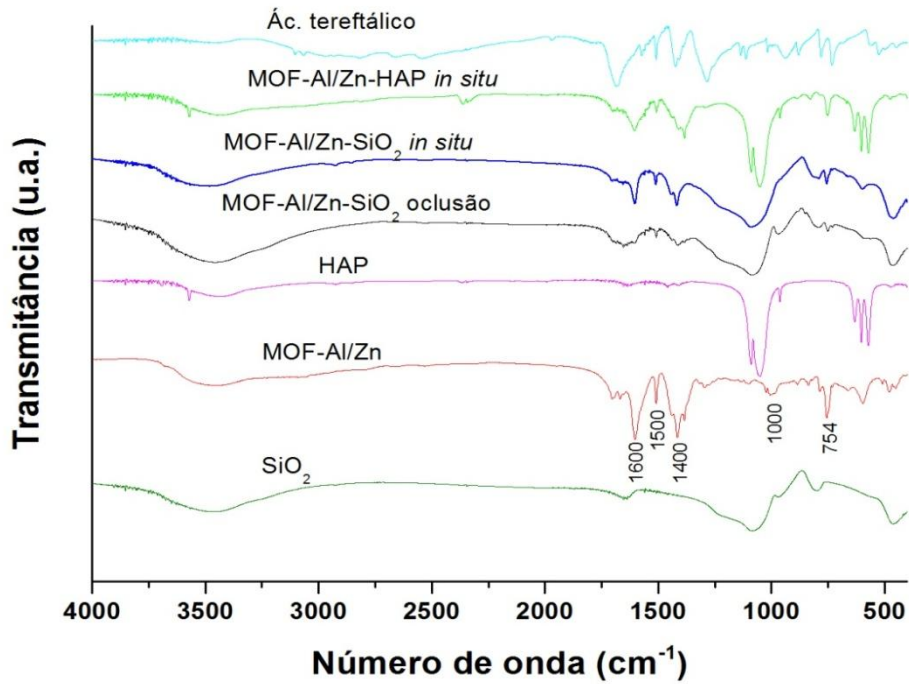


Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras MOF-Al/Zn-HPA *in situ*, MOF-Al/Zn-Si(*in*), MOF-Al/Zn-Si(O) e MOF-Al/Zn sem suporte.

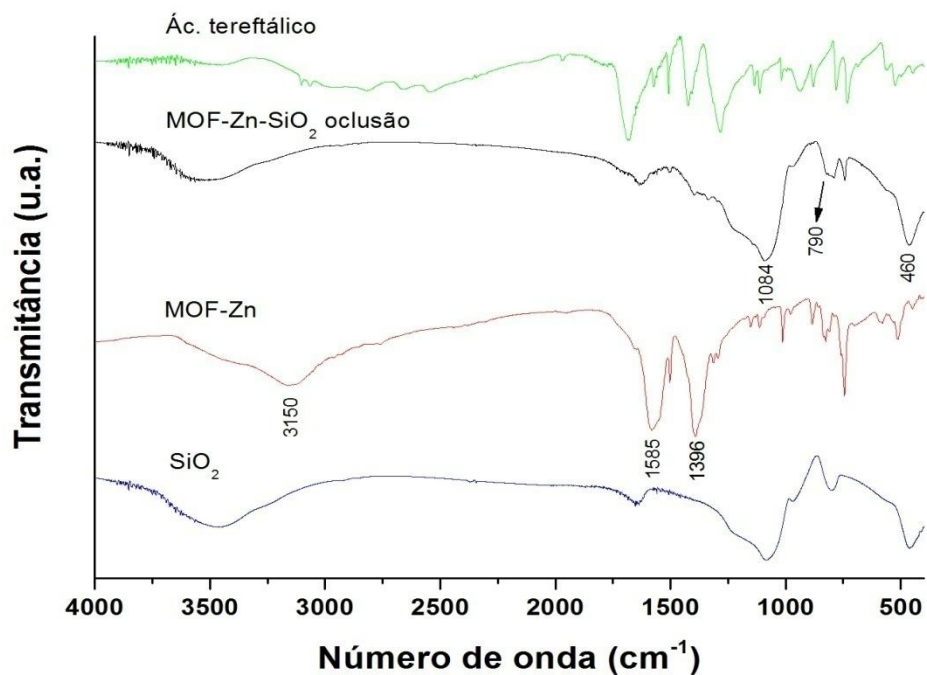


Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras MOF-Zn-Si (O) e MOF-Zn

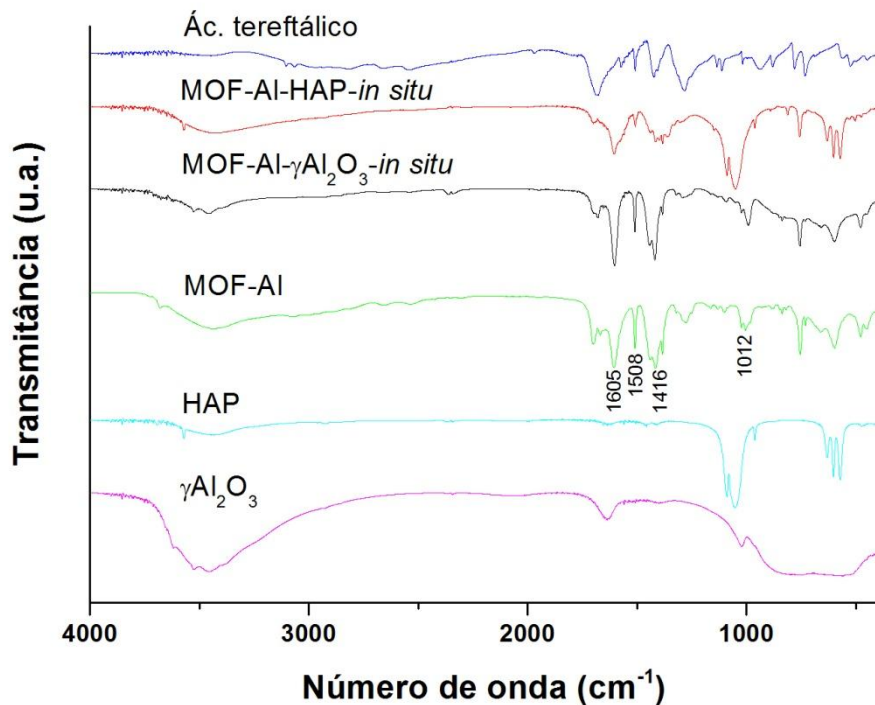


Figura 24: Espectro de absorção na região do infravermelho da MOF-Al-HPA(in), MOF-Al- γ - alumina(in) e MOF-Al.

Tabela 4 resume os principais números de onda que representa os grupos funcionais presentes nas redes metalorgânicas imobilizadas em sílica na Figura 22 e 23.

| Número de onda (cm^{-1}) | Grupo característico |
|-------------------------------------|--|
| 1585-1653 | Banda referente ao grupo C=O coordenada |
| 1508 | Banda relativa do grupo C=O não coordenada |
| 1413 | Vibrações das ligações C=C de aromático |
| 1084 | Banda relativa ao grupo Si-O-Si |
| 970 | Banda relativa ao grupo Si-OH |
| 789 | Vibração do grupo Si-O-C |
| 463 | Banda relativa ao grupo O-Si-O |

Tabela 4: Descrição com as principais bandas de absorção da Figura 22 e 23.

A Figura 22 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra MOF-Al/Zn-Si(O) e MOF-Zn-Si(O), MOF-Al/Zn-Si(*in*), a sílica foi obtida com TEOS, pode-se observar, a intensidade da banda relativa ao grupo Si-O-Si, observada na região de 1084 cm^{-1} .

Os modos vibracionais da sílica (Si-O-Si), (Si-OH) e (O-Si-O) foram identificados pelas bandas nas regiões de 1084 , 970 e 463 cm^{-1} , respectivamente, e indicam a formação da matriz inorgânica (DE OLIVEIRA et al, 2007; NASSAR et al, 2007). Foi identificada também a presença de vibrações do grupo Si-O-C situado em 789 cm^{-1} , indicando que os componentes orgânicos e inorgânicos nas partículas híbridas estão conectados por pontes de oxigênio.

De acordo com o espectro de infravermelho, a MOF-Al/Zn-Si(O), apresenta sinais mais fracos do que o material não suportado nas regiões de 1413 , 1653 , 1508 e 3481 cm^{-1} que representam às vibrações das ligações C=C de aromático, coordenada e não coordenada C=O e O-H, respectivamente, confirmando a estrutura da MOF-Al/Zn (VLASOVA et al, 2016). Já na MOF-Zn-Si(O) percebeu-se apenas um sinal fraco da banda fraca na região 1585 cm^{-1} que representa os grupos carboxilatos coordenado ao Zn e uma banda na faixa de 1400 cm^{-1} indica a presença de anéis aromáticos na estrutura.

A Tabela 5 destaca as bandas características com os principais grupos funcionais presentes nas amostras das Figuras 22 e 24.

| Número de onda (cm^{-1}) | Grupo característico |
|-------------------------------------|---|
| 3571 | Banda do estiramento OH da HPA |
| 1600-1508 | Bandas médias dos grupos C=O |
| 1400-1416 | Vibrações das ligações C=C de aromático |
| 1051-1089 | Estiramento assimétrico do grupo P-O |
| 962 | Estiramento simétrico do grupo P-O |
| 631 | Banda do estiramento OH da HPA |
| 572 | Estiramento do grupo O-P-O |

Tabela 5: Descrição com as principais bandas de absorção das Figuras 22 e 24.

As Figuras 23 e 24 apresenta os espectros na região do infravermelho das amostras MOF-Al-HPA(*in*) e MOF-Al/Zn-HPA(*in*), foi possível verificar que as amostras possuem grupos característicos de HPA. Observando o conjunto de bandas dos dois espectros percebe-se uma similaridade entre os mesmos. Bandas contendo o grupo fosfato PO_4^{3-} podem ser confirmados pelos modos de estiramento assimétrico do P-O numa faixa 1051-1089 cm^{-1} e pelo modo de estiramento simétrico 962 cm^{-1} , o estiramento do grupo O-P-O foi detectado em 572 cm^{-1} no modo de deformação angular assimétrica. A presença do grupo OH da hidroxiapatita, é observado por bandas características da vibração e do estiramento O-H nas faixas 3571 cm^{-1} e 631 cm^{-1} (SOUZA, 2013).

A presença de bandas médias nas regiões de 1600 – 1500 cm^{-1} que são bandas características de grupos carboxilatos coordenados pelos metais presente na rede metalorgânica formada, são correspondentes a estiramentos simétricos e assimétricos. Assim como na região de 1400 cm^{-1} representa o grupo funcional C=C de aromático proveniente do ligante ácido tereftálico, presente nas estruturas das MOFs.

A Tabela 6 destaca os principais números de onda presentes na Figura 24.

| Número de onda (cm^{-1}) | Grupo característico |
|-------------------------------------|--|
| 3450-3675 | Bandas do grupo OH de ácidos carboxílicos |
| 1605-1508 | Banda intensa do grupo C=O |
| 1416 | Banda referente às ligações C=C de aromático |
| 755 | Banda referente ao estiramento Al-O |
| 598 | Banda referente ao estiramento Al-O |
| 478 | Banda referente à deformação angular Al-O |

Tabela 6: Descrição das principais bandas de absorção da Figura 24.

Os espectros nas Figuras 23 e 24 apresentam bandas nas regiões 3450 – 3675 cm^{-1} , característica presente em quase todos os espectros contendo compostos orgânicos referentes a estiramento das ligações C-H que sobrepõe as bandas de O-H de ácidos carboxílicos existentes pela deformação axial provocada na transmitância por esse grupo, representa também moléculas de água absorvidas, pois as MOFs são muito sensíveis a umidade.

Na Figura 24, nota-se a presença de uma banda na região de 1416 cm^{-1} referente a ligações C=C de aromático, foi observada também uma banda intensa na região de 1605 cm^{-1} , indica a presença de anéis aromáticos na estrutura com uma possível sobreposição dos picos, características da coordenação de grupos carboxilatos pelo metal Al, pode-se supor que houve a sobreposição das bandas da MOF-Al sobre o suporte gama-alumina na região 478 cm^{-1} associadas à deformação angular da ligação Al-O, enquanto que as bandas entre 598 cm^{-1} e 755 cm^{-1} são características do estiramento Al-O. Essas atribuições indicam que o cátion Al^{3+} está hexacoordenado (AlO_6) pelos átomos de oxigênio, ou seja, localizado dentro de um octaedro supõe-se, que o objetivo de suportar a MOF na estrutura da gama-alumina foi atingindo.

5.2.2. Difração de raios X – DRX

Os dados de difração de raios X, (Figura 25) confirmam a formação de uma rede metalorgânica organizada (VLASOVA, SHALUNOV, MAKAROVA, KUDRIK, & MAKAROV, 2015). Os materiais apresentam picos fortes em baixos ângulos até 11°, característicos de MOFs sintetizadas por processo hidrotérmico (DAN-HARDI et al, 2009;. LIU et al, 2013;. YUE et al, 2013).

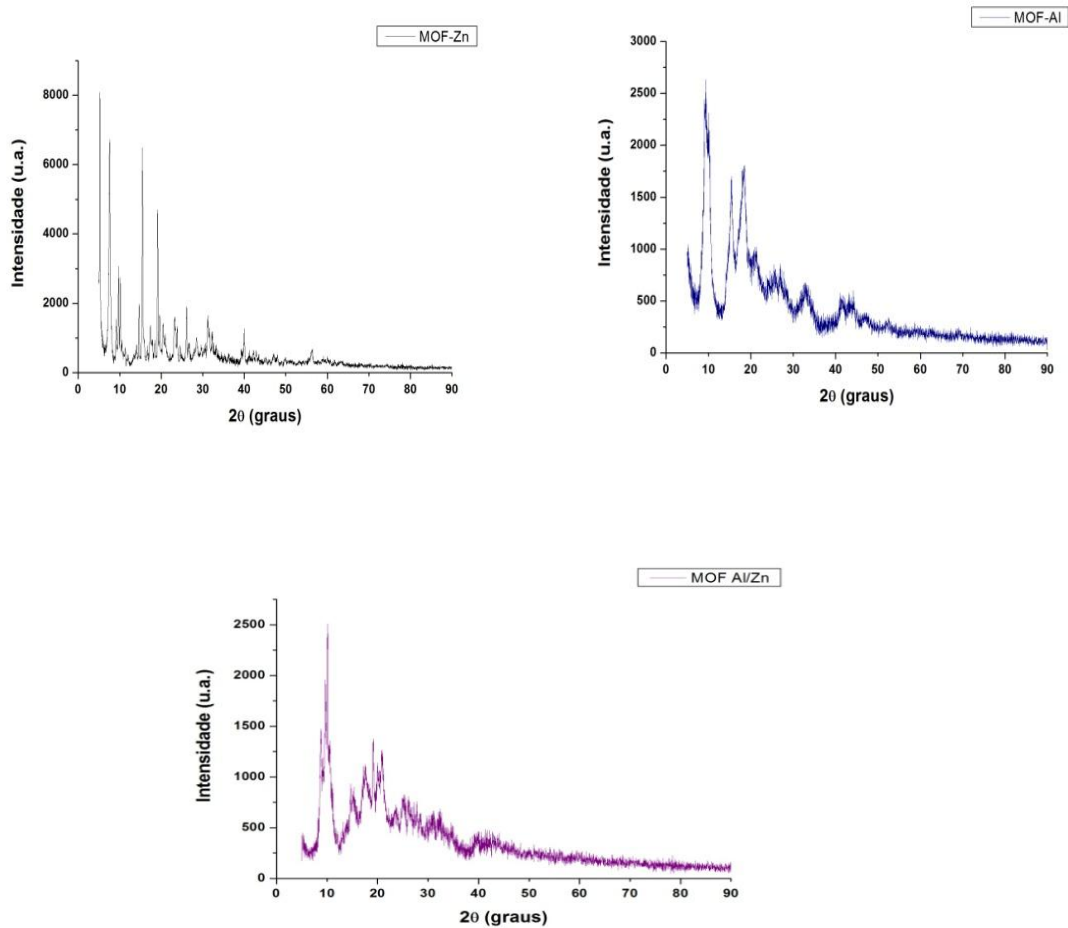
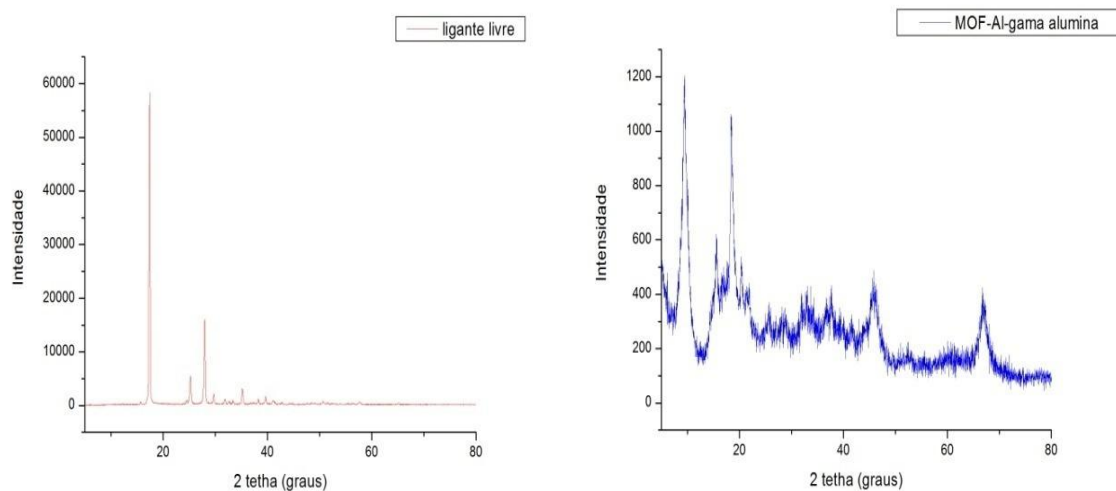


Figura 25: Padrão de raios X das amostras sem suporte catalítico MOF-Zn, MOF-Al, MOF-Al/Zn.



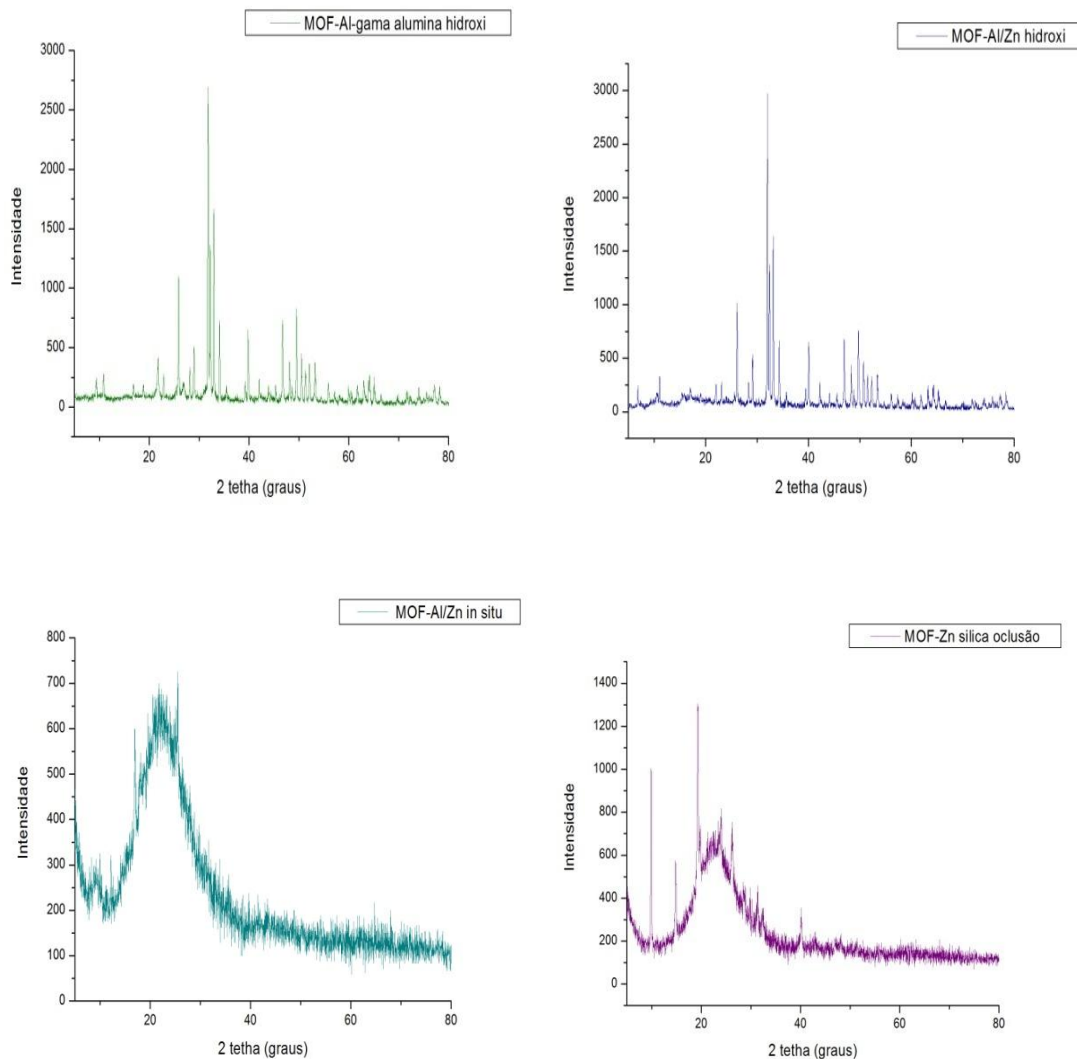


Figura 26: Padrão de raios X do ligante ácido tereftálico livre e das amostras suportadas como MOF-Al- γ -alumina(in), MOF-Al-HPA(in), MOF-Al/Zn-HPA(in), MOF-Al/Zn-Si(in) e MOF-Zn-Si(O).

Os padrões de raios X, na Figura 26 aponta a presença de reflexões características dos planos tanto da MOF-Al pura com picos próximo a 11° como para o espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suportando a MOF-Al. Comparando-se os dados do padrão de raios X com o padrão disponível no banco de dados JCDPS, foi confirmada a presença de picos não muito intensos, característicos da gama alumina na amostra de MOF-Al- γ -alumina(in). Os grupos de reflexão de padrão de raios X utilizados para identificar a presença da gama alumina na estrutura da amostra; um em $2\theta = 37,31$ e o outro grupo variando de $2\theta = 46,57$ a $2\theta = 67,36$.

Através de uma análise comparativa do padrão de raios X com o padrão disponível no banco de dados JCDPS (ficha 9-432) é possível confirmar a

presença de picos característicos da hidroxiapatita utilizada como suporte catalítico das amostras MOF-Al e MOF-Al/Zn. Dois grupos de reflexão de padrão de raios X podem ser usados para monitorar a presença da hidroxiapatita na estrutura das amostras citadas; um em $2\theta=26,0^\circ$ e o outro grupo está variando de $2\theta=31,8^\circ$ ao $2\theta=32,9$ e $39,8$.

Os materiais MOF-Al/Zn-Si(*in*) e MOF-Zn-Si(O) apresentam picos com ângulos entre 10° e 11° , que são característicos das MOFs sintetizadas pelo processo hidrotérmico, contendo moléculas de água nos seus poros (DANHARDI et al, 2009;. LIU et al, 2013;. YUE et al, 2013). Foi observado também, que os catalisadores apresentaram picos largos que variam de 15° a 35° , os quais são atribuídos a SiO₂ no estado amorfo. Isto indicou que o método de síntese utilizado favoreceu a uma dispersão da MOF-Al/Zn-Si(*in*) e da MOF-Zn-Si(O) na matriz da sílica amorfa baseado em estudos na literatura (ZHANG et al. 2011; ZHANG et al. 2010 e TYAGI et al. 2010).

5.2.3. Análise Termogravimétrica

As Figuras 27, 28, 29 e 30, exibem o comportamento das amostras para a análise termogravimétrica dos sólidos, MOF- Al/Zn- Si(O) a qual foi selecionada para esta análise, pois, apresentou melhor caráter heterogêneo frente a reação de esterificação e das MOFs não suportadas MOF-Al, MOF-Zn e MOF-Al/Zn, respectivamente.

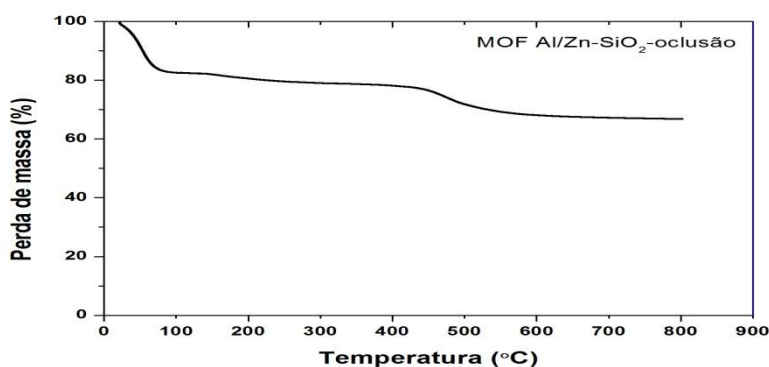


Figura 27: Análise termogravimétrica da amostra MOF- Al/Zn- Si(O).

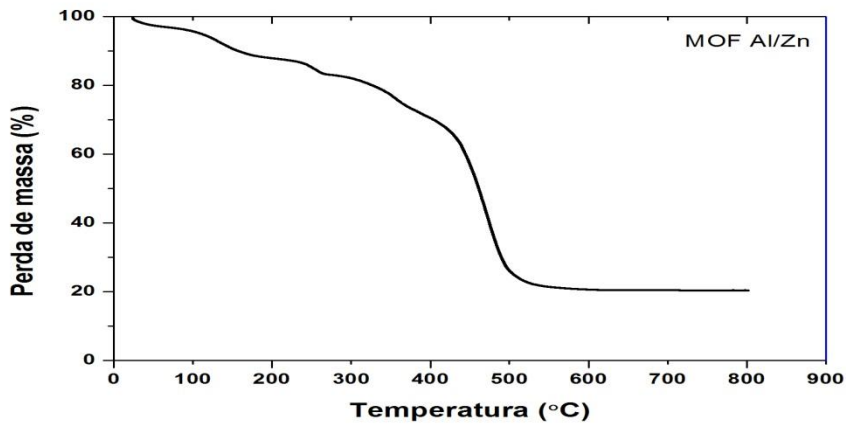


Figura 28: Análise termogravimétrica da amostra MOF-Al/Zn sem suporte.

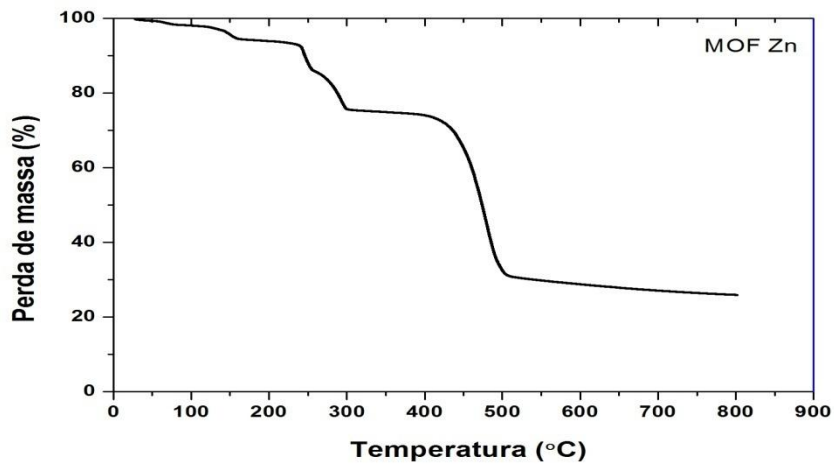


Figura 29: Análise termogravimétrica da amostra MOF-Zn sem suporte.

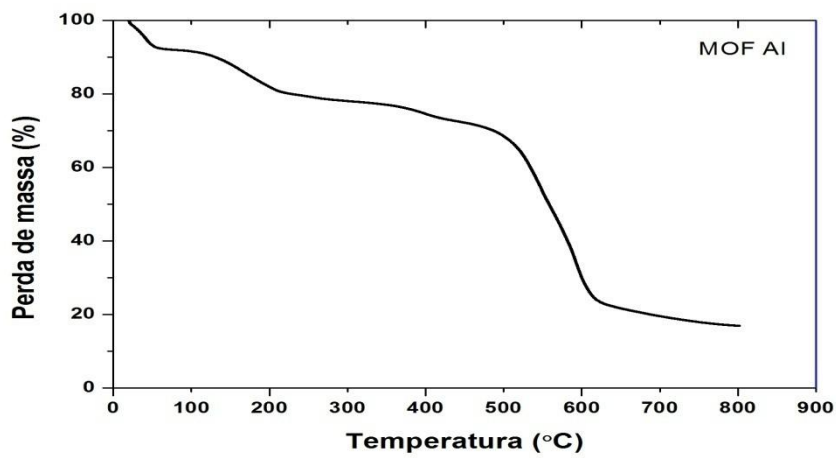


Figura 30: Análise termogravimétrica amostra MOF-Al sem suporte.

Todas as MOFs sintetizadas apresentaram alta estabilidade térmica, para aplicação em reações que requer temperaturas abaixo de 450°C. A degradação térmica da MOF-Al/Zn e MOF-Zn sem suporte começa a temperaturas próximas a 490 °C (Figura 28 e 29). Já a degradação térmica da MOF-Al começa em temperaturas acima de 520° C representada na Figura 30 (VLASOVA et al, 2015).

Foi observado que degradação térmica em todos os materiais não suportados ocorre em três etapas: a primeira etapa foi identificada a evaporação de moléculas de água coordenadas a estrutura ou do solvente dimetilformamida, que foram representadas nas temperaturas entre 100°C e 200°C, e a segunda etapa foi identificado à decomposição do ligante que ocorre entre 400°C e 600°C. Após essas etapas acima de 600°C, ocorre um processo caracterizado como desintegração do material (VLASOVA et al, 2015; ALAERTS et al, 2008).

Nota-se que a amostra MOF-Al/Zn-Si(O) na Figura 27, apresentou uma perda de massa com temperatura na faixa de 100°C e outra pequena perda de massa na temperatura 490°C correspondente a decomposição parcial do ligante em seguida a curva termogravimétrica se manteve estável até 800°C. É notória que esta MOF suportada em sílica adquiriu maior estabilidade quando comparada aos demais materiais não suportados e em especial a MOF-Al/Zn sem imobilizar, tendo em vista que o material imobilizado perdeu pouca massa cerca de 25%, desta forma, supõe-se que a sílica proporcionou ao material uma melhor estabilidade térmica.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Realizaram-se análises de MEV para conhecer a morfologia e a textura dos compostos, através da aquisição de imagens das suas superfícies. As imagens obtidas das MOF- Al, MOF-Zn, MOF-Al/Zn e MOF-Al/Zn-Si(O) estão apresentadas na Figuras 31. Com base nestes dados pode ser observada a MOF-Al (Figura 31- A1 e A2) partículas com tamanhos uniformes, com algumas superfícies lisas, com morfologia na forma octaédrica, essa tendência pode ser explicada pela presença do alumínio coordenado aos grupos carboxilatos. Já a MOF-Zn (Figura 31- B1 e B2) apresentou partículas com tamanhos variados porém, com formas regulares e organizadas, essas características foram

confirmada através da análise de DRX, que revelou que a MOF-Zn apresentou maior cristalinidade ao compará-la com a MOF-Al, também ficou nítido a formação de partículas com forma tipo um poliedro descrito por um tetraedro distorcido e com presença de camadas, observou-se também fissuras na morfologia do material, que podem estar relacionadas ao processo de purificação das amostras ou cristalização durante a síntese hidrotermal (JESUS, 2015; WANDERLEY et al, 2011).

A MOF-Al/Zn (Figura 31- C1 e C2) apresentou partículas com tamanhos variados, na forma octaédrica, confirmada através do resultado da análise de DRX, onde revela que a MOF-Al/Zn assume a mesma geometria da MOF-Al, pois esta rede metalorgânica é bimetalica e um dos metais além de poder atuar como sítio ativo, desenvolve também um papel estrutural o que ajuda a definir a geometria do material. Observou-se também nas partículas com formas regulares a presença de poros. Quanto a MOF-Al/Zn-Si(O) esta apresentou partículas com tamanhos uniformes, porém com formas irregulares pois a MOF estava ocluída na sílica, além disso, foi observado a presença de partículas com formato de agulhas na superfície do material o que confirma o estado amorfo (CAMPOS, 2014), foi possível também identificar neste sólido (Figura 31- D2) uma forma próxima a tetragonal.

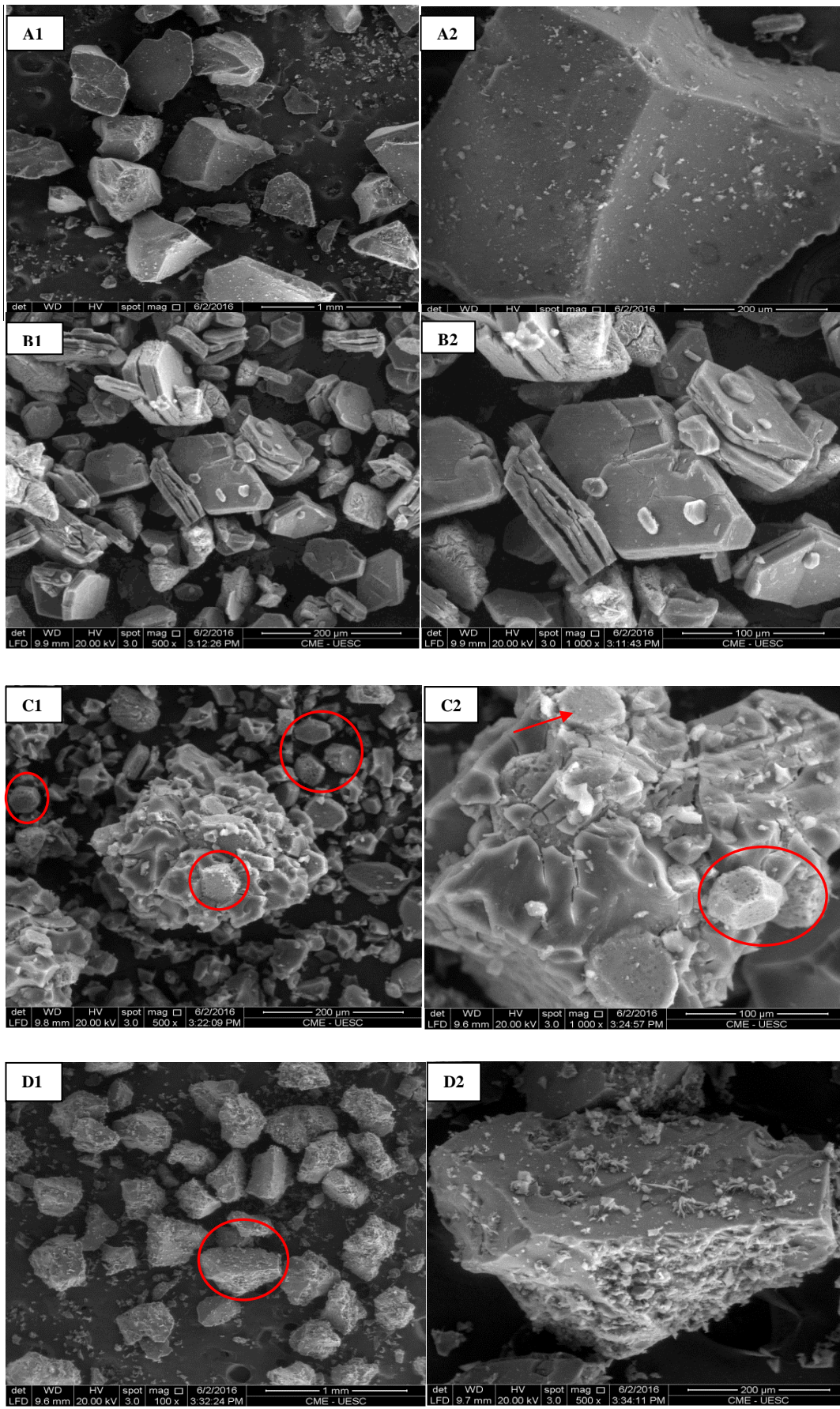


Figura 31: As imagens A1 e A2 são a MOF-Al, B1 e B2 são a MOF-Zn, C1 e C2 são a MOF-Al/Zn, D1 e D2 são a MOF-Al/Zn-Si(O).

5.2.5. Adsorção e dessorção

A técnica de adsorção é utilizada para comprovar a porosidade das MOFs. A determinação das isotermas de adsorção é a base para a caracterização superficial das MOFs. De acordo com IUPAC (1997), a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existente. A partir da avaliação das isotermas de adsorção–dessorção de N₂ a 77 K, observou-se que os sólidos apresentaram texturas diferentes. A Figura 32 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a tabela 7 resume os valores de área específica, diâmetro e volume médio de poro e volume total de poros obtidos a partir das isotermas.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, sendo assim as redes metalorgânicas obtidas MOF-Al e MOF-Al/Zn (Figura 32) apresentaram isoterma do tipo IV, quando o sólido apresenta mesoporos ocorre o fenômeno de condensação capilar que por sua vez provoca a histerese que é a diferença entre os valores de adsorção e dessorção. Enquanto que, a MOF-Zn e MOF-Al/Zn-Si(O) apresentaram isoterma do tipo II ocorrem em sólidos pouco porosos correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, uma vez que, a quantidade adsorvida tende para o infinito quando P/P₀ tende a 1. Nesta isoterma a interação isotérmica do adsorbato-adsorvente é baixa, ou seja, as moléculas do adsorbato (N₂) apresentam maior interação entre si do que com o sólido (MOF) (SCHMAL, 2011; TEIXEIRA et al, 2001; JESUS, 2015).

Como o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção, logo o principal parâmetro dimensional de classificação dos poros dos materiais é em função do seu diâmetro (nm) (TEIXEIRA et al, 2001). Segundo a IUPAC (1997) resume a classificação dos materiais em: microporo com diâmetro $\phi < 2$, mesoporo $2 < \phi < 50$, macroporo $\phi > 50$.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores das propriedades texturais das MOFs. Analisando os valores de área superficial, volume e diâmetro de poros, observa-se que os materiais se classificam como mesoporosos, que de acordo com a classificação da IUPAC, possuem diâmetro de poros maior que 2 nm (TEIXEIRA et al, 2001). É importante salientar que a área superficial e o tamanho de poros do material depende da valência do cátion, esta afirmação

pode ser comprovada pela menor dimensão de poro apresentada pela MOF-Zn e dimensão máxima de poro é vista na MOF-AI (VLASOVA, 2016).

| Material | Área específica BET(m ² /g) | Diâmetro médio de poro BJH (nm) | Volume de microporo t-plot (cm ³ /g) | Volume total de poros (cm ³ /g) |
|-----------------|--|---------------------------------|---|--|
| MOF-AI | 686,2 | 11,8 | 0,17 | 0,95 |
| MOF-Zn | 52,3 | 5,9 | 0,00 | ----- |
| MOF-AI/Zn | 267,8 | 8,2 | 0,02 | ----- |
| MOF-AI/Zn-Si(O) | 346,5 | 2,4 | 0,00 | ----- |

Tabela 7: Área específica, diâmetro e volume médio e volume total de poros das MOFs puras e MOF-AI/Zn imobilizada em sílica por oclusão.

Apesar dos baixos valores observados de volume de poros, os materiais possuem características texturais favoráveis para diversas aplicações, dentre elas como catalisador em reação de esterificação do ácido oléico, sendo comparáveis com outros MOFs relatados na literatura (Tabela 1).

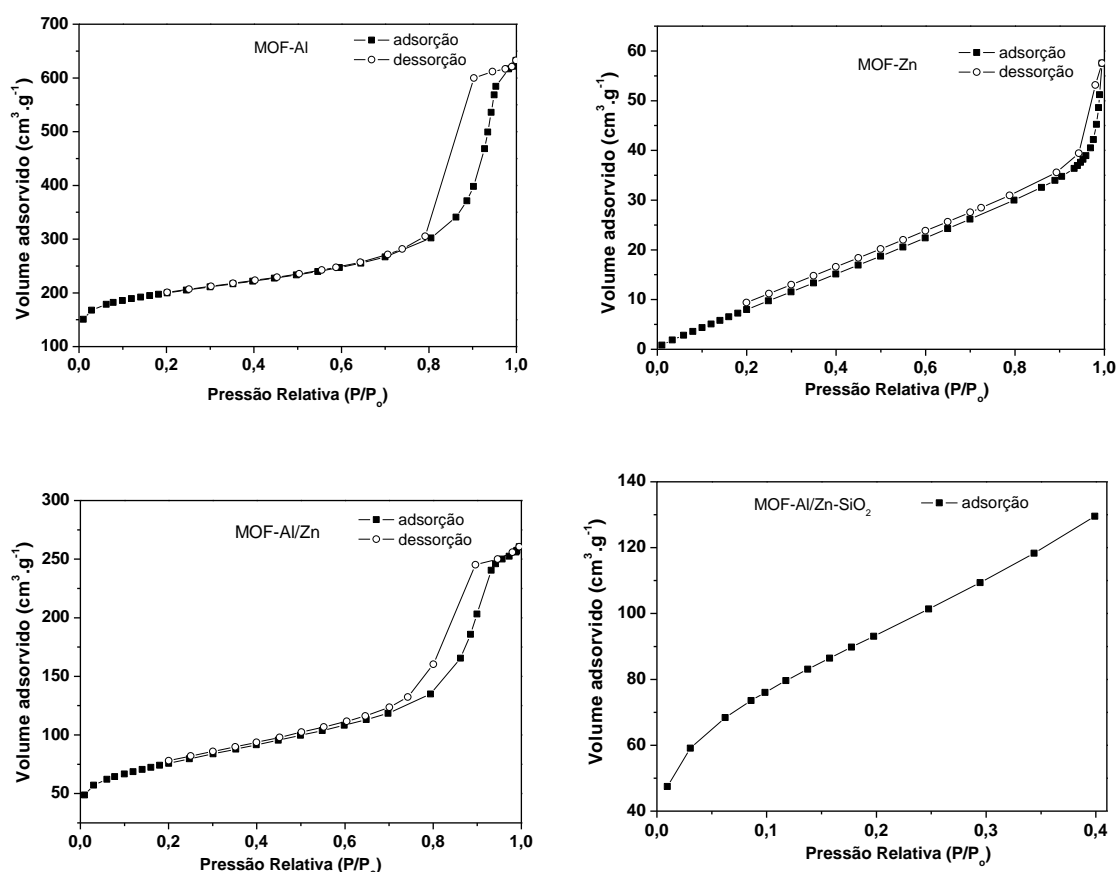


Figura 32: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores MOF-AI, MOF-Zn, MOF-AI/Zn e MOF-AI/Zn-Si(O).

5.3. Avaliação catalítica dos materiais

Os materiais sintetizados foram submetidos à avaliação catalítica por esterificação do ácido oléico. Neste trabalho, o ácido oléico foi utilizado como molécula modelo na avaliação catalítica e os catalisadores se mostraram ativos para esta reação.

Os centros metálicos das redes metalorgânicas atuam como sítios ácidos de Lewis que favorece o emprego destes em reações de esterificação (Figura 33), onde as moléculas de ácido graxo são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, por conta disto ocorre um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, em sequência o par de elétrons da hidroxila do álcool sofre um ataque nucleofílico e então é formado o intermediário tetraédrico, este elimina uma molécula de água e o monoéster produzido em seguida é dessorvido da superfície do catalisador, para que o mesmo fique livre para atuar em outros ciclos catalíticos (CORDEIRO; RAMOS et al, 2011).

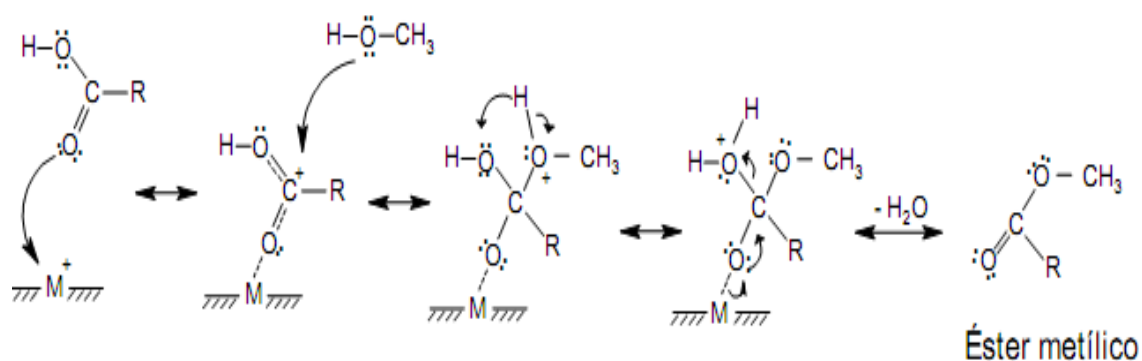


Figura 33: Mecanismo reacional de esterificação a partir de catalisadores com sítios ácidos de Lewis (CORDEIRO et al, 2011).

As Tabelas 8 e 9 mostram os dados obtidos da atividade catalítica e testes de lixiviação desses materiais afim de estudar a estabilidade, bem como avaliar se as espécies ativas migraram para o meio reacional promovendo catálise homogênea.

| Catalisador | Conversão em ésteres (%) |
|--|--------------------------|
| MOF-Al | 43,7 ± 1,1 |
| MOF-Zn | 29,4 ± 1,3 |
| MOF-Al/Zn | 48,4 ± 1,6 |
| MOF-Al- γ -alumina(<i>in</i>) | 29,3 ± 2,1 |
| MOF-Zn-Si(O) | 30,9 ± 1,8 |
| MOF- Al- HPA(<i>in</i>) | 25,8 ± 1,3 |
| MOF-Al/Zn- HPA(<i>in</i>) | 31,3 ± 2,2 |
| MOF-Al/Zn-Si(O) | 39,0 ± 1,3 |
| MOF-Al/Zn-Si(<i>in</i>) | 33,4 ± 1,2 |

Tabela 8: Valores de conversão em ésteres metílicos, referentes à Esterificação do ácido oléico, para os catalisadores puros e imobilizados. Condições reacionais: Razão metanol:ácido oléico (6:1), 5% de catalisador, 150 °C, 3h. Branco dos suportes: γ - alumina= 8,4% ± 0,5%; HPA: 9,3% ± 1,1%; Si= 8,9% ± 1,4.

As MOFs de Al, Zn e Al/Zn puras se apresentaram ativas frente à reação de esterificação, porém esses materiais solubilizaram no meio reacional, como mostra o teste de lixiviação na tabela 9.

| Catalisador | MOF-Al | MOF-Zn | MOF-Al/Zn |
|----------------------------------|------------|------------|------------|
| Conversão 1 h com catalisador | 16,3 ± 1,2 | 19,6 ± 1,0 | 32,8 ± 1,4 |
| Conversão 2 h sem catalisador | 22,5 ± 1,7 | 26,7 ± 1,3 | 43,1 ± 0,8 |
| Conversão 3 h sem catalisador | 41,8 ± 1,1 | 30,3 ± 1,6 | 46,2 ± 1,9 |

| Catalisador | MOF-Al- γ - alumina(<i>in</i>) | MOF-Zn- Si(O) | MOF- Al- HPA(<i>in</i>) | MOF-Al/Zn- HPA(<i>in</i>) | MOF- Al/Zn- Si(O) | MOF- Al/Zn- Si(<i>in</i>) |
|-------------------------------------|--|------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Conversão 1 h com catalisador | 11,8 ± 1,7 | 13,3 ± 1,5 | 13,9 ± 1,2 | 7,8 ± 2,4 | 31,7 ± 2,1 | 18,5 ± 1,1 |
| Conversão 2 h sem catalisador | 20,5 ± 1,9 | 24,8 ± 2,1 | 25,9 ± 0,9 | 28,2 ± 1,7 | 33,2 ± 1,3 | 27,2 ± 1,4 |
| Conversão 3 h sem catalisador | 19,0 ± 2,2 | 26,8 ± 1,9 | 25,7 ± 1,4 | 28,8 ± 1,1 | 32,8 ± 1,6 | 24,5 ± 2,9 |

Tabela 9: Teste de lixiviação das MOFs puras e imobilizadas com retirada do catalisador após 1 h de reação. Condições reacionais: Razão metanol:ácido oléico (6:1), 5% de catalisador, 150 °C, 3h.

Ao suportar a MOF-Al sobre gama-alumina comercial *in situ* foi observado que a mesma permaneceu ativa na reação com valor de conversão próximo ao da sua conversão sem suporte, porém, o material lixiviou frente a reação de esterificação, além disso o catalisador apresentou uma característica de um pó muito fino e por esse motivo foi difícil o processo de filtração sendo necessário centrifugá-lo e ainda assim foi visível que um pó pulverizado permaneceu

suspensão na reação, este fato pode justificar os erros apresentados na avaliação da lixiviação.

Ao imobilizar redes metalorgânicas em suportes catalíticos é possível que tenha ocorrido uma queda da atividade catalítica das mesmas, devido à redução da superfície de contato do sítio ativo com o substrato, com o intuito de minimizar essa perda da atividade dos catalisadores foram realizados testes catalíticos com razões metanol: ácido oléico de 10:1, 15:1 e 20:1, pois o metanol é um agente esterificante e o seu excesso favorece a formação dos produtos. Desta forma, é comum na catálise heterogênea se utilizar razões 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 20:1 de metanol/ácido oléico, pois normalmente a catálise heterogênea é mais lenta e para que a reação ocorra mais rapidamente são utilizadas altas temperaturas e excesso de metanol, para que a reação ocorra no sentido da formação dos produtos, os ésteres metílicos. Porém, o uso das MOFs como catalisador aliado ao aumento das razões metanol: ácido não influenciou no aumento da conversão em ésteres metílicos, a partir disso estabeleceu-se a proporção metanol: ácido de 6:1 na reação de esterificação do ácido oléico para avaliação catalítica de todos catalisadores desenvolvidos neste trabalho.

Observou-se também que os catalisadores submetidos a uma temperatura de reação de 120°C apresentaram baixa conversão do ácido oléico em ésteres metílicos. Uma solução para este problema foi o aumento da temperatura para 150°C, já que uma maior temperatura provoca um aumento na energia cinética média das moléculas dos reagentes, catalisadores e dos produtos. O aumento da temperatura acarreta uma maior vibração média das moléculas, aumentando assim, a probabilidade de colisões das mesmas. Devido ao aumento de colisões, uma maior quantidade de moléculas irão se chocar, conseqüentemente, aumenta-se a probabilidade destas moléculas atingirem a energia semelhante à energia de ativação, favorecendo a produção de uma maior quantidade de produtos em menor tempo (CARDOSO; NEVES; SILVA, 2008).

A MOF-Zn-Si(O) apresentou uma conversão de 30,9 %, porém no teste de lixiviação após 1 hora de reação sem o catalisador observou-se na segunda alíquota um aumento na conversão demonstrando que a ligação da MOF-Zn

com a sílica porosa não foi efetiva, no processo de filtração observou-se que algumas partículas passaram pelo papel, sendo necessária uma etapa de centrifugação e ainda assim foi detectado que as pequenas partículas permaneceram suspensas no meio reacional, o que confirmou o motivo de não cessar a conversão após a retirada do catalisador, conclui-se a possibilidade da formação de ligações fracas entre o suporte e o catalisador, o que contribuiu para que a reação continuasse ocorrendo mesmo com o processo de filtração e centrifugação para a retirada do mesmo.

Como observado na Tabela 9, o material MOF-Al- γ -alumina(*in*) se mostrou pouco estável frente a reação de lixiviação, o que é evidenciado com a retirada do catalisador após 1 hora de reação, a conversão de 11,8% aumenta para 20,5%. Esses resultados mostram que as ligações existentes entre o suporte, nesse caso a γ - alumina e a MOF-Al não se mostraram muito efetivas de maneira que as espécies ativas responsáveis pela atividade catalítica do material sintetizado migraram para o meio reacional favorecendo a catálise homogênea, além disso na etapa de filtração, foi observado que o sólido não era retido pelo papel, sendo necessário uma etapa de centrifugação e ainda assim percebeu-se partículas suspensas no tubo.

Na tentativa de imobilizar a MOF-Al e a MOF-Al/Zn foi utilizado também como suporte catalítico a hidroxiapatita que apresentou conversões de 25,9% e 28,2% respectivamente. Ambos os materiais apresentaram comportamento semelhantes frente a reação de lixiviação, onde na segunda alíquota após a retirada do catalisador a reação aumentou a conversão e na terceira alíquota não houve aumento da conversão, pode-se supor que uma mínima quantidade de catalisador permaneceu no meio reacional, devido a possibilidade de ter sido fixado na superfície do suporte por ligações fracas, essa suposição pode explicar o motivo do aumento da conversão mesmo após a retirada do catalisador. Outra observação é que houve dificuldade na separação da reação, sendo necessária uma filtração, onde nesta etapa parte do sólido não foi retido na filtração, sendo preciso centrifugar, além de apresentar uma consistência viscosa de difícil separação.

Já a MOF-Al/Zn-Si(O) e MOF-Al/Zn-Si(*in*) apresentaram comportamentos diferentes frente a reação de lixiviação, como observado os valores de conversão após a retirada do catalisador MOF-Al/Zn-Si(*in*) apresentaram aumento demonstrando que a ligação entre a sílica e a MOF *in situ* não foi efetiva, porém a MOF-Al/Zn-Si(O) se mostrou estável ao teste de lixiviação, demonstrando que a MOF imobilizada no interior da sílica apresentou ligações mais fortes do que na sílica *in situ* onde supõe-se que suas ligações foram apenas na superfície. A Figura 34 apresenta: a) comparativo das amostras de MOF-Al/Zn pura e MOF-Al/Zn-Si(O), nota-se que a MOF pura solubilizou no meio reacional e a MOF suportada apresentou um caráter heterogêneo pois a reação estava mais límpida, o que comprova a sua facilidade na separação do meio reacional, b) o catalisador retido no papel após a filtração e c) a reação após filtração com uma mistura livre de partículas.

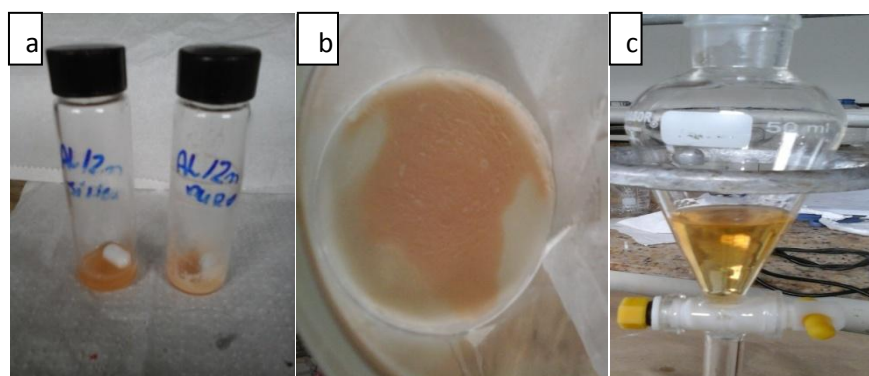


Figura 34: a) comparativo das amostras de MOF-Al/Zn pura e MOF-Al/Zn-Si(O), b) o catalisador retido no papel após a filtração e c) mistura reacional após filtração.

Percebendo-se que a MOF-Al/Zn-Si(O) ficou retida no papel na etapa de filtração do teste de lixiviação, foi realizado o teste de reutilização para estudar a sua capacidade de reuso em outros ciclos catalíticos. Após a sua reutilização, o catalisador se mostrou ativo nos quatro ciclos, a (Figura 35) revela que não houve perda atividade do catalisador reutilizado em cada ciclo. Foi possível analisar o comportamento da MOF-Al/Zn-Si(O) antes e após a reutilização através da análise de DRX e IV nas figuras 36 e 37, respectivamente.

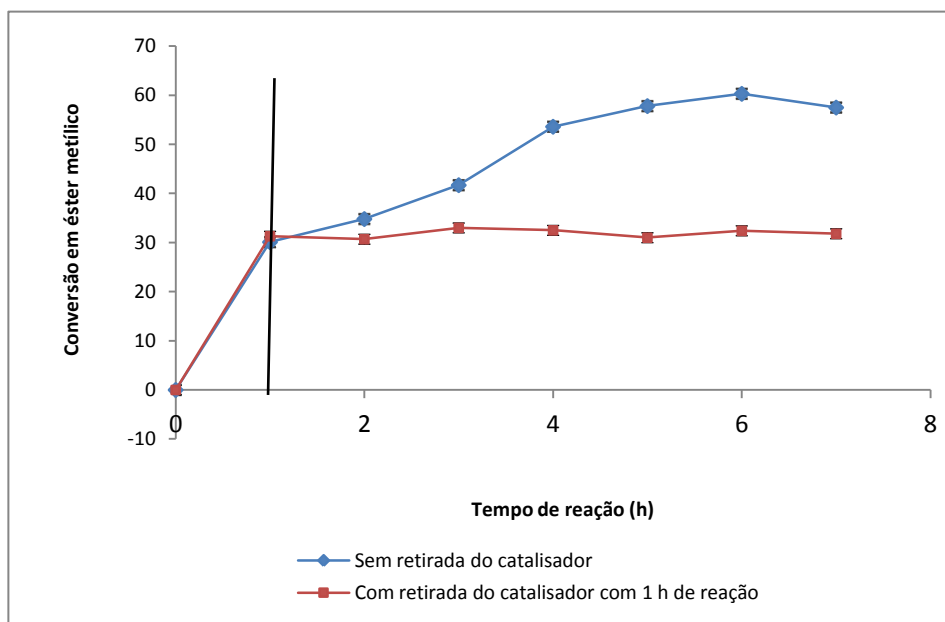
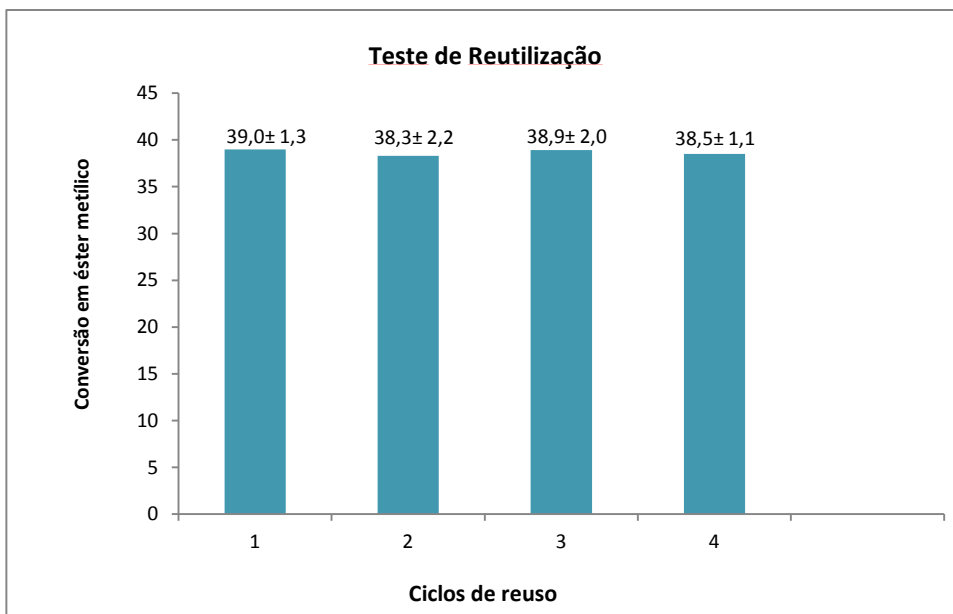


Figura 35: Teste de reutilização e teste de lixiviação da MOF-Al/Zn-Si(O) com retirada do catalisador após 1 h de reação. Condições reacionais: Razão metanol:ácido oléico (6:1), 5% de catalisador, 150 °C, 3h.

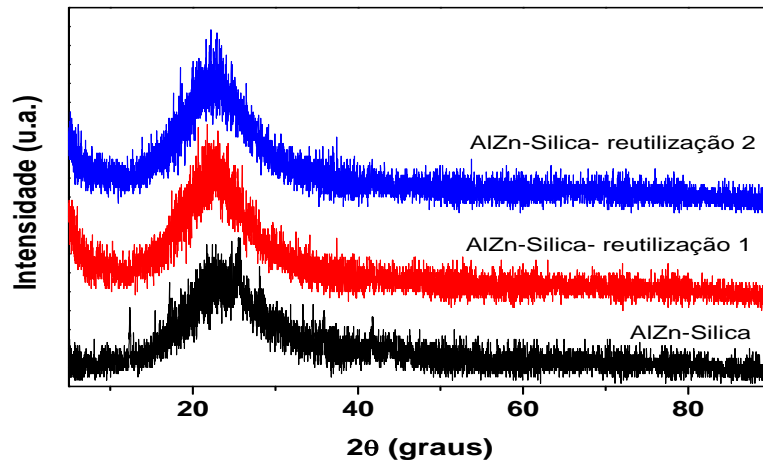


Figura 36: Padrão de raios-X das amostras MOF-Al/Zn-Si(O) antes e após o teste de reutilização.

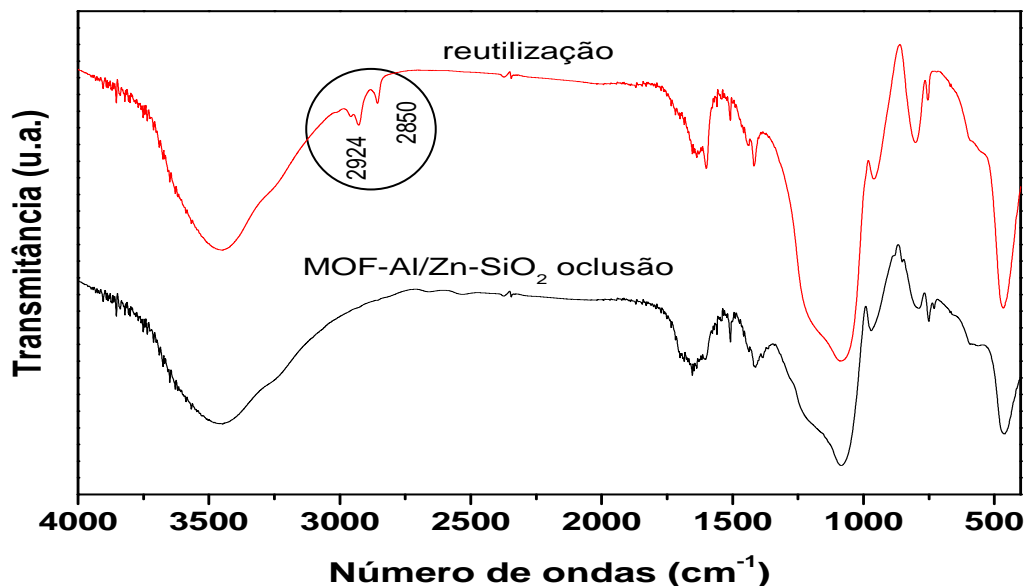


Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras MOF-Al/Zn-Si(O) e das amostras MOF-Al/Zn-Si(O) reutilizadas.

Ao analisar os padrões de raios X observa-se que a MOF-Al/Zn-Si(O) mostrou apenas picos largos que variam de 15° a 35°, os quais são atribuídos a SiO₂ no estado amorfo. Isto indicou que o método de síntese utilizado favoreceu a uma alta dispersão da MOF-Al/Zn na matriz da sílica amorfa baseado em estudos na literatura (ZHANG et al, 2011; ZHANG et al, 2010 e TYAGI et al, 2010), isso sugere que a rede metalorgânica foi suportada de maneira uniforme na matriz, foi observado também, que praticamente não houve modificação da

estrutura das amostras antes e após a reutilização, apenas um leve estreitamento nos picos da MOF-Al/Zn-Si(O) reutilizada quando comparado com a mesma antes da reação.

Para confirmar a preservação dos grupos funcionais na estrutura da MOF-Al/Zn-Si(O) após ser reutilizada quatro vezes foi realizada também análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi observado na (Figura 36) o posicionamento dos modos vibracionais da sílica permaneceram nas regiões de 1084, 969 e 459 cm^{-1} que representam os grupos (Si-O-Si), (Si-OH) e (O-Si-O), respectivamente. Apresentou um leve estreitamento nas bandas e conseqüentemente uma pequena variação nos comprimentos de onda de 1413 para 1418, 1653 para 1636 e 3.447 cm^{-1} que representam às vibrações do C=C, coordenada e não coordenada C=O e O-H, respectivamente, confirmando a estrutura da MOF-Al/Zn (VLASOVA et al, 2016). Porém foi observado também nos espectros do catalisador reutilizado, o aparecimento de duas bandas fracas nas regiões de 2856 e 2928 que podem caracterizar a presença de componentes do meio reacional como ácido oléico ou ésteres metílicos.

Tendo em vista que, a MOF-Al/Zn imobilizada em sílica por oclusão apresentou estabilidade frente ao teste de lixiviação e capacidade de reuso, no entanto todos os outros materiais se apresentaram instáveis frente ao teste de lixiviação, pode-se inferir que a proporção catalisador/suporte não tenha sido ideal para acomodar toda a rede metalorgânica no suporte catalítico, tendo vista que foi utilizado 20% de massa do catalisador no suporte, é provável que se utilizar uma menor proporção de catalisador no suporte, possa garantir que o material seja completamente imobilizado e seu comportamento frente a reação de lixiviação venha ser estável.

6. CONCLUSÕES

Foram obtidas MOFs contendo os metais Al, Zn e Al/Zn, pelo método hidrotérmico, as caracterizações físico-química mostraram que o método de síntese foi eficiente e se mostrou reprodutível, para sintetizar as redes metalorgânicas.

Dentre os materiais sem suporte, a MOF-Al/Zn apresentou melhor conversão em ésteres metílicos, porém se mostrou instável frente a reação de lixiviação, portanto as MOFs foram imobilizadas em três suportes diferentes, com o intuito de conferir as mesmas um caráter heterogêneo, com estabilidade térmica e química.

Quanto a avaliação catalítica das MOFs suportadas, a imobilização da MOF-Al/Zn-Si(O) em sílica por oclusão apresentou melhor conversão para a reação de esterificação com conversão de $39,0 \pm 1,3\%$ em ésteres metílicos.

A MOF-Al/Zn-Si(O) também apresentou estabilidade frente ao teste de lixiviação o que atualmente tem sido um dos grandes problemas de catalisadores heterogêneos e que tem sido cada vez mais evidenciado pela academia, além disso, esta MOF mostrou possibilidade de reutilização durante 4 ciclos.

Foi possível também obter confirmação da estabilidade desse material antes e após o teste de reutilização através análises de DRX e IV, observou-se um leve estreitamento das suas bandas e conseqüentemente deslocamento nos números de onda, porém, pode-se supor que não houve modificação da estrutura após o seu reuso, pois os deslocamentos foram mínimos, sendo mantidos os seus principais grupos funcionais, assim pode-se inferir que a MOF-Al/Zn, após ter sido imobilizada em sílica por oclusão apresentou melhor estabilidade química.

A análise de TGA demonstrou que as MOFs degradam em temperaturas próximas a 490°C , pode-se inferir que as mesmas possuem estabilidade térmica para aplicação em reações de esterificação, onde neste trabalho a temperatura utilizada foi de 150°C . Dentre todos os materiais sintetizados a MOF-Al/Zn-Si(O) apresentou uma maior estabilidade térmica após oclusão com relação aos demais catalisadores.

Desta forma, a MOF-Al/Zn-Si(O) apresenta características promissoras para aplicação como catalisador heterogêneo para produção do biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

AGUIRRE-DIAZ, L. M.; IGLESIAS, M.; SNEJKO, N.; GUTIERREZ-PUEBLA, E.; MONGE, M. A. Indium metal-organic frameworks as catalysts in solvent-free cyanosilylation reaction. **Crystengcomm**, v. 15, n. 45, p. 9562-9571, 2013.

AHMAD, S.; ISAB, A.A.; ALI, S.; AL-ARFAJ, A.R. Perspectives in bioinorganic chemistry of some metal based therapeutic agents. **Polyhedron**, v.25, 1633-1645, 2006.

AKHTAR, F. et al. Structuring Adsorbents and Catalysts by processing of Porous Powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 34, 1643-1666, 2014 .

ALAEERTS, L.; MAES, M.; JACOBS, P. A.; DENAYER, J. F. M.; DE VOS, D. E. Activation of the metal-organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 10, 2979, 2008.

ASSINK, R. A., AND KAY, B. D., J. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. **Non-Cryst. Solids**. v.99, p.359, 1988.

BABARAO, R.; JIANG, J. W. Unraveling the Energetics and Dynamics of Ibuprofen in Mesoporous Metal-Organic Frameworks. **Journal of Physical Chemistry**. v. 113, n. 42, p. 18287-18291, 2009.

BENNETT, J.A.; CREAMER, N.J.; DEPLANCHE, K.; MACASKIE, L.E.; SHANNON, I.J.; WOOD, J. Palladium supported on bacterial biomass as a novel heterogeneous catalyst: A comparison of Pd/Al₂O₃ and bio-Pd in the hydrogenation of 2-pentyne. **Chemical Engineering Science**, v.65, p. 282-290, 2010.

BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos À base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**. v.32, n.07, 1926-1933, 2009.

BHORODWAJ, S. K.; DUTTA, D. K. Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 347–352, 2011.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 2839– 2849, 2012.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, INC, 1990.

BRUM, S. S.; SANTOS, V. S.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M.C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**. V.34, 1511, 2011.

CALLEJA, G.; SANZ, R.; ORCAJO, G.; BRIONES, D.; LEO, P.; MARTÍNEZ, F. Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in Friedel–Crafts acylation of anisole. **Catalysis Today**. V.227, 130–137, 2014.

CAMPOS, V. O. **Síntese e caracterização de redes metalorgânicas baseadas em zinco e ácidos carboxílicos**. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. **Energies** v. 1, p. 79-92, 2008.

CAVKA, J. H., JAKOBSEN, S., OLSBYE, U., GUILLOU, N., LAMBERTI, C., BORGIDA, S., LILLERUD, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal-Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**. v.130, 13850-13851, 2008.

CHO, H.J.; KIM, S.H.; HONG, S.W.; YEO, Y. A single step non- catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. **Fuel**. V.93, 373, 2012.

CHOUHAN, A.P. S.; SARMA, A.K. Modern heterogeneous catalyst for biodiesel production: a comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* v.15, 4378, 2011.

CHUGHTAI, A.H., AHMAD N., YOUNUS, H. A., LAYPKOVIC, A.; VERPOORT, F. Metal-organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. **Chem.Soc.Rev.** 44, 6804-6849, 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Ed. Da USP, 1981.

CIRUJANO, F.G.; CORMA, A.; LLABRÉS I XAMENA, F.X. Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. **Chemical Engineering Science**. v.124, 52-60, 2015.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**. v.34, 477, 2011.

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. v.110: 4606-4655, 2010.

CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 129, 39-47, 2013.

CRUZ, R. S. **Óxidos mistos e microporosos preparados pelo método sol-gel como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida**. Tese, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

CZAJA, A.U.; TRUKHAN, N.; MULLER, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, 38, 1284, 2009.

DAN-HARDI, M., SERRE, C., FROT, T., ROZES, L., MAURIN, G., SANCHEZ, C., et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. **Journal of the American Chemical Society**, 131(31), 10857-10859, 2009.

DE LIMA, G. F.; MAVRANDONAKIS, A.; DE ABREU, H. A.; DUARTE, H. A.; HEINE, T. Mechanism of Alcohol-Water Separation in Metal-Organic Frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**. v.117, n. 8, 4124-4130, 2013.

DE OLIVEIRA, E.; NERI, C. R.; SERRA, O. A.; PRADO, A. G. S. Antenna Effect in Highly Luminescent Eu³⁺ Anchored in Hexagonal Mesoporous Silica. **Chem. Mater.** 19, 5437, 2007.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**. v.41, 5262, 2012.

DIKIO, E. D., & FARAH, A. M. Synthesis, characterization and comparative study of copper and zinc metal organic frameworks. **Chemical Science Transactions**. 2(4), 1386–1394, 2013.

DONATE, P.M. Síntese ambientalmente correta a partir da biomassa. **Orbital:The Electronic Journal of Chemistry**. v. 6, nº 2, 2014.

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**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Biorrefinarias: Cenários e perspectivas**. Editor Silvio Vaz Jr. Brasília, DF, 2011.

EVANS, J. D.; SUMBY, C. J.; DOONAN, C. J. Post-synthetic metalation of metal-organic frameworks. Royal Society of Chemistry. **Chem. Soc. Rev.** v.43, 5933-5951, 2014

FARRUSSENG, D.; AGUADO, S.; PINEL, C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.** 48, 7502, 2009.

FAZAL, M. A., HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable Sustainable Energy Rev.** v. 15, p. 1314–1324, 2011.

FEREY, G., & SERRE, C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: Facts, analyses, rules and consequences. **Chemical Society Reviews**. 38(5), 1380–1399, 2009.

FERNÁNDEZ, M. T. G. **Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales**. Tese. Universitat Politècnica de València, 2012.

FIGUEIREDO, J.L. E RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1989.

FUJITA, M.; KWON, Y. J.; WASHIZU, S.; OGURA, K. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. **Journal of the American Chemical Society**. v.116, 1151, 1994.

GASCON, J.; CORMA, A.; KAPTEIJN, F.; XAMENA, F. Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? **Acc Catalysis**. v. 4, n. 2, 361-378, 2014.

GOESTEN, M. G.; JUAN-ALCAÑIZ, .; RAMOS-FERNANDEZ, E. V.; GUPTA, K. B. S. S.; STAVITSKI, E.; VAN BEKKUN, H.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Sulfation of metal-organic frameworks: opportunities for acid catalysis and proton conductivity. **J. Catal.** 281, 177, 2011.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of The Elements**, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.

HAN, Y.; LI, J.R.; XIE, Y.; GUO, G. Substitution Reactions in metal-organic Frameworks and meta-organic polyhedra. **Chemical Society Review**. v. 43, 5952-5981, 2014.

HENCH, L. L., AND WILSON, M. J .R. Processing of gel-silica monoliths for optics: Drying behavior of small pore gels. **Journal of Non-Cryst. Solids**. 121, p.234, 1990.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S.H.O. Processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**. v. 18, p. 171-180, 1994.

HONG, D.Y.; HWANG, Y.K.; SERRE, C.; FERREY, G.; CHANG, J.S. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. **Advanced Functional Materials**. v. 19, n. 10, p. 1537-1552, 2009.

HU, Z. Q.; CHEN, Y. F.; JIANG, J. W. Liquid Chromatographic Separation in Metal-Organic Framework MIL-101: A Molecular Simulation Study. **Langmuir**. v.29, n.5, 1650-1656, 2013.

HUANG,Z.;CUI,F.;XUE,J.;ZUO,J.;CHEN,J.;XIA,C. Cu/SiO₂ catalysts prepared by homogeneous and heterogeneous deposition–precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Catalysis Today**. v.183, p. 42–51, 2012.

ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. **Fuel Processing Technology**. v. 92, 452–455, 2011.

JANAUN, J., ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable Sustainable Energy Rev**. v. 14, 1312–20, 2010.

JESUS, R.A. DE. **Síntese e caracterização de materiais metal-orgânicos: uma alternativa como sorventes na determinação de pesticidas em alimentos**. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, 2015.

JIANG,H.L.;XU,Q. Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications. **Chemical Communications**. v. 47, 3351, 2011.

KESKIN, S. E KIZILEL, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. **Ind. Eng. Chem. Res**. v. 44, n.10, 957–968, 2010.

KICKELBICK, G. **Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications**. Ed. G. Kickelbick. pp. 1-48. Weinheim, German. Wiley-VCH, 2007.

KIM, M.; DIMAGGIO, C.; YAN, S.; WANG, H.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K.Y. Performance of heterogeneous ZrO₂ supported metal oxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal. **Bioresource Technology**. v.102, 2380–2386, 2011.

KONDO, M.; YOSHITOMI, T.; MATSUZAKA, H.; KITAGAWA, S.; SEKI, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M Co, Ni, Zn). **Angewandte Chemie International**. Edition in English 36, 1725-1727, 1997.

LEE,J.;SAKA,S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**. 101, 7191, 2010.

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

LIN,L.;CUNSHAN,Z.;VITTAYAPADUNG,S.;XIANGQIAN,S.;MINGDONG,D.Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Appl Energy**. v. 88, 1020–31, 2011.

LIU, J.; LUKOSE, B.; SHEKHAH, O.; ARSLAN, H. K.; WEIDLER, P.; GLIEMANN, H., et al. A novel series of isorecticular metal organic frameworks: realizing metastable structures by liquid phase epitaxy. **Scientific Reports**. v. 2, 2012.

LIU, L.L., LIU, L., WANG, J.J. Solvent- and temperature-driven synthesis of three Cd(II) coordination polymers based on 3,3'-azodibenzoic acid ligand: Crystal structures and luminescent properties. **Inorganica Chimica Acta**, 397, 75-82, 2013.

LIU,J.;ZANG,F.;ZOU,X.;YU,G.;ZHAO,N.;FAN,S., et al. Environmentally friendly synthesis of highly hydrophobic and stable MIL-53 MOF nanomaterials. **Chemical Communications**. 49, 7430–7432, 2013.

LLABRÉS I XAMENA, F. X; ABAD, A.; CORMA , A.; GARCIA, H. MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. **Journal of Catalysis**. v.250, 294–298, 2007.

LOISEAU, T., SERRE, C., HUGUENARD, C., FINK, G., TAULELLE, F., HENRY, M., et al. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. **Chemistry A European Journal**. 10(6), 1373–1382, 2004.

LU, W. G.; JIANG, L.; FENG, X. L.; LU, T. B. Four 3d porous metal– organic frameworks with various layered and pillared motifs. **Crystal Growth & Design**. 8, 986, 2008.

LU, W.G.; JIANG, L.; FENG, X.L.; LU, T.B. Three 3D coordination polymers constructed by Cd (II) and Zn (II) with imidazole-4, 5-dicarboxylate and 4, 4'-bipyridyl building blocks. **Crystal Growth & Design**. V.6, 564, 2005.

MARCHETTI J. M., MIGUEL U. V., ERRAZU A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renew Sustain Energy Rev**. v.11, 1300-11, 2007.

NASSAR, E. J.; ÁVILA, L. R.; PEREIRA, P. F. S.; NASSOR, E. C. O., et al. Fenilsilicato dopado com eu iii obtido pelo método sol-gel. **Quím. Nova**. v.30, 1567, 2007.

NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 1786–1792, 2009.

OLIVEIRA, G.M. Espectroscopia Vibracional: Sistemática para o Cálculo dos Estiramentos de Complexos carbonílicos e Determinação da sua Atividade IV E RAMAN. **Quim. Nova**, v.25, 648-656, 2002.

PARREIRA, L.A.; BOGDANCHIKOVA, N.; PESTRYAKOV, A.; ZEPEDA, T.A., et al. Nanocrystalline gold supported on Fe, Ti and Ce modified hexagonal mesoporous silica as a catalyst for the aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol. **Applied Catalysis A: General**. v.397, 145–152, 2011.

PHAN, A.; CZAJA, A. U.; GANDARA, F.; KNOBLER, C. B.; YAGHI, O. M. Metal Organic Frameworks of Vanadium as Catalysts for Conversion of Methane to Acetic Acid. **Inorg. Chem.** v.50, 7388–7390, 2011.

PRADO, A.G.S.; AIROLDI, C.J. Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas. **Mater. Chem.** v.12, 3823, 2002.

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

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual Química.** v. 3, n. 5, 385-405, 2011.

ROCCA, J.; LIU, D.; LIN, W. Nanoscale Metal_Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery. **Accounts of Chemical Research.** v. 44, 10, 957–968, 2011.

ROUSELL, J.L.C.; YAGHI, O.M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials.** v. 73, n. 1-2, p. 3-14, 2004.

SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: From laboratory to Market. **Chemical Society Reviews.** v.40, 696-753, 2011.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. **New J. Chem.**, 18, 1007, 1994.

SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry.** v.15, 3559, 2005.

SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **J. Non-Cryst. Solids**, 100, p.77, 1988.

SCHMALL, M. **Catálise Heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society.** v. 3, p. 199-210, 1998.

SCHUCHARDT, U. E RIBEIRO, M.L.A. Indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Quim. Nova.** v. 24, n. 2, 247-251, 2001.

SHIM, W. G.; HWANG, K. J.; CHUNG, J. T.; BAEK, Y.S.; YOO, S.J.; KIM, S.C., et al. Adsorption and thermodesorption characteristics of benzene in nanoporous metal organic framework MOF-5. **Advanced Powder Technology.** v. 23, 615, 2012.

SHU, Q., ZHANG, Q., XU, G., NAWAZ, Z., WANG, D., WANG, J. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology.** v. 90, 1002 – 1008, 2009.

SILVA, F.F. **Ligantes não convencionais como precursores de novos complexos e redes de coordenação.** Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

SOUZA, T. DE S. **Síntese e caracterização de catalisador a base de hidroxiapatita para a esterificação do ácido oléico.** Dissertação Mestrado. Universidade Estadual de Santa Cruz, 2013.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N.A.S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**. v. 104, 683–710, 2013.

TEIXEIRA, V.G; COUTINHO,F.M.B.; GOMES,A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova**. v. 24, 808-818, 2001.

TYAGI, B. et al. Effect of Zr/Si molar ratio and sulfation on structural and catalytic properties of ZrO_2 - SiO_2 mixed oxides. **J. Porous Mater**. v.17, 699–709, 2010.

VLASOVA, E. A., SHALUNOVA, N. K.,MAKAROVA, A. S., KUDRIK, E. V., & MAKAROV, S. V. Metal–organic frameworks based on terephthalic acid: Sorbents of organic dyes. **Russian Journal of Applied Chemistry**. 87(8), 1065–1069, 2016.

VLASOVAA, E.A.; NAIDENKOA, E. V.; KUDRIKA, E. V.; MAKAROVAB, A. S. AND MAKAROVA, S. V. Efficient Synthesis of Aluminum and Zinc Containing Metal–Organic Frameworks. **Neorganicheskie Materialy**. v.51, 284–288, 2015.

WAN, H.; CHEN, C; WU, Z.; QUE, Y.; FENG, Y.; WANG, W.; WANG, L. et al. Encapsulation of Heteropolyanion-Based Ionic Liquid within the Metal–Organic Framework MIL-100(Fe) for Biodiesel Production. **Chem Cat Chem**. v.7, 441–449, 2015.

WANDERLEY,K.A.; JÚNIOR,S.A.; PAIVA-SANTOS,C.O. Microwave-assisted hydrothermal synthesis as an efficient method for obtaining $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ metal-organic framework. **Quim. Nova**. v.34, 434, 2011.

WANG, H.; YIN, F.; LI, G.; CHEN, B.; WANG, Z. Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF(Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, 16179–16186, 2014.

WANG, X.L.; QIN,C.; WANG, E.B.; SU, Z.M. Metal Nuclearity Modelated Four, Six, and Eight Connected Entangled Frameworks Based on Mono, Bi, Trimetallic Cores as Nodes. **Che.Eur. J**. v. 12, 2680-2691, 2006.

WARDLE, D. A. Global sale of green air travel supported using biodiesel. **Renewable Sustainable Energy Rev**. v. 7, 1-64, 2003.

WEI, Q., XU, H. W., YU, X. H., SHIMADA, T., REARICK, M. S., HICKMOTT, D. D., et al. Shock resistance of metal-organic framework Cu-1,3,5-benzenetricarboxylate with and without ferrocene inclusion. **Journal of Applied Physics**. v.110, 056-102, 2011.

WU, C. D.; MA, L.; LIN, W. Hierarchically Ordered Homochiral Metal–Organic Frameworks Built from Exceptionally Large Rectangles and Squares. **Inorganic Chemistry**. v.47, 11446, 2008.

WU, P.; WANG, J.; LI, Y.; HE, C.; XIE, Z.; DUAN, C. Luminescent Sensing and Catalytic Performances of a Multifunctional Lanthanide–Organic Framework Comprising a Triphenylamine Moiety **Adv. Funct. Mater**. 21, 2788, 2011.

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**. v.423, 6941, 705-714, 2003.

YANG, D.A.; CHO, H.Y.; KIM, J.; YANG, S.T.; AHN, W.S. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. **Energy & Environmental Science**. v.5, 6465, 2012.

YANG, Y.; CONG, D. AND HAO, S. Template-Directed Ordered Mesoporous Silica@Palladium-Containing Zinc Metal–Organic Framework Composites as Highly Efficient Suzuki Coupling Catalysts. **ChemCatChem** v.8, 900–905, 2016.

YIN, JIAN-ZHONG; MA, Z.; SHANG, ZI-YANG; HU, DA-PENG; XIU, ZHI-LONG. Biodiesel production from soybean oil transesterification in subcritical methanol with K₃PO₄ as a catalyst. **Fuel**. v.93, 284–287, 2012.

YU, K.; KIESLING, K.; SCHMIDT, J. R. Trace Flue Gas Contaminants Poison Coordinatively Unsaturated Metal–Organic Frameworks: Implications for CO₂ Adsorption and Separation. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 116, 38, 20480-20488, 2012.

YUAN, Z.; WANG, J.; WANG, L.; XIE, W.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresource Technology**. v.101, 7088–7092, 2010.

YUE, Y., QIAO, Z., FULVIO, P. F., BINDER, A., TIAN, C., CHEN, J., et al. Template-free synthesis of hierarchical porous metal–organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**. 135(26), 9572–9575, 2013.

ZANG, S.; SU, Y.; SONG, Y.; LI, Y.; NI, Z.; ZHU, H.; MENG, Q. Tuning the Framework Formation of Ni(II) Complexes by Controlling the Hydrolysis of 2,2',3,3'-Thiodipthalic Dianhydride: Syntheses, Crystal Structures, and Physical Properties. **Crystal Growth & Design**. 6, 2369, 2006.

ZHANG, Y et al. Preparation of ZrO₂–SiO₂ mixed oxide by combination of sol–gel and alcohol-aqueous heating method and its application in tetrahydrofuran polymerization. **J. Sol-Gel Sci Technol**. v.56, 27–32, 2010.

ZHANG, Y.; PAN, L.; GAO, C.; ZHAO, Y. Synthesis of ZrO₂–SiO₂ mixed oxide by alcohol-aqueous heating method. **J Sol-Gel Sci Technol**. v.58, p.572–579, 2011.

ZHANG, Y.Q., ZHEN, L.M., YU, D.H., ZHAO, Y.J., XUE, S.F., ZHU, Q.J., TAO, Z. Structure of Supramolecular Assemblies Formed by Substituted Cucurbiturils and Metal Ions. **Journal of Molecular**. v.875, 435-441, 2008.

ZHOU, H. J.; YAGHI, O. M.; LONG, J. R. Introduction to Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**. v.112, 673-674, 2012.