



RICARDO BARROSO FERREIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE
REDES METALORGÂNICAS ANÁLOGAS AO MIL-101**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RICARDO BARROSO FERREIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE
REDES METALORGÂNICAS ANÁLOGAS AO MIL-101**

ORIENTADOR: PROF. DR. ANDRÉ LUIZ BARBOZA FORMIGA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA
NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR RICARDO BARROSO FERREIRA, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANDRÉ LUIZ
BARBOZA FORMIGA.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

F413s Ferreira, Ricardo Barroso (1988-).
 Síntese, caracterização e funcionalização superficial
 de redes metalorgânicas análogas ao MIL-101 / Ricardo
 Barroso Ferreira. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

 Orientador: André Luiz Barboza Formiga.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Instituto de Química.

 1. Materiais porosos. 2. Redes metalorgânicas.
 3. MIL-101. I. Formiga, André Luiz Barboza.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
 Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Synthesis, characterization and surface functionalization of metal-organic frameworks analogous to MIL-101

Palavras-chave em inglês:

Porous materials
Metal-organic frameworks
MIL-101

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

André Luiz Barboza Formiga [Orientador]
Heloise de Oliveira Pastore
Vera Regina Leopoldo Constantino

Data de defesa: 18/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedico este trabalho a meus pais,
José Carlos e Dineusa, pelo seu
amor e dedicação.

E a meus irmãos, Renan e Thiago,
por dividirem comigo
seus aprendizados.

*“Nothing in life is to be feared,
it is only to be understood.
Now is the time to understand more,
so that we may fear less.”*
(Marie Curie)

*“Você está vivo.
Esse é o seu espetáculo.
Só quem se mostra se encontra.
Por mais que se perca no caminho.”*
(Cazuza)

Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer aos educadores que passaram pela minha vida. Não consigo pensar na minha existência, sobrevivência e consciência sem a atuação destas pessoas que, frente a tantas adversidades e fatores de desmotivação, se esforçaram para construir boa parte do que sou ou que sei. Sempre tive a sorte de poder contar com professores dedicados, tanto nos ensinamentos infantil, fundamental e médio, como no ensino superior, e acho que, sem os ensinamentos deles, não teria conseguido chegar até onde eu já cheguei.

Agradeço também aos meus pais, José Carlos e Dineusa, que me propiciaram um ponto de partida e uma estrada bem pavimentada para minha trajetória. Com todo o esforço e humildade, sempre me motivaram a buscar meus objetivos e conquistá-los com foco, determinação e dignidade, independente da dimensão dos desafios.

Ao meu irmão gêmeo, Renan, que desde não sei quando trilha este caminho ao meu lado, com fraternidade, apoio e companheirismo, fazendo parte de todos os momentos. Com certeza, grande parte deste trabalho se deve a sua presença em minha vida. Ao meu irmão mais velho, Thiago, por sempre ser uma referência de sucesso e prosperidade, sendo um modelo a ser seguido.

Ao meu orientador, Prof. André Luiz Barboza Formiga, que sempre soube me motivar a perseguir meus objetivos com afinco e não desanimar mesmo quando tudo parecia estar desabando. Sou muito grato pelo companheirismo e pela sua contribuição ao trabalho. Espero que possamos colher muitos frutos no futuro.

Ao Prof. Pedro Paulo Corbi, que sempre foi bastante atencioso e me ajudou em vários momentos durante o projeto, dando total suporte. Também lhe agradeço pela

amizade que construímos com o tempo, pela confiança e pela sua generosidade.

À Profa. Heloíse de Oliveira Pastore, por todos seus ensinamentos e valiosas contribuições não só neste trabalho, mas também como em toda minha formação. Ao Prof. Italo Odone Mazali pelas críticas construtivas e ótimas sugestões.

À Profa. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, pela ajuda, disponibilidade e simpatia durante as análises de fluorescência de raios X.

Aos meus queridos colegas do laboratório I-102, tanto do LQC como do LQBM, que fizeram parte de todos os momentos deste trabalho. Em especial Helen, Su, Sergio, Stelinha, ‘Prof.’ Pedro ‘Fat’ Rollo, Enoque, Camilla, Sabrina, Paula, Irlene, Daniel e Eduardo. Alguns trilham novos caminhos e outros ainda permanecem, mas o que importa são as lembranças de momentos agradáveis e a certeza que levarei amigos para a vida. Já sinto falta da convivência diária e dos momentos de descontração. E resta a dúvida: “Quem é que vai cuidar da diversidade musical do laboratório agora?”. Além do mais, agradeço pelas discussões e conversas informais que ajudaram a construir este trabalho.

À técnica Cíntia Saito, que se desdobra diariamente para dar conta de dois laboratórios ao mesmo tempo. Muito obrigado pela disposição em ajudar e seu grande auxílio em várias etapas deste projeto.

Aos meus amigos queridos, aquela família que a gente escolhe. É... vocês tiveram que aguentar muitos momentos de reclamações, desânimos e até minha ausência. No entanto, eu acredito que grandes laços se fortalecem com o tempo e conosco não foi diferente.

Agradeço, também, aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP por sempre atuarem com eficiência e permitirem a consolidação de um ambiente de trabalho agradável e produtivo. É nestas horas que vemos como o esforço coletivo é capaz de fazer coisas grandiosas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro necessário para a execução e manutenção deste projeto de mestrado.

E a você, que está dedicando seu tempo a ler esta dissertação.

Curriculum Vitae

1. Dados Pessoais

Nome: Ricardo Barroso Ferreira, R.G.: 43.262.138-6

Endereço: Avenida Doutor Romeu Tórtima, 754
Apt. 03, Campinas – SP, Brazil
CEP: 13084-791

E-mail: ricardobferreira@gmail.com

2. Educação

2006 – 2010: Bacharelado em Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

2011 – 2013: Mestrado em Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

3. Prêmios

3.1. Prêmio Lavoisier

2010: Aluno com melhor rendimento do curso de Bacharelado em Química. Prêmio conferido pelo Conselho Regional de Química – 4ª região.

4. Experiência em Pesquisa

4.1. Programa de Iniciação Científica

2006 – 2009: Grupo de Peneiras Micro- e Mesoporosas – Instituto de Química/UNICAMP

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Projeto: Estudo da variação da proporção das fontes de silício na síntese de flossilicatos de magnésio e inserção de alumínio na estrutura dos octossilicatos RUB-18 e RUB-15.

Bolsa: FAPESP (processo 2007/01751-9)

2009 – 2010: Laboratório de Química de Coordenação – Instituto de Química /UNICAMP

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Barbosa Formiga

Projeto: Síntese de redes metalorgânicas para armazenamento de CO₂ e catálise.

Bolsa: FAPESP (processo 2009/14801-0)

4.2. Projeto de Mestrado

2011 – 2013: Laboratório de Química de Coordenação – Instituto de Química /UNICAMP

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Barbosa Formiga

Projeto: Síntese, caracterização e funcionalização superficial de redes metalorgânicas análogas ao MIL-101.

Bolsa: FAPESP (processo 2010/13914-2)

5. Publicações

5.1. Resumos publicados em anais de congressos

1. Ferreira, R. B.; Formiga, A. L. B. "Synthesis and characterization of a novel mixed-metal class of metal-organic framework MIL-101" In: XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2012, Florianópolis, Brazil. CD of Abstracts, **2012** (Oral Presentation).

2. Ferreira, R. B.; Formiga, A. L. B. "Caracterização de metal-organic frameworks contendo grupos amino na superfície" In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia, Brazil. CD of Abstracts, **2012** (Poster Presentation).

3. Scheetz, P. M.; **Ferreira, R. B.**; Formiga, A. L. B. "Synthesis of a mixed metal Cr/Ru-MIL-101 MOF by incorporation of Ru into the framework of the Cr-MIL-101 structure through direct synthesis" In: 243rd ACS National Meeting & Exposition, 2012, San Diego (CA), USA. Abstract of Papers, **2012**, CHED620.
4. **Ferreira, R. B.**; Scheetz, P. M.; Formiga, A. L. B. "Synthesis and characterization of metal-organic frameworks containing a mixture of metals." In: Workshop on Synthetic Inorganic Chemistry, 2011, Bento Gonçalves, Brazil. CD of Abstracts, **2011**.
5. **Ferreira, R. B.**; Formiga, A. L. B. "Uso de misturas de ligantes na síntese de materiais isoestruturais ao MIL-101." In: 34^a Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis, Brazil. CD of Abstracts, **2011**.
6. **Ferreira, R. B.**; Pastore, H. O. "Study of Aluminum Substitution into the RUB-18." In: III International Workshop on Layered Materials - Design and Functions, 2010, Bochum, Germany. Book of Abstracts, **2010**. p. 63-64.
7. **Ferreira, R. B.**; Formiga, A. L. B. "Síntese e Caracterização de um Complexo Trinuclear de Ru(III) Utilizando Ácido Tereftálico." In: XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2010, Campinas, Brazil. CD of Abstracts, **2010**. p. E0523-E0523.
8. **Ferreira, R. B.**; Formiga, A. L. B. "Síntese de um Novo MOF Análogo ao MIL-101 Contendo Grupos Amino em sua Superfície." In: XVIII Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2010, Curitiba, Brazil. CD of Abstracts, **2010**. p. QM070-QM070
9. **Ferreira, R. B.**; Silva, C. R.; Pastore, H. O. "Controlable Concentration of Aminopropyl Groups in the Hydrothermal Synthesis of Magnesium Organophyllosilicates." In: II International Workshop on Layered Materials - Structure and Properties, 2008, Vercelli, Italy. Book of Abstracts, **2008**. p. 39-40.
10. **Ferreira, R. B.**; Pastore, H. O. "Estudo sobre o Comportamento Térmico do Na-RUB-18." In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, Brazil. CD of Abstracts, **2008**.
11. **Ferreira, R. B.**; Silva, C. R.; Pastore, H. O. "Estudo da Síntese de Filossilicatos de Magnésio Híbridos Orgânico-Inorgânicos com Concentração Variável de Grupos Aminopropil." In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, Brazil. CD of Abstracts, **2007**.

5.2. Artigos

1. Deng, H. ; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; **Ferreira, R. B.**; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. "Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks" *Science* **327** (2010) 846-850.
2. **Ferreira, R. B.**; Pastore, H. O.; Silva, C. R. "Aminopropyl-Modified Magnesium Phyllosilicates: Layered Solids with Tailored Interlayer Access and Reactivity" *Langmuir* **24** (2008) 14215-14221.

6. Outras informações

- 6.1. Programa de Intercâmbio de Pesquisa:
2009 – 2009: Program of Research Exchange NSF-FAPESP
 Instituição: University of California, Los Angeles (UCLA) – Los Angeles, California – EUA.
 Center for Reticular Chemistry and Design of New Materials – orientador: Prof. Omar M. Yaghi
 Período: de Janeiro a Março de 2009
 Intercâmbio acadêmico focado no desenvolvimento de um projeto em Química de Materiais.

- 6.2. Experiência em Ensino:
2011 – 2011: Programa de Estágio Docente – Instituto de Química /UNICAMP
 Disciplina: QI445 (Introdução à Espectroscopia Vibracional)
 Período: 2^o Semestre de 2011

2009 – 2009: Programa de Auxílio à Docência – Instituto de Química /UNICAMP
 Disciplinas: QG100 (Química Geral) and QG109 (Química Geral Experimental)
 Período: 2^o Semestre de 2009

Resumo

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE REDES METALORGÂNICAS ANÁLOGAS AO MIL-101. O trabalho apresentado explora a modificação do processo de síntese de uma rede metalorgânica conhecida como MIL-101(Cr), um material formado por *clusters* trinucleares de crômio(III) unidos por ligantes tereftalato em ponte. A partir do uso de meios reacionais contendo uma mistura de componentes (ligantes ou metais), visou-se a incorporação de diferentes componentes em materiais contendo a mesma estrutura do MIL-101(Cr). Os produtos formados por esta estratégia foram analisados por difração de raios X pelo método de pó, onde se observou que, dependendo da composição do meio reacional, materiais contendo a mesma estrutura do MIL-101(Cr) foram formados. Evidências da incorporação dos diferentes componentes na estrutura dos materiais foram conseguidas pelo uso das espectroscopias nas regiões do infravermelho e ultravioleta e visível. Para os materiais contendo diferentes ligantes, observou-se um grau de incorporação de um dos ligantes substituídos de até aproximadamente 20%, apresentando áreas superficiais da ordem de $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já, para os materiais contendo diferentes metais, obteve-se uma incorporação de Fe(III) de até 17%. Além do mais, neste caso, alguns resultados mostram que há uma homogeneidade da distribuição de ferro nestes materiais. Desta forma, a partir do desenvolvimento deste trabalho, mostrou-se que o método de síntese utilizado foi bastante simples e eficiente para a produção de novos materiais que apresentam a estrutura do MIL-101, mas com superfícies com características e reatividade diferenciadas.

Abstract

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SURFACE FUNCTIONALIZATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS ANALOGOUS TO MIL-101. This study explores modifications in the process of synthesis of a metal-organic framework known as MIL-101(Cr), formed by chromium(III) trinuclear clusters linked by terephthalate bridges. Through the use of reaction media containing a mixture of components (linkers or metals), we aimed the incorporation of different components in materials presenting MIL-101(Cr) structure. The products obtained from this approach were characterized by powder X-ray diffraction, where we could observe that materials isorecticular to MIL-101(Cr) were formed, depending on the composition of reaction medium. From infrared and ultraviolet and visible spectroscopies, the incorporation of the different components in the structures was confirmed. For the materials containing different linkers, we observed incorporation degrees up to 20% for one of the substituted linkers and these materials presented specific surface areas in the order of $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. For the systems containing different metals, we obtained incorporation degrees up to 17%. Moreover, some results show that iron centers are homogeneously distributed over the structures. In conclusion, we could show that this synthetic approach was very simple and efficient for the formation of novel materials that are isorecticular to MIL-101(Cr), but presenting surfaces with diverse characteristics and reactivity.

Sumário

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos	xxiii
Lista de Tabelas	xxvii
Lista de Figuras	xxxv
1 Introdução	1
1.1 Redes metalorgânicas	3
1.2 MIL-101(Cr)	5
1.2.1 MIL-101(Cr) em catálise heterogênea	9
1.2.2 Armazenamento de gases no MIL-101(Cr)	12
1.2.3 Modificações superficiais no MIL-101(Cr)	14
1.3 RMOs de componentes mistos	17
1.3.1 Ligantes mistos	18
1.3.2 Metais mistos	21
2 Objetivos	23
2.1 Sistemas contendo diferentes ligantes	23
2.2 Sistemas contendo diferentes metais	24

3	Parte Experimental	25
3.1	Reagentes	25
3.2	Síntese do MIL-101(Cr)	25
3.3	Síntese utilizando derivados do ácido tereftálico	26
3.4	Síntese utilizando misturas de ligantes	27
3.5	Síntese utilizando misturas de metais	28
3.6	Purificação dos materiais obtidos	28
3.7	Caracterização	30
3.7.1	Difratometria de raios X pelo método de pó	30
3.7.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infra- vermelho	31
3.7.3	Análise de área superficial e volume de poro por adsorção de N ₂	31
3.7.4	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível	31
3.7.5	Ressonância magnética nuclear de ¹ H	32
3.7.6	Análise elementar (CHN)	32
3.7.7	Fluorescência de raios X	33
3.7.8	Análise termogravimétrica	33
3.7.9	Microscopia eletrônica de varredura	33
4	Sistemas contendo diferentes ligantes	35
4.1	Estrutura	36
4.2	Absorção na região do ultravioleta e visível	44
4.3	Composição	47

4.3.1	Análise elementar	47
4.3.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H	51
4.4	Estabilidade térmica	56
4.5	Morfologia das partículas	60
4.6	Área superficial e volume de poro	62
5	Sistemas contendo diferentes metais	67
5.1	Estrutura	68
5.2	Absorção no ultravioleta e visível	74
5.3	Composição	76
5.4	Estabilidade Térmica	79
5.5	Morfologia	82
6	Conclusões	85
	Referências Bibliográficas	89

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

ATA²⁻	2-Aminotereftalato
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CHN	Análise elementar de C, H e N
DHTA²⁻	2,5-Dihidroxitereftalato
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
H₂ATA	Ácido 2-aminotereftálico
H₂DHTA	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico
H₂TA	Ácido tereftálico
IRMOF	<i>Isorecticular metal-organic framework</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
MIL-53	Material do Instituto Lavoiser número 53
MIL-78	Material do Instituto Lavoiser número 78
MIL-101	Material do Instituto Lavoiser número 101
MC-MOF	<i>Mixed-component metal-organic framework</i>

MOF	<i>Metal-organic framework</i>
MOF-5	<i>Metal-organic framework número 5</i>
MTN	<i>Mobil Twenty Nine</i>
MTV-MOF	<i>Multivariate metal-organic framework</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMO	Rede metalorgânica
SBU	<i>Secondary building unit</i>
SCI	Sítio de coordenação insaturado
ST	Supertetraedro
TA²⁻	Tereftalato
UV-Vis	Ultravioleta e visível

Lista de Tabelas

3.1	Quantidades em massa (m_{ta} , m_{nh2} e m_{oh}) e em mol (n_{ta} , n_{nh2} e n_{oh}) dos ligantes utilizados na síntese dos materiais empregando a mistura de ligantes: H ₂ TA, H ₂ ATA e H ₂ DHTA, respectivamente.	27
3.2	Quantidades em massa (m_{Cr} e m_{Fe}) e em mol (n_{Cr} e n_{Fe}) dos sais trivalentes utilizados na síntese dos materiais empregando a mistura de metais: Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, respectivamente. . .	28
4.1	Nomenclatura das amostras e as frações molares dos ligantes empregadas, onde X_{ta} , X_{nh2} e X_{oh} correspondem às proporções molares de H ₂ TA, H ₂ ATA e H ₂ DHTA, respectivamente.	35
4.2	Valores das porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio (%C, %H e %N, respectivamente) das amostras obtidas empregando a mistura de ligantes e do MIL-101(Cr).	48
4.3	Fórmulas sugeridas pelo RMN de ¹ H dos materiais obtidos pela síntese em sistemas com misturas de ligantes, onde TA e ATA representam os ânions tereftalato e 2-aminotereftalato, respectivamente.	56

4.4	Valores de temperatura de ocorrência do segundo evento de perda de massa (T_2) e de porcentagem experimental e calculada de perda de massa neste evento em relação ao material desidratado ($\%perda_{exp}$ e $\%perda_{calc}$, respectivamente) para as amostras obtidas empregando a mistura de ligantes e do MIL-101(Cr).	59
4.5	Valores de área superficial (S_{BET}) e volumes totais de poro (V_T) obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras obtidas empregando a mistura de ligantes e do MIL-101(Cr). . .	64
5.1	Nomenclatura das amostras obtidas na síntese de análogos do MIL-101 e as frações molares dos sais de metais trivalentes empregadas, onde X_{Cr} e X_{Fe} correspondem às frações molares de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente.	67
5.2	Fórmulas sugeridas pela fluorescência de raios X dos materiais obtidos contendo diferentes metais, onde TA representa o ânion tereftalato. Nas fórmulas as águas de hidratação não são consideradas. . .	79
5.3	Valores de temperatura de ocorrência do segundo evento de perda de massa (T_2) e de porcentagem experimental e calculada de perda de massa neste evento em relação ao material desidratado ($\%perda_{exp}$ e $\%perda_{calc}$, respectivamente) para os materiais contendo diferentes metais e do MIL-101(Cr).	82

5.4 Resultados da espectroscopia de energia dispersiva obtida através da microscopia eletrônica de varredura em 5 pontos diferentes de cada amostra: porcentagens atômicas de ferro e cromo e porcentagens de ferro calculada em relação à quantidade total de metal no material e seu valor médio (%Fe e %Fe média, respectivamente). 84

Lista de Figuras

- 1.1 Estruturas mono, bi e tridimensionais (1D, 2D e 3D, respectivamente) baseadas em três geometrias de coordenação do metal diferentes e um ligante orgânico linear, sendo que os conectores pretos representam os íons metálicos e os traços cinzas representam os ligantes orgânicos. Figura retirada da referência 13. 3
- 1.2 Estrutura da subunidade inorgânica de Zn(II), $Zn_4(O)O_{12}C_6$, e de uma cavidade do MOF-5, onde os Zn, O e C estão representados em azul, verde e cinza, respectivamente. Figura retirada da referência 17. 5
- 1.3 Representação das subunidades trinucleares de crômio(III) que formam a estrutura do MIL-101(Cr), onde os octaedros representam os íons crômio, os átomos de carbono e oxigênio estão representados por esferas brancas e pretas, respectivamente, e as esferas cinzas representam um átomo de oxigênio de uma molécula de água ou grupo hidroxila ou um átomo de flúor. Figura retirada da referência 36. . . 7

1.4	Estrutura do MIL-101: representação das unidades secundárias de construção usadas (A e B), do supertetraedro formado pelas SBUs (C) e da estrutura final obtida (D e E). Figura adaptada da referência 35.	8
1.5	Estrutura dos dois tipos diferentes de poros do MIL-101: um formado somente por janelas pentagonais e outro formado por janelas pentagonais e hexagonais. Figura adaptada da referência 35.	8
1.6	Esquema da funcionalização pós-síntese do MIL-101(Cr). Figura retirada da referência 126.	16
1.7	Representação esquemática da formação de um MOF de ligantes mistos. Figura adaptada da referência 129.	19
1.8	Derivados do ácido tereftálico utilizado na síntese dos MTV-MOFs.	20
1.9	Estrutura dos diácidos utilizados no trabalho, com H ₂ TA, H ₂ ATA e H ₂ DHTA representando o ácido tereftálico, ácido 2-aminotereftálico e ácido 2,5-dihidroxitereftálico, respectivamente.	21
1.10	Representação esquemática da formação de um MOF de metais mistos. Figura adaptado da referência 129.	21
4.1	Perfil de difração de raios X da amostra MIL-101(Cr) (b) obtida pela síntese convencional e a simulação do perfil de difração deste material (a). A tabela à direita indica os valores de 2θ de alguns picos dos perfis de difração experimental e simulado do MIL-101(Cr).	37

4.2	Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando os ligantes: (b) H ₂ DHTA (100%OH) e (c) H ₂ ATA (100%NH ₂) na síntese da rede metalorgânica. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.	38
4.3	Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H ₂ TA e H ₂ ATA: (b) 10%NH ₂ ; (c) 20%NH ₂ ; (d) 30%NH ₂ ; e (e) 40%NH ₂ . O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.	39
4.4	Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H ₂ TA e H ₂ DHTA: (b) 10%OH; (c) 20%OH; (d) 30%OH; e (e) 40%OH. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.	40
4.5	Espectros de absorção na região do IV obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H ₂ TA e H ₂ ATA: (b) 10%NH ₂ ; (c) 20%NH ₂ ; e (d) 30%NH ₂ . O espectro obtido para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. A região do espectro entre 2700 e 2100 cm ⁻¹ foi retirada por não apresentar bandas de absorção.	41
4.6	Espectros de absorção na região do IV obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H ₂ TA e H ₂ DHTA: (b) 10%OH; (c) 20%OH; e (d) 30%OH. O espectro obtido para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. A região do espectro entre 2700 e 2100 cm ⁻¹ foi retirada por não apresentar bandas de absorção.	42

4.7	Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras produzidas empregando ligantes diferentes: (b) 10%NH ₂ ; (c) 20%NH ₂ ; (d) 10%OH; e (e) 20%OH. O espectro obtido para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. Os espectros foram deslocados verticalmente para maior clareza.	45
4.8	Espectros na região do ultravioleta e visível dos ligantes (a) H ₂ TA, (b) H ₂ DHTA e (c) H ₂ ATA no estado sólido (a esquerda) e em solução em NaOH 1 mol L ⁻¹ (a direita).	46
4.9	Espectro de RMN de ¹ H obtido do produto de digestão da amostra MIL-101(Cr).	52
4.10	Espectro de RMN de ¹ H obtido do produto de digestão da amostra 10%NH ₂	53
4.11	Espectro de RMN de ¹ H obtido do produto de digestão da amostra 20%NH ₂	54
4.12	Descrição e atribuição dos sinais presentes no espectro de RMN de ¹ H obtido para as amostras produzidas empregando a mistura de ligantes com grupo amino.	54
4.13	Espectro de RMN de ¹ H obtido do produto de digestão da amostra 10%OH.	55
4.14	Espectro de RMN de ¹ H obtido do produto de digestão da amostra 20%OH.	56

4.15	Curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TG) e de temperatura diferencial (DTA) em atmosfera de ar sintético para os materiais contendo estrutura análoga ao MIL-101(Cr): (a) MIL-101(Cr), (b) 10%NH ₂ , (c) 10%OH, (d) 20%NH ₂ e (e) 20%OH.	57
4.16	Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos materiais contendo diferentes ligantes e do MIL-101(Cr): (a) MIL-101(Cr), (b) 10%NH ₂ , (c) 10%OH, (d) 20%NH ₂ e (e) 20%OH. Todas as micrografias apresentam uma magnificação de 20000 vezes. .	61
4.17	Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazados) obtidas para as amostras contendo diferentes ligantes (TA ²⁻ e ATA ²⁻), comparadas com a isoterma do MIL-101(Cr).	62
4.18	Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazados) obtidas para as amostras contendo diferentes ligantes (TA ²⁻ e DHTA ²⁻), comparadas com a isoterma do MIL-101(Cr).	63
5.1	Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; (c) 11%Fe; (d) 20%Fe; (e) 33%Fe; (f) 50%Fe; (g) 67%Fe; e (h) 100%Fe. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.	69
5.2	Perfil de difração da amostra 33%Fe (b) em comparação com o perfil de difração simulado usando a estrutura cristalina do MIL-53 (a). A tabela à direita relaciona a posição dos picos dos difratogramas experimental e simulado.	70

5.3	Estrutura cristalina da rede metalorgânica MIL-53(Cr), onde os átomos de carbono, oxigênio e crômio estão representados como esferas pretas, vermelhas e cinzas, respectivamente: (a) estrutura mostrando o formato dos poros e (b) a vista perpendicular evidenciando o compartilhamento de vértices dos octaedros formados pelos átomos de Cr.	71
5.4	Perfil de difração da amostra 100%Fe (b) em comparação com o perfil de difração simulado usando a estrutura cristalina da goetita (a). A tabela à direita relaciona a posição de alguns picos dos difratogramas experimental e simulado.	71
5.5	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. O espectro do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. A região do espectro entre 2700 e 2100 cm^{-1} foi omitida por não apresentar bandas de absorção.	72
5.6	Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível das amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. O espectro do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. Os espectros foram deslocados verticalmente para maior clareza.	75

5.7	Espectros de fluorescência de raios X obtidos com as amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. O espectro resultante para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. As porcentagens atômicas de Cr e Fe nas amostras estão indicadas (%atom(Cr) e %atom(Fe) respectivamente).	78
5.8	Curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético das amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. A curva resultante do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.	81
5.9	Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos materiais preparados em sistemas contendo mistura de metais e do MIL-101(Cr): (a) MIL-101(Cr); (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. As magnificações das micrografias estão indicadas abaixo de cada imagem.	83

Capítulo 1

Introdução

A questão da porosidade e do acesso em materiais com áreas superficiais cada vez maiores são tópicos de grande interesse entre os pesquisadores que estudam a interação e a funcionalidade de superfícies sólidas. De fato, desde meados do século passado, houve um crescente desenvolvimento de processos que usam materiais sólidos porosos para a solução de problemas de caráter global, o que tem um impacto direto tanto na vida das pessoas quanto em processos industriais de larga escala.¹ Isto porque, além destes materiais apresentarem propriedades físicas provenientes da sua estrutura e composição como nos materiais densos, há a presença da área superficial gerada pelos poros que está disponível para a interação ou reação com diversas espécies.²

Dentre os materiais sólidos porosos, os zeólitos são os mais conhecidos, apresentando uma faixa estreita e uniforme de tamanho de poros, já que estes são constituídos por um sistema de poros definidos cristalograficamente.³ Desde a segunda metade do século passado, o desenvolvimento de materiais porosos alternativos vem sendo motivo de grande interesse por pesquisadores de todo o mundo, devido ao

fato de os zeólitos apresentarem, em geral, poros pequenos para certos tipos de aplicações.⁴ Uma classe que emergiu desta procura crescente por alternativas foram as peneiras moleculares mesoporosas, que são compostas principalmente por grupos silicato condensados e apresentam poros de dimensões facilmente controladas.⁵ Em ambas as classes de materiais, as superfícies são em sua maior parte constituídas por grupos silanol, que conferem caráter ácido à superfície quando próximos a tetraedros de alumínio presentes na estrutura do sólido, sendo estes materiais aplicados amplamente em catálise ácida, separações e troca iônica.⁵

A obtenção de materiais inorgânicos porosos alternativos a partir de outros elementos também teve grande avanço nas últimas décadas, culminando com a produção de fosfatos, sulfetos, cloretos e cianetos metálicos porosos, com estruturas em grande parte semelhantes às estruturas zeolíticas, visando obter materiais com propriedades diferentes daqueles compostos por silício e alumínio.⁶⁻⁸ No início da década de 1990, houve um grande desenvolvimento da pesquisa sobre materiais com estruturas poliméricas híbridas e, eventualmente porosas, baseados em íons metálicos e ligantes orgânicos em ponte, que foram chamados de polímeros de coordenação.¹

No entanto, no fim da década de 1990 um grande avanço neste sentido foi dado, quando Yaghi *et al.* desenvolveram o conceito da química reticular e de sólidos porosos modulares, que consiste na síntese de materiais através da auto-organização de subunidades estruturais bem definidas no processo de formação destas estruturas.^{9,10} Com isto, não se demorou muito tempo para a obtenção de materiais que unissem a estabilidade e direcionalidade das subunidades inorgânicas com a versatilidade de funcionalidade e reatividade de subunidades orgânicas rígidas, chegando à criação de uma vasta classe de materiais porosos que hoje são conhecidos como redes meta-

lorgânicas (RMOs), do inglês, *metal-organic frameworks* (MOFs).

1.1 Redes metalorgânicas

A primeira ocorrência do uso do termo *metal-organic framework* data de 1995, quando Yaghi *et al.* relataram a síntese de uma estrutura estendida formada pela coordenação de íons Cu(II) e moléculas de 4,4'-bipiridina, que apresentava uma estrutura cristalina bem definida e porosidade.¹¹

Hoje em dia, considera-se que as redes metalorgânicas ou RMOs são materiais constituídos pela junção de íons ou *clusters* metálicos com ligantes orgânicos rígidos contendo mais de um sítio de coordenação, formando estruturas cristalinas que usualmente apresentam porosidade permanente.¹² A síntese deste tipo de materiais é feita sob condições brandas e, no caso mais geral, se trata da reação de um íon de metal de transição, que atua como um sítio de coordenação, com um ligante orgânico, que atua como uma ponte, formando uma rede estendida mono, bi ou tridimensional como exemplificado na Figura 1.1.¹³

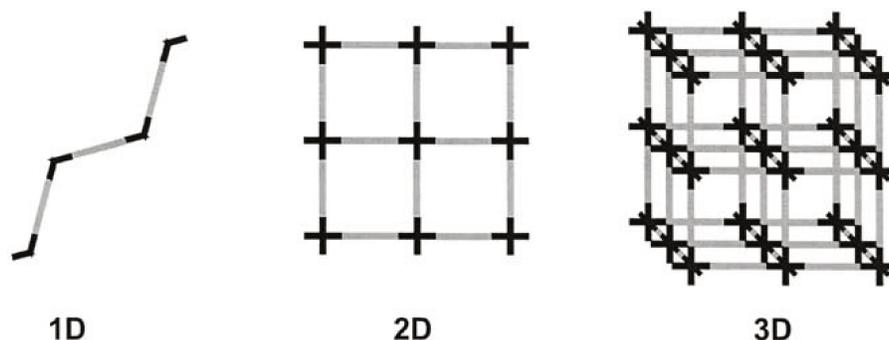


Figura 1.1: Estruturas mono, bi e tridimensionais (1D, 2D e 3D, respectivamente) baseadas em três geometrias de coordenação do metal diferentes e um ligante orgânico linear, sendo que os conectores pretos representam os íons metálicos e os traços cinzas representam os ligantes orgânicos. Figura retirada da referência 13.

Atualmente, um grande número de materiais deste tipo são conhecidos, sendo

formados por uma grande variedade de metais, tanto alcalinos¹⁴ como de transição e lantanídeos,¹⁵ e usando diversos ligantes, como carboxilatos, bipyridinas, sulfonatos e fosfonatos.¹⁶

Uma das RMOs mais conhecidas até hoje é o chamado MOF-5, cuja estrutura é formada pela junção de ânions tereftalato e *clusters* tetraméricos de Zn(II) ligados por uma ponte oxo, como pode ser visto na Figura 1.2, formando um arranjo cúbico com poros de diâmetro da ordem de 18,5 Å. Esta RMO possui uma área superficial da ordem de 2900 cm² g⁻¹ e sua estrutura se mantém estável até 300 °C.¹⁷ Visando obter materiais com poros contendo grupos funcionais selecionados, Yaghi *et al.* relataram a síntese deste tipo de estruturas a partir do uso de derivados do ácido tereftálico contendo grupos funcionais em posições do anel benzênico, obtendo uma série de compostos com a mesma estrutura do MOF-5 que foram chamados de IRMOFs (do inglês, *isorecticular metal-organic frameworks*).¹⁸

Muitos avanços foram obtidos no estudo da síntese e caracterização das RMOs desde então, fazendo com que estes materiais sejam bastante conhecidos por apresentarem alta área superficial, baixa densidade, estabilidade térmica razoável e modificação superficial facilitada devido à presença da porção orgânica no material.^{19,20} Por estas razões, estes materiais vêm sendo empregados nas mais variadas aplicações, como, por exemplo, na separação de gases^{21,22} e de compostos orgânicos,²³ na captura e armazenamento de gases^{24,25} e no uso destes materiais como catalisadores,^{26–28} moldes para a síntese de nanoestruturas,^{29–31} sensores químicos³² e liberação controlada de fármacos.³³

Mais recentemente, Serre *et al.*³⁴ publicaram uma rota sintética para a produção de RMOs de metais de transição contendo unidades de construção secundária (*secon-*

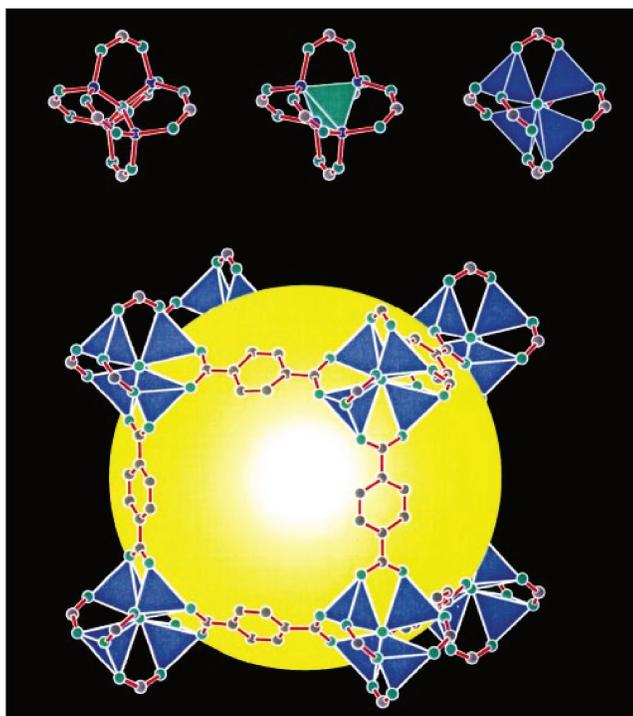


Figura 1.2: Estrutura da subunidade inorgânica de Zn(II), $Zn_4(O)O_{12}C_6$, e de uma cavidade do MOF-5, onde os Zn, O e C estão representados em azul, verde e cinza, respectivamente. Figura retirada da referência 17.

dary building units ou SBUs) inorgânicas triméricas, utilizando complexos trinucleares de metais de transição trivalentes, o que foi bastante relevante para a obtenção de outras redes metalorgânicas utilizando subunidades inorgânicas semelhantes a estas.

1.2 MIL-101(Cr)

Férey *et al.*³⁵ publicaram, em 2005, a síntese e a caracterização de uma nova RMO: o MIL-101(Cr), cuja fórmula mínima é $Cr_3X(H_2O)_2O(TA)_3$, sendo que X representa F^- ou OH^- e TA é a abreviação do ânion tereftalato ou benzeno-1,4-dicarboxilato. Este material apresenta uma área superficial de $5900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um volume de poros de aproximadamente $2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valores que estavam entre os maiores para este tipo de materiais conhecidos até aquele momento.³⁶

O processo de planejamento, obtenção e elucidação da estrutura deste material apresenta certas particularidades, visto que sua síntese não leva à formação de monocristais adequados para a resolução estrutural usando a técnica convencional de difração de raios X por monocristais. Desta maneira, a partir de uma abordagem que utiliza métodos computacionais e difração de raios X pelo método de pó, estes pesquisadores conseguiram fazer a resolução da estrutura do MIL-101(Cr) em espaço direto. Para isto, eles aliaram métodos de química computacional com conhecimentos da reatividade química e integridade das subunidades orgânicas e inorgânicas no meio reacional de modo a obter um conjunto de todas as redes metalorgânicas possíveis de serem formadas. Por fim, a partir da comparação dos perfis de difração de raios X simulados das estruturas cristalinas possíveis e do material formado na síntese, pôde-se selecionar e resolver sua estrutura, chegando na estrutura cristalina do MIL-101(Cr).^{2,37}

A estrutura do MIL-101(Cr) consiste de subunidades trinucleares de crômio(III) apresentando um grupo oxo em ponte e interligadas por grupos tereftalato. Os íons de crômio estão em coordenação octaédrica distorcida e sua esfera de coordenação é ocupada pelo grupo μ_3 -O no centro do trímero e quatro átomos de oxigênio provenientes dos grupos tereftalatos. O sítio de coordenação restante em torno de cada átomo de crômio é preenchido por uma molécula de água, um íon fluoreto ou um íon hidróxido. A estrutura desta subunidade trinuclear está representada na Figura 1.3.³⁶

Estas subunidades trinucleares são ligadas umas às outras por tereftalatos no MIL-101(Cr), formando uma subestrutura tetraédrica conhecida como supertetraedro. Os quatro vértices do supertetraedro (ST) são ocupados pelos trímeros inorgânicos, enquanto que os ligantes orgânicos são localizados nas seis arestas do ST, formando

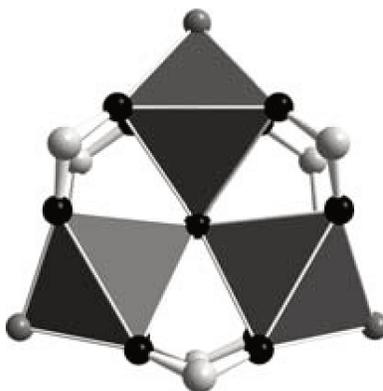


Figura 1.3: Representação das subunidades trinucleares de crômio(III) que formam a estrutura do MIL-101(Cr), onde os octaedros representam os íons crômio, os átomos de carbono e oxigênio estão representados por esferas brancas e pretas, respectivamente, e as esferas cinzas representam um átomo de oxigênio de uma molécula de água ou grupo hidroxila ou um átomo de flúor. Figura retirada da referência 36.

uma cavidade microporosa com tamanho de $8,6 \text{ \AA}$.³⁸ A estrutura do MIL-101 é, então, formada pelo compartilhamento dos vértices destes supertetraedros, análogo ao que se compreende da formação de materiais estruturados como os zeólitos, dados pelo compartilhamento dos vértices de tetraedros $[\text{SiO}_4]$, no entanto, neste caso, os STs correspondem a tetraedros supramoleculares. Assim, forma-se uma estrutura zeolítica MTN (Mobil Twenty Nine) expandida, que é caracterizada pela presença de dois tipos de cavidades mesoporosas, que estão presentes numa razão 2:1, sendo constituídas por 20 e 28 STs com um diâmetro livre interno de 29 e 34 \AA , respectivamente.^{35,38} A estrutura resultante do MIL-101(Cr), bem como de suas cavidades, está mostrada na Figura 1.4.

Como se pode observar nas Figuras 1.4 e 1.5, as dimensões da cela unitária e dos poros destes materiais são muito grandes ($a = 89 \text{ \AA}$), o que leva a um volume de cela de, aproximadamente, 702000 \AA^3 e a uma estrutura com uma hierarquia de poros gigantes.³⁵ Além destes atributos, o MIL-101(Cr) apresenta algumas propriedades pouco comuns quando comparadas com a maioria das RMOs conhecidas, como uma

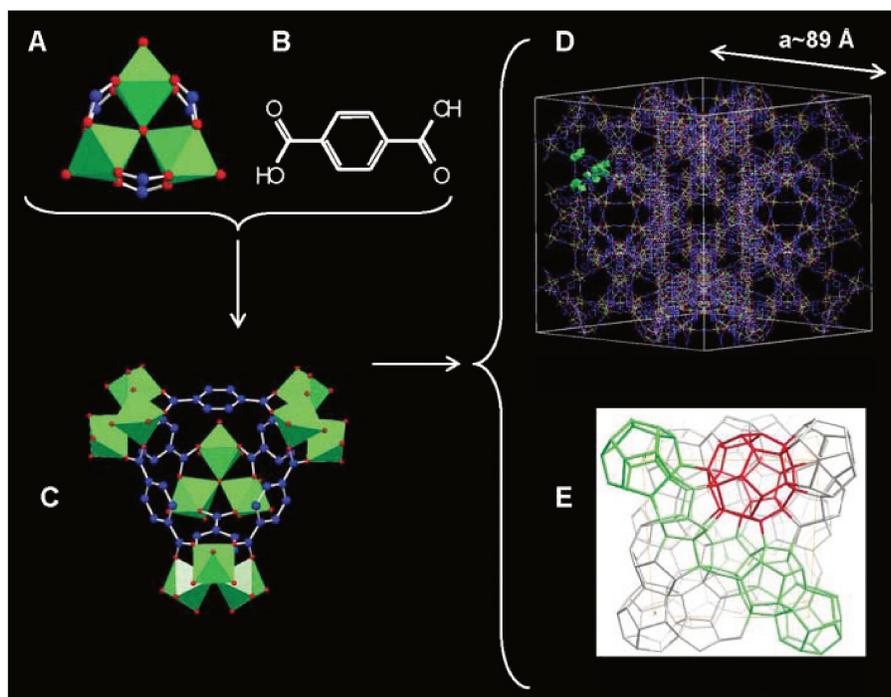


Figura 1.4: Estrutura do MIL-101: representação das unidades secundárias de construção usadas (A e B), do supertetraedro formado pelas SBUs (C) e da estrutura final obtida (D e E). Figura adaptada da referência 35.

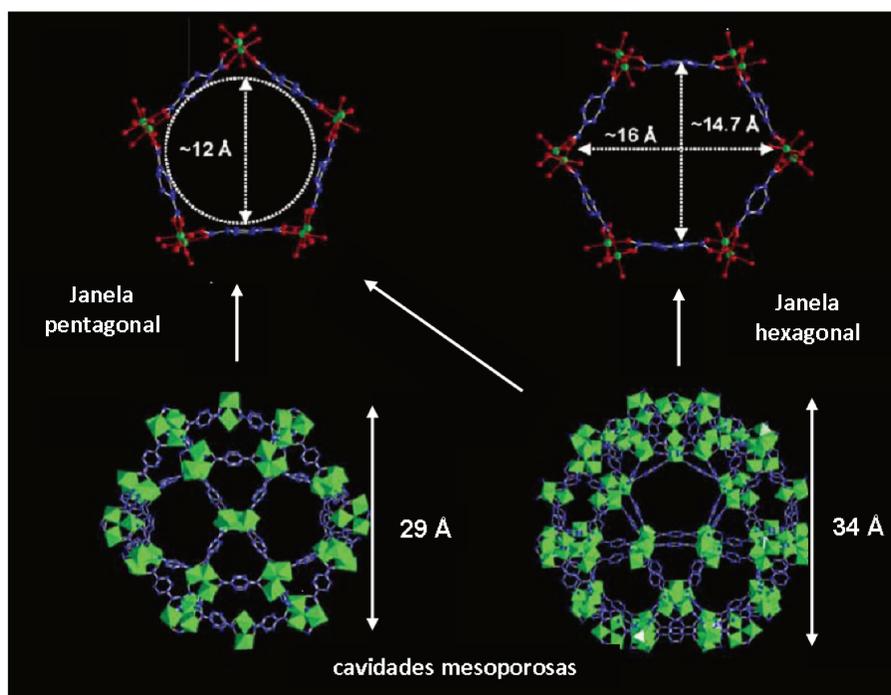


Figura 1.5: Estrutura dos dois tipos diferentes de poros do MIL-101: um formado somente por janelas pentagonais e outro formado por janelas pentagonais e hexagonais. Figura adaptada da referência 35.

relativamente alta estabilidade térmica (a sua degradação ocorre acima de 300 °C) e uma boa estabilidade química, já que sua estrutura se mantém sob exposição a umidade e na presença de diferentes solventes orgânicos.^{35,39} Devido a estas características, um grande número de aplicações vem sendo exploradas para o MIL-101(Cr) nos últimos anos, como adsorção de gases³⁹⁻⁴¹ e moléculas orgânicas,⁴²⁻⁴⁵ separação de compostos orgânicos e biomoléculas,⁴⁶⁻⁵¹ catálise heterogênea,^{36,52-54} transformação de calor⁵⁵ e liberação controlada de fármacos.⁵⁶

1.2.1 MIL-101(Cr) em catálise heterogênea

Uma das principais características do MIL-101(Cr) que torna o uso deste material em catálise bastante interessante é a presença de moléculas de água na esfera de coordenação do *cluster* metálico, já que estas moléculas coordenadas são facilmente removidas do sítio de coordenação quando o material é submetido a pressão reduzida ou elevadas temperaturas, formando sítios de coordenação insaturados (SCIs) no metal. Isto faz com que o centro metálico se mantenha acessível para interação com diferentes substratos.^{36,52}

Desde os relatos de sua síntese e estrutura, muitos pesquisadores estudaram o emprego do MIL-101(Cr) como uma matriz para catálise heterogênea devido, principalmente, a sua estabilidade química nos mais variados meios reacionais e a possibilidade de interação com os SCIs. Observa-se que a grande maioria dos estudos se baseia no uso do MIL-101(Cr) como um suporte para catalisadores moleculares ou nanoestruturados, como nanopartículas.

Dentre os catalisadores moleculares suportados no MIL-101(Cr), destaca-se o uso de diaminas ou triaminas, como a etilenodiamina ou a dietilenotriamina.^{52,57-61} Estas

moléculas se coordenam por um de seus átomos de nitrogênio aos SCIs formados no material, deixando os outros grupos amina disponíveis e gerando uma superfície contendo uma grande quantidade de sítios básicos. Um dos primeiros relatos deste tipo de abordagem foi publicado em 2008 por Férey *et al.* que obtiveram ótimas taxas de conversão e seletividade para o *trans*-cianocinamato de etila durante a condensação de Knoevenagel de benzaldeído e cianoacetato de etila, além de altos valores de TOF (próximo a 328 h^{-1}) quando comparados com aqueles obtidos usando a sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com grupos aminopropil (próximo a 32 h^{-1}).⁵² Nos últimos anos, este tipo de sistema já foi empregado em outras reações que necessitam de catálise básica, como a reação de Henry para a síntese de nitroalquenos obtendo bom desempenho.^{60,61}

Nos últimos anos, alguns estudos foram publicados a partir do suporte de outros tipos de moléculas, como polioxometalatos,^{62–67} ftalocianinas^{68,69} e catecolatos.⁷⁰ Um exemplo interessante do uso de moléculas coordenadas aos SCIs do MIL-101(Cr) para catálise foi publicado por Kim *et al.*, que criaram um catalisador assimétrico a partir da coordenação de um derivado do aminoácido L-prolina nos sítios de Cr(III). Com esta estratégia, excessos enantioméricos relativamente altos foram obtidos para a condensação aldólica assimétrica entre aldeídos e cetonas.⁷¹

Além do suporte de espécies ativas moleculares, os catalisadores formados pelo suporte de nanopartículas metálicas e bimetálicas no MIL-101(Cr) vêm apresentando desempenhos de bom a ótimo em uma grande variedade de reações, como hidrogenações, oxidações ou cicloadições.^{36,53,72–87}

Apesar do bom desempenho do MIL-101(Cr) como suporte de catalisadores, este próprio material vem sendo empregado com eficiência em processos catalíticos,

como sulfoxidação de sulfetos de arila e algumas reações de oxidação.^{54, 88–92} Em 2008, Kaskel *et al.*³⁶ mostraram pioneiramente o uso deste material como catalisador em algumas reações orgânicas. Eles encontraram que o MIL-101(Cr) tem uma atividade catalítica muito maior frente à adição de trimetilsililcianeto a benzaldeído quando comparada a outras RMOs, mesmo se uma quantidade menor de catalisador fosse usada.³⁶

Outro relato interessante foi publicado por Kholdeeva *et al.*,⁵⁴ onde foi evidenciado que o MIL-101(Cr) atua como um verdadeiro catalisador heterogêneo, ou seja, não há lixiviação de Cr para o meio homogêneo e toda a atividade catalítica do material pode ser, então, atribuída ao material sólido. Neste estudo, frente à oxidação de alcenos por *t*-butil-hidroperóxido gerando cetonas α, β -insaturadas, o MIL-101(Cr) apresentou seletividades de 86 a 93%.

Mais recentemente, Kholdeeva *et al.* testaram o MIL-101(Cr) frente à oxidação de cicloexeno e cicloexano em condições brandas. A partir destes estudos, eles mostraram que o MIL-101(Cr) apresenta grande eficiência e estabilidade quando seu desempenho era comparado a outras estruturas mesoporosas contendo sítios de Cr(III). Além do mais, este material pôde ser reusado durante cinco vezes consecutivas sem perda considerável do seu desempenho.^{90, 91}

Estes exemplos mostram que este material é um bom candidato a aplicações em catálise heterogênea, visto que não há lixiviação considerável de crômio durante os experimentos e o material é facilmente recuperado e reutilizado como catalisador.

1.2.2 Armazenamento de gases no MIL-101(Cr)

Do ponto de vista adsorptivo, RMOs, em geral, são altamente cristalinos e possuem um valor de área superficial e volume de microporos bastante altos. Além do mais, eles apresentam entalpia de adsorção moderada, o que permite o uso de condições brandas de regeneração. No entanto, a maioria das RMOs apresenta estabilidade térmica relativamente baixa e alguns são destruídos pela exposição a vapor de água ou umidade.³⁹ Ao contrário destas RMOs, o MIL-101(Cr) não apresenta estas desvantagens, podendo ser amplamente aplicado em processos de captura e armazenamento de gases.

Desde 2005, muitos estudos vêm sendo publicados com o uso de materiais baseados no MIL-101(Cr) para a adsorção dos mais variados gases, como H_2 ,^{19,93-101} H_2S ,⁴⁰ SF_6 ,^{39,102} e compostos orgânicos voláteis,^{39,43,45,103-107} mostrando uma grande versatilidade e um desempenho muitas vezes superior quando comparado a materiais análogos. No entanto, grande parte dos esforços têm sido voltados para a obtenção de materiais que possam capturar e armazenar gases como o CO_2 e o CH_4 pela sua importância ambiental.

O dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) são os dois principais gases emitidos nos dias de hoje que promovem o efeito estufa. No entanto, o nível de metano na atmosfera está começando a se estabilizar, enquanto que, em algumas regiões do mundo, o nível de CO_2 ainda está crescendo rapidamente. Desta maneira, a redução na emissão deste gás é um objetivo estratégico para o desenvolvimento energético.¹⁰⁸ Isto pode ser solucionado com o uso de processos de captura de CO_2 , dentre os quais os processos adsorptivos são bastante vantajosos. Apesar disto, o uso de carvão

ativado e zeólitos, que são matrizes comuns para adsorção, é limitado pelo custo de regeneração,^{109,110} tornando as RMOs possíveis adsorventes para este tipo de aplicação.

Llewellyn et al.¹⁰⁸ mostraram que o MIL-101(Cr), após purificação, apresenta uma capacidade de adsorção máxima de CO₂ a 50 bar de 40 mmol g⁻¹, que é um dos maiores valores publicado com relação a outras RMOs e sólidos porosos. O que pode ser explicado pela presença de sítios insaturados de coordenação no MIL-101(Cr), como foi relatado por Gumma *et al.* comparando as entalpias de adsorção a baixas pressões de CO₂, CH₄ e CO maiores para o MIL-101(Cr) em relação a outra RMO sem a presença de SCIs.³⁹ Outra característica interessante é que este material mostrou grande possibilidade de reciclagem na adsorção de CO₂, como mostrado por Li *et al.* em um estudo da cinética e equilíbrio de adsorção de CO₂ utilizando o MIL-101(Cr).¹¹¹

Mais recentemente, um estudo volumétrico visou obter mais detalhes das capacidades adsorptivas do MIL-101(Cr) frente a misturas binárias de CO₂ com outros gases (N₂, CH₄ e CO), o que mostrou que este material apresenta potencial para a separação de CO₂ e uma grande seletividade da adsorção de CO₂ frente a N₂. Além do mais, estes pesquisadores indicaram que a regeneração do material pode ser feita a 150 °C com uso de até cinco ciclos sem perda de desempenho.¹¹²

Assim como foi mostrado para a aplicação do MIL-101(Cr) em catálise heterogênea, a presença dos SCIs neste material é um fator determinante no seu desempenho e aplicação na captura e armazenamento de CO₂. Além do mais, isto permite uma via fácil de modificação superficial de modo a modular a superfície para certas aplicações. Este tipo de abordagem se mostrou um eficiente modo de

modificação para o aumento da capacidade e seletividade da adsorção de CO₂ nestas matrizes.^{100,113}

1.2.3 Modificações superficiais no MIL-101(Cr)

Como foi mostrado nas seções 1.2.1 e 1.2.2, a modificação superficial do MIL-101(Cr) através da coordenação de moléculas de interesse nos sítios de coordenação insaturados deste material é uma estratégia bastante explorada e tem impactos significativos no desempenho dos materiais produzidos nas respectivas aplicações.

No entanto, ao se preencher os SCIs do MIL-101(Cr) com moléculas que vão promover sua modificação superficial, o material perde a funcionalidade que um sítio vago de coordenação poderia promover a estas redes metalorgânicas. Além do mais, alguns estudos mostram que a combinação de funcionalidades, como a acidez de Lewis promovida pelos SCIs e a presença de grupos funcionais de interesse, pode gerar efeitos cooperativos, aumentando o desempenho do material em certas aplicações.¹¹⁴

Portanto, explorar outras formas de modificação superficial na estrutura do MIL-101(Cr) sem alterar a disponibilidade dos seus SCIs apresenta um grande interesse. Duas maneiras de se obter materiais análogos ao MIL-101(Cr) com superfícies modificadas seriam: a variação do ligante orgânico, utilizando um derivado do ácido tereftálico contendo grupos funcionais de interesse ou por modificação posterior à síntese; ou a variação do metal de transição, gerando um material de mesma estrutura, mas com uma reatividade dos SCIs diferenciada.

• Variação do metal

Em relação à variação do metal na subunidade inorgânica, na literatura se encontra relatos de diferentes *clusters* triméricos de carboxilatos metálicos que podem ser obtidos com alguns metais de transição, como cromo, ferro, vanádio, manganês, cobalto ou rutênio,¹¹⁵ indicando a possibilidade de obtenção de MOFs contendo estas subunidades trinucleares em sua estrutura. Mais especificamente na última década, uma série de RMOs formadas por subunidades metálicas trinucleares foi obtida contendo Co(II),¹¹⁶ Sc(III),¹¹⁷ V(III)¹¹⁸ e Fe(III).^{34, 119, 120}

Nos últimos anos, RMOs contendo a mesma estrutura do MIL-101(Cr) foram produzidas a partir do uso de diferentes metais em substituição ao Cr(III), como Fe(III), Al(III) e V(III), apresentando reatividade diferenciada.^{30, 121–123}

Aquele obtido com Fe(III), chamado de MIL-101(Fe), por exemplo, foi bastante explorado em ensaios catalíticos, no entanto, observa-se que este material não é tão estável química e termicamente como o MIL-101(Cr), já que durante seu uso em alguns casos há lixiviação do Fe(III) para o meio reacional e, dependendo das condições de reação, uma parcela de seu desempenho catalítico pode ser relacionado à catálise homogênea atribuída aos cátions dispersos no meio reacional. Apesar disto, nos casos onde o MIL-101(Fe) atua como um verdadeiro catalisador heterogêneo, muitas vezes sua eficiência é superior àquela do MIL-101(Cr).^{90, 91}

• Variação do ligante

No que se refere à variação do ligante orgânico, já foram obtidos análogos do MIL-101(Cr) usando o ácido 2-sulfotereftálico, o que gera a inserção de grupos ácido sulfônico (-SO₃H) em uma posição do anel aromático, ou o ácido 2,6-naftalenodi-

carboxílico, que possui dois anéis aromáticos acoplados ao invés de um como no ácido tereftálico.^{60, 124, 125} Outros grupos funcionais de interesse seriam os grupos $-NH_2$ e $-OH$, que poderiam conferir à superfície do MIL-101(Cr) uma certa basicidade ou polaridade, o que já foi considerado como favorável para a separação e armazenamento de CO_2 , por exemplo.¹¹⁴

De fato, a síntese do MIL-101(Cr) contendo grupos $-NH_2$ nos ligantes já foi relatada por Stock *et al.*¹²⁶ e os produtos obtidos não apresentaram uma grande diminuição da área superficial quando comparada com a área do MIL-101(Cr). No entanto, este processo de funcionalização consistiu na nitração do anel benzênico do ligante tereftalato na estrutura do MIL-101(Cr) seguida da redução deste grupo nitro gerando grupos $-NH_2$ na superfície do poro, como exemplificado na Figura 1.6. Este procedimento de quatro etapas, envolvendo síntese e purificação além do manuseio de ácido nítrico e sulfúrico concentrado, torna a funcionalização pós-sintética do MIL-101(Cr) com grupos $-NH_2$ um procedimento bastante demorado e complexo.¹²⁶ Apesar disto, o material obtido por esta rota pôde ser usado para a produção de nanopartículas de Pd(0) e subsequente aplicação em uma reação catalítica de desalogenação de haletos de arila com rendimentos razoáveis.⁸²

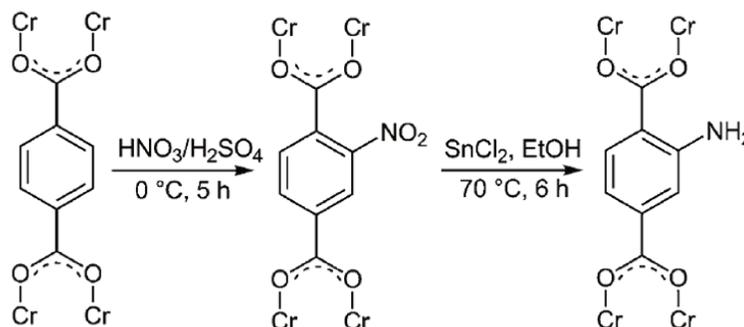


Figura 1.6: Esquema da funcionalização pós-síntese do MIL-101(Cr). Figura retirada da referência 126.

Recentemente, alguns pesquisadores conseguiram desenvolver rotas diretas para a obtenção do MIL-101(Cr) funcionalizado com grupos $-NH_2$ a partir da troca do ácido tereftálico pelo ácido 2-aminotereftálico como ligante na síntese do material. Estas rotas, no entanto, geram materiais que apresentam partículas com tamanho da ordem de nanômetros e baixa organização estrutural, o que é uma desvantagem para certos tipos de aplicações.^{127,128}

Desta forma, de acordo com o que foi mostrado, apesar de a variação do metal ou do ligante nestes sistemas trazer algumas vantagens, como mudança de reatividade ou melhora de desempenho, os materiais modificados apresentam algumas características que fazem com que seu uso seja restrito, como uma maior desordem estrutural ou perda de estabilidade química ou térmica. Este tipo de problema pode ser solucionado através de uma estratégia cada vez mais comum na síntese de redes metalorgânicas: a formação de RMOs de componentes (ligantes ou metais) mistos.

1.3 RMOs de componentes mistos

Nos últimos anos, há um crescente interesse na obtenção de RMOs que possuem uma certa complexidade em relação às funcionalidades presentes no material de modo a conferir a estes materiais propriedades físicas e químicas adaptadas e direcionadas a certos tipos de aplicações. Este tipo de estrutura complexa é facilmente obtida com RMOs, já que estes materiais possuem um componente orgânico que possibilita a incorporação de diferentes grupos funcionais.²⁰ Vários exemplos são conhecidos na literatura a partir do uso de uma mistura de ligantes ou metais na síntese

de RMOs, de modo que os diferentes ligantes ou metais tenham o mesmo papel estrutural no material. Isto gera uma espécie de solução sólida na qual as proporções dos ligantes e dos metais podem ser ajustadas, levando ao controle da composição e do tamanho dos poros e, portanto, ao controle de certas propriedades.¹²⁹

A estes tipos de materiais dá-se o nome de RMOs de componentes mistos (do inglês, *mixed-component metal-organic frameworks* ou MC-MOFs) e grandes avanços vêm sendo alcançados na síntese destas estruturas nos últimos anos. Em relação ao caso de RMOs de componentes mistos que se apresentam como soluções sólidas, há duas possibilidades: aqueles formados por uma mistura de ligantes e aqueles formados por uma mistura de metais.¹²⁹

1.3.1 Ligantes mistos

O principal objetivo da síntese de RMOs de ligantes mistos é a introdução de múltiplas funcionalidades nos poros do material nanoestruturado. Isto se dá pelo uso de mais de um tipo de ligante no processo de síntese do material. No entanto, estes ligantes devem possuir comprimentos de ponte similares (ou seja, a distância entre os dois pontos de coordenação), grupos doadores semelhantes e solubilidades próximas, de modo que eles sejam incorporados de maneira equivalente na RMO gerando uma única fase com os ligantes incluídos em posições aleatórias, como esquematizado na Figura 1.7.

Esta abordagem possui uma grande potencialidade na formação de sistemas contendo um variado número de grupos funcionais. Um exemplo bastante relevante é o trabalho publicado recentemente por Yaghi *et al.*¹³⁰ que é baseado em RMOs com a mesma estrutura do MOF-5, conhecidos como IRMOFs. Estes pesquisado-

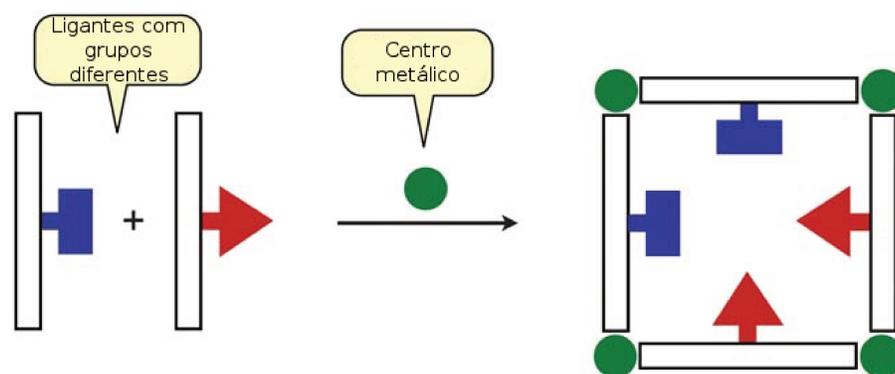


Figura 1.7: Representação esquemática da formação de um MOF de ligantes mistos. Figura adaptada da referência 129.

res conseguiram sintetizar e caracterizar um grande número de RMOs de ligantes mistos utilizando oito derivados do ácido tereftálico com diferentes funcionalidades (Figura 1.8), chegando em sistemas que contém até oito diferentes grupos funcionais na superfície dos poros, que foram chamados de MTV-MOFs (do inglês, *multivariate metal-organic frameworks*). Este avanço possibilitou a obtenção de materiais adaptados para a adsorção de gases, já que se observou a tendência de que os RMOs que continham uma maior variedade de grupos funcionais apresentavam uma maior capacidade de adsorção de CO_2 e de H_2 frente a materiais com menor variedade de grupos. Isto foi explicado devido ao fato de que a presença de sequências distintas de funcionalidades na estrutura do poro cria ambientes químicos complexos que podem gerar propriedades diferenciadas.¹³⁰

Tanto este trabalho como outros já publicados mostram que algumas propriedades são moduladas de acordo com a proporção dos ligantes utilizados na síntese, podendo haver um ajuste de performance a partir do controle da razão molar dos ligantes utilizados na síntese.^{121, 131, 132} No entanto, como mostrado por Lin *et al.*,¹²¹ em alguns casos a variação da proporção dos ligantes gera a formação de estruturas diferentes.

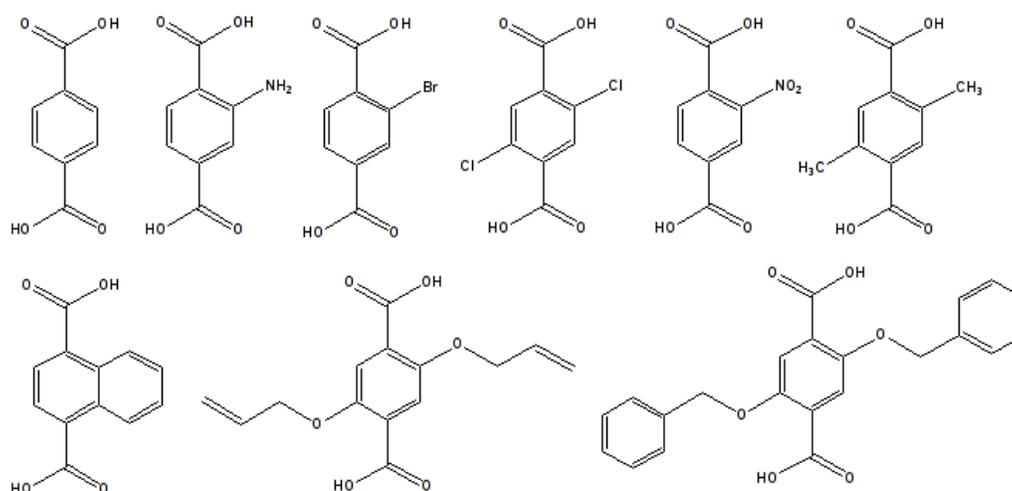


Figura 1.8: Derivados do ácido tereftálico utilizado na síntese dos MTV-MOFs.

Estes pesquisadores estavam avaliando a síntese do MIL-101(Fe) utilizando misturas de ácido tereftálico e de seu derivado com grupos amino, o 2-aminotereftálico, e verificaram que uma estrutura diferente do MIL-101(Fe) era formada quando se utilizava uma fração molar do ácido 2-aminotereftálico maior que 17,5% em relação ao número de mols de ligante total. Desta maneira, a incorporação de ambos ligantes na estrutura cristalina são processos com diferentes cinéticas e, portanto, variações nas suas proporções pode fazer com que um ou outro seja incorporado preferencialmente ou até causar a formação de outras estruturas.^{121,129}

Para o MIL-101(Cr), no entanto, não há nenhum relato de sistemas contendo diferentes ligantes na sua estrutura. Isto indica que estudos neste sentido devem ser efetuados para avaliar a possibilidade de inclusão de grupos de interesse, como grupos $-NH_2$ ou $-OH$, dispersos em sua superfície. Para isto, os ácidos 2-aminotereftálico e 2,5-dihidroxitereftálico (Figura 1.9) podem ser usados em substituição parcial ao ácido tereftálico utilizado na síntese do MIL-101(Cr).

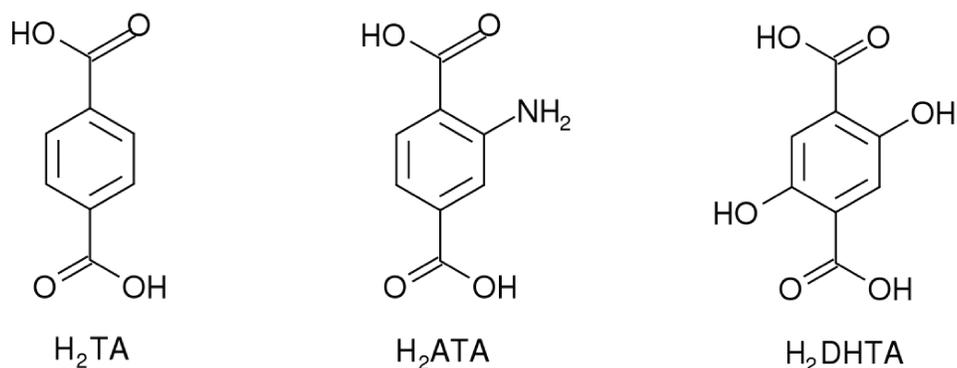


Figura 1.9: Estrutura dos diácidos utilizados no trabalho, com H₂TA, H₂ATA e H₂DHTA representando o ácido tereftálico, ácido 2-aminotereftálico e ácido 2,5-dihidroxitereftálico, respectivamente.

1.3.2 Metais mistos

Além da incorporação de mais de um ligante na estrutura, há a possibilidade de se formar MC-MOFs a partir do uso de mais de um centro metálico na síntese, como é esquematizado na Figura 1.10. Nos últimos anos, muitos exemplos deste tipo de materiais vêm sendo relatados na literatura, mostrando que a incorporação de diferentes metais em estruturas já conhecidas gera materiais com propriedades diferentes, como variação na adsorção de gases ou luminescência.^{34, 133, 134}

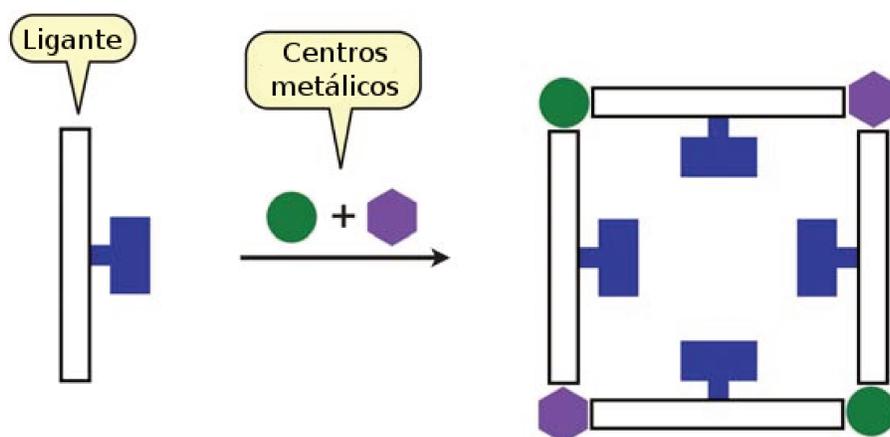


Figura 1.10: Representação esquemática da formação de um MOF de metais mistos. Figura adaptado da referência 129.

Um exemplo a ser ressaltado é a obtenção de um MOF de ítrio dopado com alguns lantanídeos, chamados de MIL-78(Y,Ln), como relatado por Férey *et al.* em 2004.³⁴ Neste artigo, os pesquisadores apresentam a síntese de MOFs com a mesma estrutura do MIL-78(Y) contendo dopagem de Eu, Tb e Dy, gerando materiais com emissões bastante eficientes na faixa da luz visível.

Assim como no caso dos MOFs de ligantes mistos, observa-se que esta estratégia também é eficaz na obtenção de materiais com propriedades adaptadas a certas aplicações a partir do uso de diferentes proporções dos metais em questão, o que torna o estudo de sistemas análogos a este bastante interessante, como, por exemplo, a obtenção de materiais com a estrutura do MIL-101, mas contendo diferentes metais, como Cr(III) e Fe(III).

Capítulo 2

Objetivos

Os objetivos deste trabalho se baseiam no desenvolvimento de materiais com estrutura semelhante a do MIL-101(Cr) utilizando misturas de componentes e podem se dividir em duas vertentes principais: com foco no componente orgânico, a avaliação dos materiais resultantes do uso de sistemas contendo misturas de ligantes na síntese; e, explorando os componentes inorgânicos do material, o desenvolvimento de materiais a partir de sistemas contendo misturas de fontes de metais de transição.

2.1 Sistemas contendo diferentes ligantes

O objetivo desta parte do trabalho foi o estudo da síntese e a caracterização de redes metalorgânicas análogas ao MIL-101(Cr) contendo grupos de interesse na superfície do material.

Esta proposta de modificação consistiu no uso de derivados do ácido tereftálico, como os ácidos 2-aminotereftálico e 2,5-dihidroxitereftálico, para a obtenção de materiais com a mesma estrutura do MIL-101(Cr) e diferentes grupos funcionais na

superfície dos poros, de modo a obter materiais com superfície funcionalizável e com reatividade diferenciada.

Desta forma, o desenvolvimento dos materiais foi avaliado a partir da substituição do ácido tereftálico no processo de síntese do MIL-101(Cr) pelos seus derivados, visando obter materiais contendo uma mistura de ligantes e grupos funcionais dispersos em sua superfície.

2.2 Sistemas contendo diferentes metais

Nesta parte do trabalho, no entanto, pretendeu-se modificar a subunidade inorgânica trinuclear do material a partir do uso de misturas de dois cátions metálicos: Cr(III) e Fe(III).

Portanto, diferentes proporções de substituição do Cr(III) por Fe(III) foram utilizadas visando a formação de materiais contendo a mesma estrutura do MIL-101(Cr), mas com propriedades diferentes devido à incorporação dos dois metais no material.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Reagentes

- Sais de metais de transição trivalentes: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$);
- Ácido tereftálico (Acros Organics, $>99\%$), ácido 2-aminotereftálico (Acros Organics, $>99\%$) e ácido 2,5-dihidroxitereftálico (Aldrich, 98%);
- Ácido fluorídrico (HF, Vetec, 48% em massa);
- Solventes: H_2O destilada e etanol absoluto (J.T. Baker, 99,60%).

3.2 Síntese do MIL-101(Cr)

A síntese deste material foi feita seguindo o procedimento relatado por Férey *et al.*,³⁵ sendo a única diferença a temperatura aplicada no tratamento hidrotérmico, que neste trabalho utilizamos 180 °C.

Desta forma, para a síntese do MIL-101(Cr), misturou-se 0,319 g (1,92 mmol)

de ácido tereftálico (H_2TA) com 0,7679 g (1,92 mmol) de nitrato de crômio nonaidratado ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Aos sólidos, foram adicionados 9,6 mL de H_2O com agitação. À suspensão resultante, foram adicionados 69 μL (1,92 mmol) de ácido fluorídrico 48%(m/m) (HF) e a agitação foi mantida por 20 min.

A suspensão foi então transferida para um copo de Teflon[®] de uma autoclave, mantendo um volume de preenchimento de 50% do volume total do copo. Este foi colocado dentro da autoclave, que foi fechada devidamente e transferida para um forno onde permaneceu a 180 °C por 8 h. A autoclave foi resfriada ao ar e, após arrefecer, foi aberta. O sistema resultante se apresentou na forma de uma suspensão de um sólido esverdeado em uma solução incolor, que foi filtrada inicialmente utilizando uma peneira de malha metálica de *mesh* 325, de modo a retirar parte do ácido tereftálico que não reagiu e se recristalizou durante o resfriamento da autoclave.

A suspensão foi, então, filtrada com auxílio de funil de Büchner e papel de filtro com gramatura de 80 g m⁻² e o sólido obtido foi lavado com água destilada. A secagem do sólido obtido foi feita em dessecador com sílica gel e, quando seco, foi transferido para um frasco de plástico. A massa final do produto obtido foi de, aproximadamente, 400 mg.

3.3 Síntese utilizando derivados do ácido tereftálico

Para a síntese dos materiais a partir da substituição completa do ácido tereftálico por seus derivados, utilizou-se um procedimento idêntico àquele da síntese do MIL-101(Cr). Desta maneira, ao invés da quantidade mostrada de H_2TA , utilizou-se 0,347 g (1,92 mmol) de ácido 2-aminotereftálico (H_2ATA) ou 0,380 g (1,92 mmol) de ácido

2,5-dihidroxitereftálico (H₂DHTA).

Vale ressaltar que, nestes casos, ao se abrir a autoclave, o produto resultante em ambos os casos se apresentava como uma suspensão de um sólido escuro em uma solução de coloração amarela, que após filtração, lavagem com H₂O e secagem, a massa do produto obtido foi de, aproximadamente, 100 mg.

3.4 Síntese utilizando misturas de ligantes

A síntese utilizando a mistura de ligantes consiste no uso de uma mistura do H₂TA com seu derivado como fonte dos ligantes orgânicos, garantindo que o número de mol total dos ligantes seja equivalente ao número de mol do H₂TA na síntese do MIL-101 convencional, ou seja, 1,92 mmol. Desta forma, explorou-se o uso de frações molares dos derivados de ácido tereftálico de 10, 20, 30 e 40% em relação ao número total de mol dos ligantes. As quantidades em massa e em mol dos ligantes utilizados são mostradas na Tabela 3.1. Vale ressaltar que a massa do produto obtida nestas etapas foi menor que aquela obtida para a síntese do MIL-101(Cr): entre 200 e 300 mg.

Tabela 3.1: Quantidades em massa (m_{ta} , m_{nh2} e m_{oh}) e em mol (n_{ta} , n_{nh2} e n_{oh}) dos ligantes utilizados na síntese dos materiais empregando a mistura de ligantes: H₂TA, H₂ATA e H₂DHTA, respectivamente.

AMOSTRA	m_{ta} (g)	n_{ta} (mmol)	m_{nh2} (g)	n_{nh2} (mmol)	m_{oh} (g)	n_{oh} (mmol)
10%NH ₂	0,287	1,73	0,0347	0,192	-	-
20%NH ₂	0,255	1,53	0,0695	0,384	-	-
30%NH ₂	0,223	1,32	0,104	0,576	-	-
40%NH ₂	0,191	1,15	0,139	0,768	-	-
10%OH	0,287	1,73	-	-	0,0380	0,192
20%OH	0,255	1,53	-	-	0,0760	0,384
30%OH	0,223	1,32	-	-	0,114	0,576
40%OH	0,191	1,15	-	-	0,152	0,768

O procedimento de síntese consiste na mistura das quantidades discriminadas dos ácidos orgânicos da Tabela 3.1. Com exceção da quantidade dos ácidos orgânicos, o restante do procedimento foi repetido como descrito na seção 3.2.

3.5 Síntese utilizando misturas de metais

Para a síntese utilizando misturas de metais, avaliou-se a substituição parcial e completa da fonte de crômio(III) pelo sal de ferro(III), garantindo sempre que a quantidade total, em mol, do metal adicionado fosse equivalente à quantidade em mol de Cr(III) utilizada na síntese convencional do MIL-101(Cr) (seção 3.2). Desta forma, diversas frações molares do sal de Fe(III) foram utilizadas em um procedimento idêntico àquele utilizado para a síntese do MIL-101(Cr), com exceção das quantidades dos sais utilizadas, que estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quantidades em massa (m_{Cr} e m_{Fe}) e em mol (n_{Cr} e n_{Fe}) dos sais trivalentes utilizados na síntese dos materiais empregando a mistura de metais: $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente.

AMOSTRA	m_{Cr} (g)	n_{Cr} (mmol)	m_{Fe} (g)	n_{Fe} (mmol)
6%Fe	0,722	1,81	0,0465	0,115
11%Fe	0,683	1,71	0,0852	0,211
20%Fe	0,614	1,54	0,155	0,384
33%Fe	0,514	1,29	0,256	0,634
50%Fe	0,384	0,960	0,388	0,960
67%Fe	0,253	0,634	0,519	1,29
100%Fe	-	-	0,775	1,92

3.6 Purificação dos materiais obtidos

Todos os materiais foram purificados após sua síntese de modo a eliminar parcelas dos ácidos orgânicos que possivelmente não reagiram e ficaram ocluídos nos

poros do material. O método utilizado foi aquele relatado por Hong *et al.*⁵⁷ e consiste num tratamento triplo com solventes: tratamentos com água destilada e etanol a quente visando retirar por solubilização os ácidos orgânicos que não reagiram e um tratamento com uma solução de fluoreto de amônio visto que o ânion fluoreto pode substituir moléculas dos ácidos orgânicos que estejam coordenadas às posições axiais das subunidades inorgânicas trinucleares presentes no material.

Inicialmente, ao produto da síntese, foram adicionados 20 mL de H₂O destilada em um balão de fundo redondo contendo um condensador sobre uma manta de aquecimento. O sistema foi mantido a aproximadamente 70 °C por 5 h sob agitação. Após este período, a suspensão foi filtrada com papel de filtro e lavada com H₂O destilada quente.

O segundo passo foi o tratamento do produto com 20 mL de etanol que foi mantido no mesmo aparato experimental a aproximadamente 60 °C por 3 h sob agitação, seguido da filtração da suspensão e lavagem com etanol quente.

Na terceira etapa, o produto resultante foi submerso em 20 mL de uma solução de NH₄F de concentração igual a 30 mmol L⁻¹, que foram colocados no mesmo sistema experimental, submetendo a uma temperatura de aproximadamente 70 °C por 10 h sob agitação. A suspensão resultante foi filtrada usando funil de Büchner e papel de filtro com gramatura de 80 g m⁻² e lavada com H₂O destilada quente. Finalmente, o sólido foi colocado em um dessecador contendo sílica gel azul para secagem, foi triturado e transferido para um frasco de plástico.

3.7 Caracterização

As análises dos materiais resultantes nesta etapa do projeto foram feitas utilizando os métodos de difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível, análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os detalhes experimentais são descritos a seguir.

3.7.1 Difratometria de raios X pelo método de pó

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com monocromador de grafite a 40 kV e 30 mA, em temperatura ambiente. A região analisada foi de $1,4$ a 50° (2θ) com velocidade de $2 \text{ min}^{-1}(2\theta)$. As fendas de divergência, espalhamento e recepção foram de $0,5^\circ$, $0,5^\circ$ e $0,3 \text{ mm}$ respectivamente.

Para a simulação dos difratogramas, utilizou-se o programa Mercury versão 3.0 (Cambridge Crystallographic Data Center) a partir das estruturas cristalinas do MIL-101(Cr) (obtida do trabalho publicado por Millange *et al.*³⁸), do MIL-53(Cr)as (Cambridge Structural Database n°. 181153) e da goetita (American Mineralogist Crystal Structure Database n°. 0002226).

3.7.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Foram produzidas pastilhas contendo uma dispersão do material sólido em KBr com quantidades de aproximadamente 1% em massa da amostra. A análise foi feita com resolução de 4 cm^{-1} , acumulação de 20 varreduras utilizando-se o espectrômetro FT-IR ABB Bomem MB Series, modelo MB-100E.

3.7.3 Análise de área superficial e volume de poro por adsorção de N_2

As medidas de adsorção e dessorção de N_2 , a uma temperatura de 77,4 K, foram realizadas com um equipamento ASAP 2010 (Micrometrics) na faixa de pressão relativa P/P_0 de 1×10^{-4} até 1 ou com um equipamento NOVA 4200 (Quantachrome) na faixa de pressão relativa P/P_0 de 5×10^{-2} até 1. As amostras foram tratadas a 150 °C durante 12 h sob vácuo.

3.7.4 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

As amostras sólidas obtidas foram submetidas à espectroscopia na região do ultravioleta e visível na faixa de 200 a 800 nm utilizando um espectrofotômetro da Cary modelo 5000, com resolução espectral de 0,01 nm. As amostras foram transferidas para um porta amostra contendo uma lâmina de quartzo e este foi acoplado ao sistema de refletância difusa para captura do espectro. A conversão do espectro de refletância para absorbância foi feita utilizando o software do equipamento.

3.7.5 Ressonância magnética nuclear de ^1H

• Preparo da amostra

Inicialmente, se preparou uma solução estoque de NaOD em D_2O ao se dissolver 75 μL de uma solução comercial de NaOD (NaOD/ D_2O 40%(m/m), Aldrich, >98% D) em 3,025 mL de D_2O (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., 99,9% D).

Em um frasco plástico, adicionou-se, então, uma ponta de espátula do material, 0,4 mL de D_2O e 0,2 mL da solução estoque previamente preparada, visando a degradação do material e dissolução dos ácidos orgânicos no solvente. O frasco foi fechado e selado com filme plástico e submetido à ultrassom. Após isto, os frascos foram centrifugados e o sobrenadante foi transferido para tubo de RMN.

• Detalhes do equipamento

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) foram adquiridos utilizando os equipamentos da Bruker modelos 250 e Avance III 400. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados pelo sinal de clorofórmio deuterado em 7,26 ppm.

3.7.6 Análise elementar (CHN)

Pesaram-se cerca de 1,0 mg de amostra previamente seca a vácuo em uma cápsula de liga de estanho sendo analisada em um equipamento Perkin Elmer Série II Modelo 2400. A análise foi feita em duplicata para cada amostra.

3.7.7 Fluorescência de raios X

Cerca de 200 mg de amostra previamente seca a vácuo foi prensada para obter uma pastilha com diâmetro de aproximadamente 12 mm. Para as medidas, utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios por energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-700. Utilizou-se uma fonte de Rh operando com uma tensão de 50 kV e corrente de 14 μA . O espectro foi obtido de 0 a 40 keV com passos de 0,02 keV. O teor de cromo e ferro nas amostras foi obtido através do tratamento dos espectros de fluorescência utilizando o método dos parâmetros fundamentais.

3.7.8 Análise termogravimétrica

Os materiais foram analisados sob atmosfera de ar sintético a partir da temperatura ambiente até 990 °C com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em um equipamento da TA Instruments Modelo 2950 utilizando cadinho de alumina como porta-amostra. O fluxo dos gases utilizados foi sempre igual a 100 mL min^{-1} .

3.7.9 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um JEOL 6360-LV com canhão de elétrons do tipo termiônico utilizando elétrons secundários. As amostras foram analisadas sobre porta-amostras de latão e recobertas com ouro.

Medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram feitas em alguns pontos de algumas amostras. Nestes casos, as amostras também foram analisadas sobre porta-amostras de carbono utilizando o modo de feixes retroespalhados.

Capítulo 4

Sistemas contendo diferentes ligantes

Devido ao grande número de amostras produzidas com o uso de diferentes proporções molares dos ligantes substituídos e do ácido tereftálico pode-se relacionar a nomenclatura utilizada para cada amostra na apresentação dos resultados e suas discussões com as proporções molares dos ligantes utilizados na síntese (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Nomenclatura das amostras e as frações molares dos ligantes empregadas, onde X_{ta} , X_{nh2} e X_{oh} correspondem às proporções molares de H₂TA, H₂ATA e H₂DHTA, respectivamente.

Amostra	X_{ta}	X_{nh2}	X_{oh}
MIL-101(Cr)	1,0	-	-
10%NH ₂	0,9	0,1	-
20%NH ₂	0,8	0,2	-
30%NH ₂	0,7	0,3	-
40%NH ₂	0,6	0,4	-
100%NH ₂	-	1,0	-
10%OH	0,9	-	0,1
20%OH	0,8	-	0,2
30%OH	0,7	-	0,3
40%OH	0,6	-	0,4
100%OH	-	-	1,0

4.1 Estrutura

De modo a avaliar a estrutura dos materiais, foram utilizadas duas técnicas principais: a difração de raios X, que permite observar a estrutura a longa distância no material; e a espectroscopia na região do infravermelho, que indica os grupos funcionais presentes na estrutura.

A técnica de difração de raios X pelo método de pó se baseia na avaliação do perfil de difração de uma amostra policristalina de modo a indicar evidências de formação da estrutura cristalina que pretendemos sintetizar, no caso, a estrutura do MIL-101(Cr). A síntese convencional do MIL-101(Cr) deu origem a um sólido na forma de um pó fino esverdeado, cujo perfil de difração está apresentado na Figura 4.1b e concorda com os perfis de difração apresentados na literatura.^{35,57} Além do mais, a partir da estrutura cristalina do MIL-101(Cr), o perfil de difração deste material foi simulado e está apresentado na Figura 4.1 para comparação. Observa-se que os perfis de difração tanto da amostra MIL-101(Cr) quanto àquele simulado são bastante concordantes em relação aos valores de 2θ e intensidades relativas dos picos de difração, indicando que esta amostra possui a mesma estrutura cristalina do MIL-101(Cr).

Como uma primeira abordagem para a inserção de grupos funcionais nos poros do material, todo H_2TA usado na síntese dos materiais foi substituído por seus derivados, o que resultou na síntese das amostras 100% NH_2 e 100% OH , quando H_2ATA e H_2DHTA foram usados, respectivamente. Os difratogramas destas amostras podem ser observados na Figura 4.2 em comparação com o perfil de difração da amostra MIL-101(Cr).

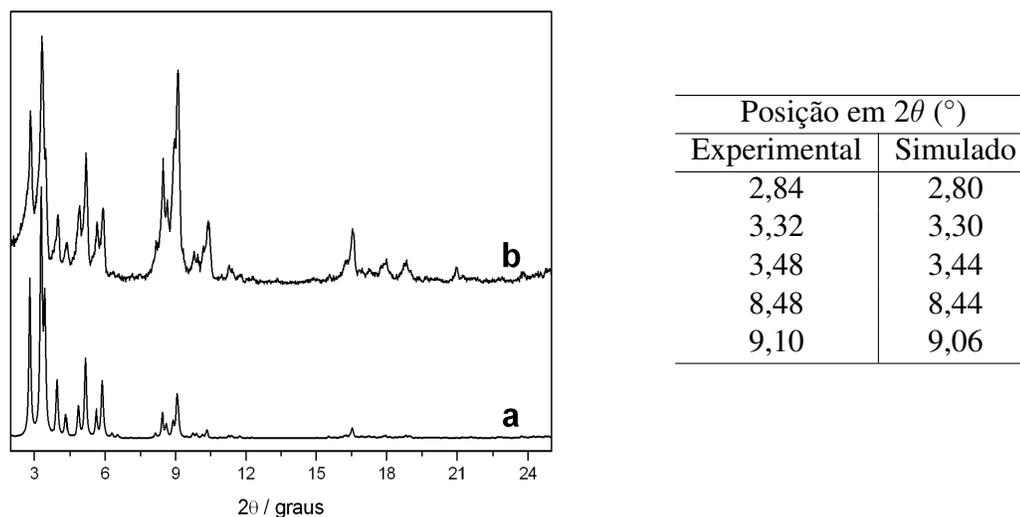


Figura 4.1: Perfil de difração de raios X da amostra MIL-101(Cr) (b) obtida pela síntese convencional e a simulação do perfil de difração deste material (a). A tabela à direita indica os valores de 2θ de alguns picos dos perfis de difração experimental e simulado do MIL-101(Cr).

Como se pode observar, os materiais obtidos a partir da substituição de H_2TA pelos seus derivados não apresentam em seus difratogramas picos na região de 2θ esperada para uma estrutura semelhante a do MIL-101(Cr). Isto indica que a estrutura do material não pôde ser formada nestas condições com o uso destes ligantes, evidenciando uma possível influência dos diferentes grupos na posição do anel benzênico no processo de formação da estrutura cristalina. Algumas modificações no método de síntese, como a variação da temperatura ($150\text{ }^\circ\text{C}$) ou do tempo de tratamento hidrotérmico (16 h) foram executadas, mas também não produziram materiais com estrutura cristalina evidente.

No decorrer do trabalho, no entanto, alguns pesquisadores desenvolveram métodos de síntese direta com o uso de H_2ATA utilizando menores temperaturas ou meios de reação básicos. Eles obtiveram materiais com 100% de funcionalização e com evidências da estrutura do MIL-101(Cr).^{127,128} Apesar disto, estes materi-

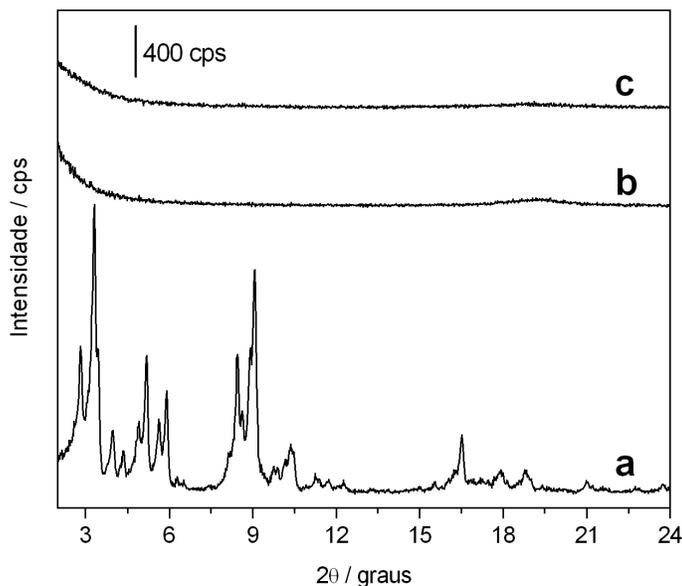


Figura 4.2: Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando os ligantes: (b) H_2DHTA (100%OH) e (c) H_2ATA (100% NH_2) na síntese da rede metalorgânica. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.

ais se apresentavam na forma de partículas nanométricas com certo grau de desordem estrutural, o que não é vantajoso para aplicações como catálise heterogênea ou adsorção de gases, já que, nestes casos, as partículas tem que ser facilmente separadas do sistema e a integridade da estrutura do material é bastante importante. A necessidade de inclusão destes grupos funcionais com a manutenção de uma estrutura bem organizada faz com que outros métodos de síntese devam ser empregados, o que pode ser conseguido através do uso de meios reacionais contendo uma mistura de diferentes ligantes, como já mostrado em outros relatos da literatura.¹³⁰

Desta maneira, nas Figuras 4.3 e 4.4 pode-se observar os difratogramas obtidos para as amostras produzidas através destes sistemas.

Nas amostras obtidas com o uso de derivados do ácido tereftálico, pode-se ob-

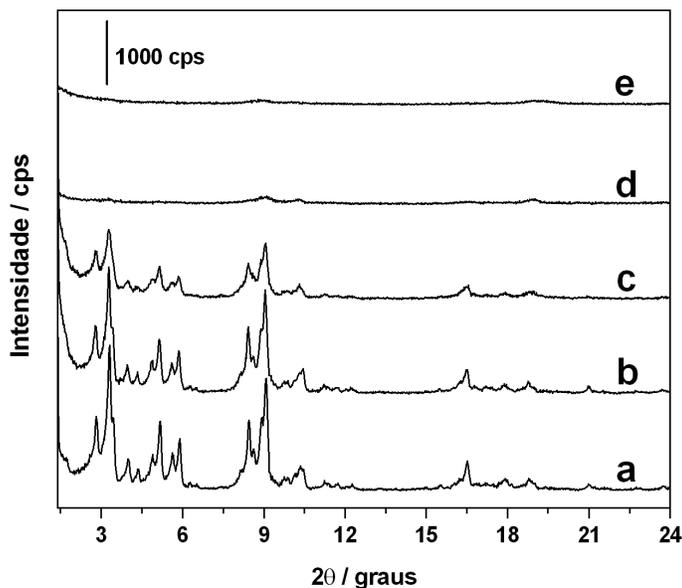


Figura 4.3: Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H₂TA e H₂ATA: (b) 10%NH₂; (c) 20%NH₂; (d) 30%NH₂; e (e) 40%NH₂. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.

servar uma diminuição da intensidade dos picos de difração nos perfis conforme se aumenta a proporção utilizada do ligante substituído. Isto fica mais evidente nos difratogramas das amostras sintetizadas usando uma porcentagem molar do ligante substituído igual a 30 ou 40%, pois os picos que aparecem são largos e pouco intensos, perfil característico de materiais com baixa organização a longa distância e, portanto, não há evidências significativas da formação da estrutura do MIL-101(Cr). Desta forma, conclui-se que a incorporação do ligante substituído, de alguma forma, influencia o processo de cristalização do material e, portanto, existe um máximo de proporção do ligante substituído para que este processo gere um sólido cristalino e com estrutura análoga a do MIL-101(Cr), utilizando esta estratégia de síntese.

As amostras obtidas utilizando uma proporção molar do ligante substituído de até

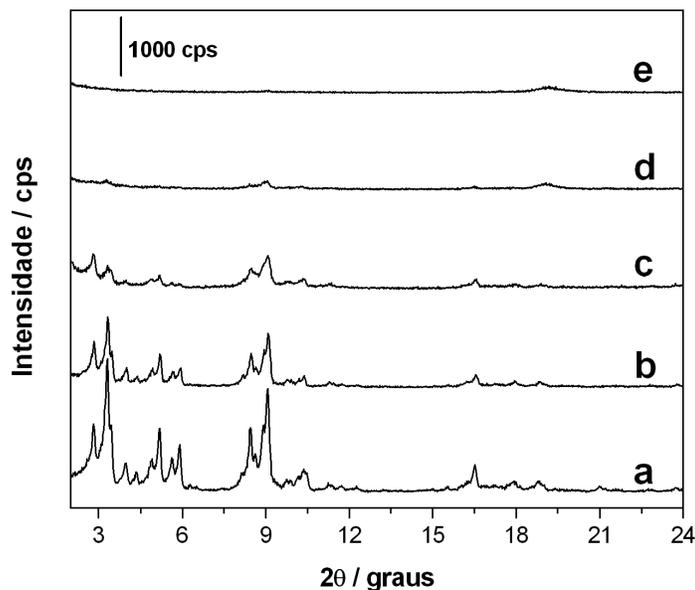


Figura 4.4: Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H_2TA e H_2DHTA : (b) 10%OH; (c) 20%OH; (d) 30%OH; e (e) 40%OH. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.

20% apresentam em seu perfil de difração picos em posições bastante próximas aos picos que aparecem no perfil do MIL-101(Cr). Além do mais, há concordância nas intensidades relativas destes difratogramas das amostras e do MIL-101(Cr), como se pode observar nas Figuras 4.3 e 4.4. Estes fatos indicam que os materiais produzidos utilizando X_{nh2} ou X_{oh} de até 0,2 apresentam uma estrutura cristalina análoga a do MIL-101(Cr). No entanto, esta técnica não apresenta evidências concretas da incorporação dos ligantes substituídos na estrutura do material, o que será fruto de estudos utilizando outras técnicas de caracterização, como a espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Do ponto de vista estrutural, certas absorções características de radiação na região do infravermelho indicam os grupos funcionais presentes na amostra, visto que estas

podem ser atribuídas a modos normais de vibração com absorção em números de onda específicos. As amostras foram submetidas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e seus resultados são mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6 em comparação ao espectro do MIL-101(Cr).

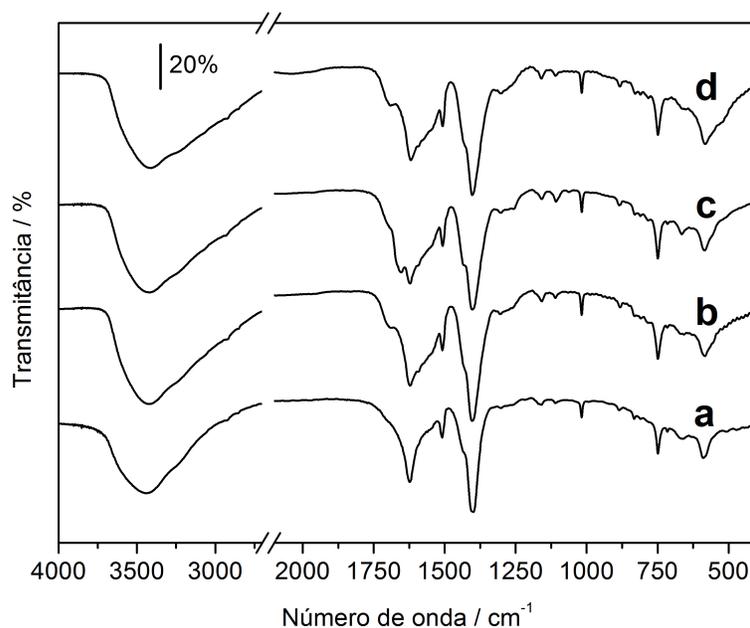


Figura 4.5: Espectros de absorção na região do IV obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H₂TA e H₂ATA: (b) 10%NH₂; (c) 20%NH₂; e (d) 30%NH₂. O espectro obtido para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. A região do espectro entre 2700 e 2100 cm⁻¹ foi retirada por não apresentar bandas de absorção.

Para o espectro do MIL-101(Cr), curva (a) nas Figuras 4.5 e 4.6, pode-se observar duas bandas intensas em aproximadamente 1620 e 1400 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a modos de estiramento assimétrico e simétrico de grupos carboxilatos, respectivamente.¹³⁵ Uma evidência do modo de coordenação destes grupos no material pode ser observada pela diferença entre os números de onda da banda atribuída ao modo vibracional do estiramento assimétrico e daquela atribuída ao modo de estiramento simétrico (δ). Para o MIL-101(Cr), δ é igual a aproximadamente 120 cm⁻¹,

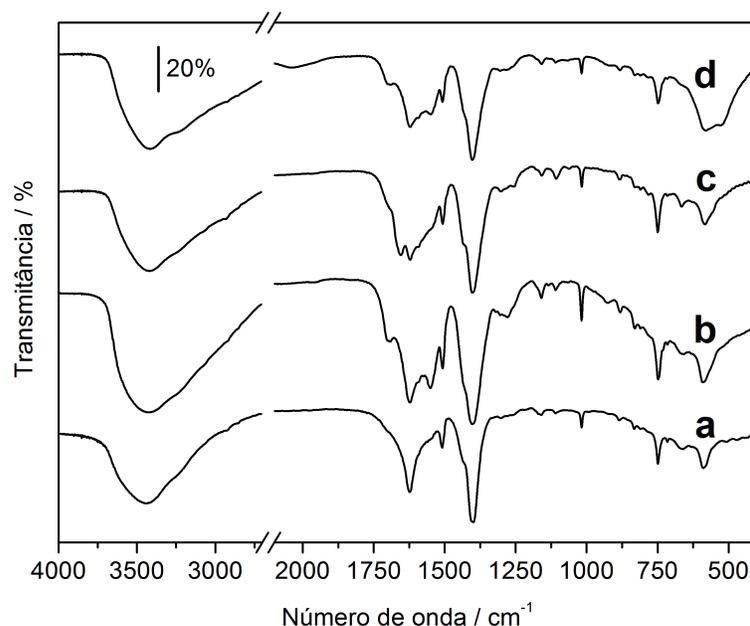


Figura 4.6: Espectros de absorção na região do IV obtidos para as amostras produzidas empregando a mistura dos ligantes H₂TA e H₂DHTA: (b) 10%OH; (c) 20%OH; e (d) 30%OH. O espectro obtido para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. A região do espectro entre 2700 e 2100 cm⁻¹ foi retirada por não apresentar bandas de absorção.

valor que é bastante próximo aos valores de diversos complexos contendo grupos carboxilatos em modo de coordenação em ponte, o que concorda com a estrutura do MIL-101(Cr) apresentada.¹³⁶

Adicionalmente, as bandas presentes em aproximadamente 1500 e 1010 cm⁻¹ podem ser atribuídas a modos vibracionais de estiramento e deformação das ligações C-C de anel aromático e a banda situada em 748 cm⁻¹ pode ser referente a modos de deformação das ligações do grupo carboxilato, presentes na estrutura dos tereftalatos.^{137,138}

No espectro do MIL-101(Cr) obtido também se pode observar uma banda larga próxima a 580 cm⁻¹, que pode ser atribuída a um modo vibracional de estiramento assimétrico das ligações do grupo Cr₃O ($\nu_{asym}(\text{Cr}_3\text{O})$) presente na subunidade inor-

gânica.¹³⁸ Isto também concorda com a formação da estrutura do MIL-101(Cr), que apresenta uma rede tridimensional composta por estas subunidades inorgânicas trinucleares ligadas por moléculas de tereftalato em ponte. Adicionalmente, o espectro apresenta uma banda larga próxima a 3500 cm^{-1} que pode ser atribuída a modos de estiramento O-H de moléculas de água de hidratação e daquelas coordenadas à posição axial do *cluster* inorgânico.

As evidências obtidas a partir do espectro na região do infravermelho para esta amostra concordam com a estrutura proposta para o MIL-101(Cr), indicando que este foi sintetizado e não apresenta impurezas em grande quantidade.

Os materiais obtidos através das misturas de ligantes apresentam espectros na região do infravermelho semelhantes àquele do MIL-101(Cr), o que indica que nestes casos também há a presença dos íons tereftalato e das subunidades inorgânicas nos materiais. No entanto, algumas mudanças na quantidade e formato das bandas presentes na região referente a modos de estiramento do grupo carboxilato indicam a presença de tipos de tereftalatos diferentes nos materiais. Isto pode ser observado pelo alargamento das bandas nesta região, indicando que há modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilato levemente diferentes, o que era esperado, visto que os grupos $-\text{NH}_2$ ou $-\text{OH}$ podem modificar a densidade eletrônica nos carboxilatos, gerando pequenas diferenças na energia envolvida nas transições vibracionais. Estas observações ficam mais evidentes nos espectros das amostras produzidas utilizando X_{nh2} ou X_{oh} igual a 0,2, onde se pode notar na banda referente ao estiramento assimétrico dos grupos carboxilato a presença de dois mínimos de transmitância: em 1651 e 1622 cm^{-1} para a amostra 20% NH_2 (Figura 4.5) e em 1657 e 1626 cm^{-1} para a amostra 20% OH (Figura 4.6).

Vale ressaltar que nas regiões entre 1600 e 1300 cm^{-1} outras bandas relacionadas a estiramentos da ligação C-C de compostos aromáticos ou deformações de ligações N-H ou O-H podem aparecer, mas que, devido à baixa absorvidade característica destes modos vibracionais, não há a evidência clara da presença destas bandas no espectro. No entanto, isto também pode explicar o alargamento das bandas nesta região.

De fato, nos materiais obtidos contendo somente o ligante ATA^{2-} por modificação posterior à síntese ou pelo método direto, observa-se uma leve variação da posição e número de bandas na região referente a modos de estiramento do grupo carboxilato, indicando que a inserção deste ligante poderia modificar o padrão de absorção entre 1700 e 1350 cm^{-1} .¹²⁶⁻¹²⁸ Analogamente, a inserção de ligante DHTA^{2-} deve provocar um efeito parecido na posição e número de bandas nesta região, como já observado para uma RMO de Ni(II) formada com este ligante.¹³⁹

Apesar destes indícios de incorporação dos ligantes contendo grupos amino ou hidroxilo no anel aromático, outras técnicas devem ser utilizadas para confirmar a presença destes ligantes na estrutura dos materiais, que pode gerar diferenças, por exemplo, na absorção de radiação na região do ultravioleta e visível.

4.2 Absorção na região do ultravioleta e visível

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma ferramenta importante para a determinação de mudanças em níveis eletrônicos que geram absorções em diferentes comprimentos de onda da amostra. Por este motivo, as amostras foram submetidas à espectroscopia na região do UV-Vis utilizando o método por

refletância difusa, já que se tratam de amostras sólidas insolúveis.

Os espectros das amostras obtidas podem ser observados na Figura 4.7, comparados com aquele do MIL-101(Cr).

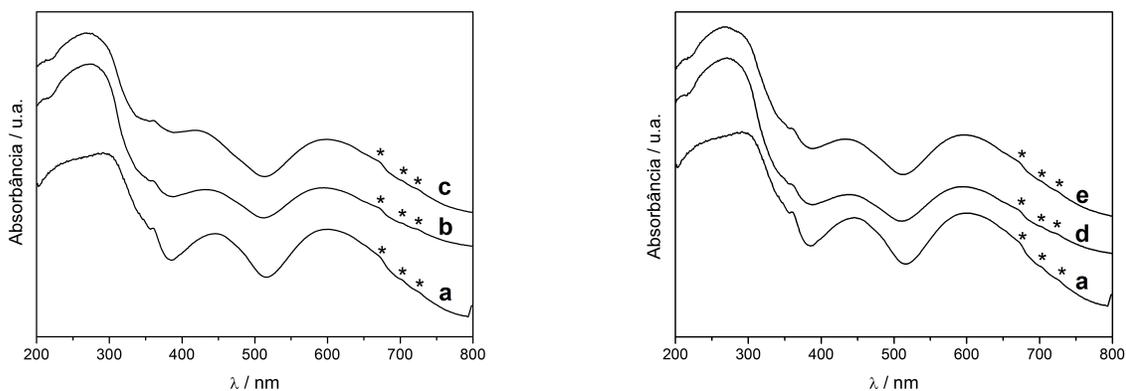


Figura 4.7: Espectros na região do ultravioleta e visível das amostras produzidas empregando ligantes diferentes: (b) 10%NH₂; (c) 20%NH₂; (d) 10%OH; e (e) 20%OH. O espectro obtido para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. Os espectros foram deslocados verticalmente para maior clareza.

Para o espectro do MIL-101(Cr), pode-se observar duas bandas a aproximadamente 450 nm e 600 nm, que podem ser atribuídas a transições eletrônicas do centro metálico, pois o perfil é bastante parecido com o perfil conhecido de complexos trinucleares de Cr(III). Desta maneira, pode-se dizer que a banda em aproximadamente 600 nm é referente à transição eletrônica ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ e a banda próxima a 450 nm pode ser atribuída à transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ em relação aos centros Cr(III) presentes na estrutura da amostra, que estão em sítios de geometria próxima à octaédrica.¹⁴⁰ Isto concorda com o fato de a estrutura apresentar estas subunidades inorgânicas trinucleares, visto que não se espera uma mudança significativa da distribuição eletrônica e dos níveis de energia do complexo trinuclear quando molecular ou inserido em uma estrutura estendida. Além destas bandas referentes a transições d-d proibidas pela regra de Laporte, pode-se observar um conjunto de bandas de pe-

quena intensidade próximas entre 650 e 750 nm (indicadas nos espectros da Figura 4.7 por asteriscos) que podem ser atribuídas a transições ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$ proibidas por envolver a mudança da multiplicidade de spin.^{138,140}

Pode-se observar também uma banda larga abaixo de 300 nm, que pode ser atribuída tanto a transições eletrônicas referentes à subunidade inorgânica como a transições $\pi - \pi^*$ do ligante, características de compostos aromáticos, como pode ser observado na Figura 4.8, que mostra os espectros na região do UV-Vis dos ligantes utilizados. Esta banda apresenta em todos os espectros uma intensidade que excede o limite do detector do equipamento, indicando uma alta absorvidade molar relacionada a esta transição eletrônica, concordando com o fato de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ser uma transição permitida tanto pela regra de seleção de Laporte como pela de spin.

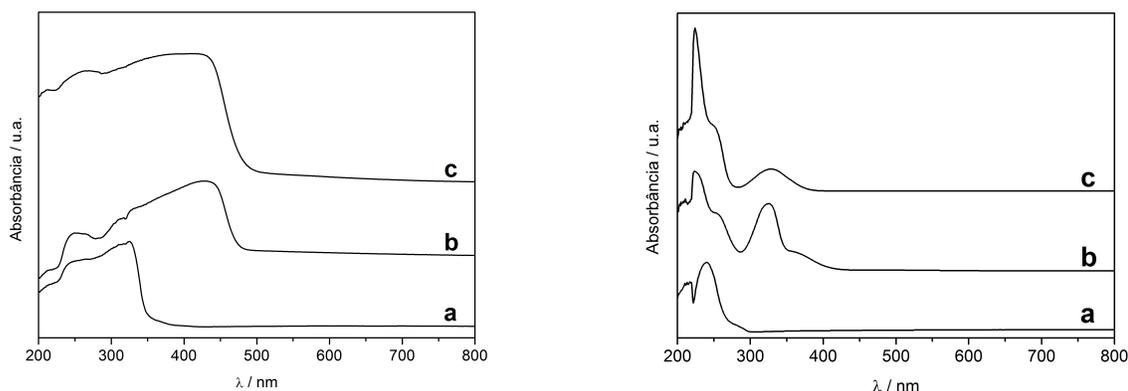


Figura 4.8: Espectros na região do ultravioleta e visível dos ligantes (a) H₂TA, (b) H₂DHTA e (c) H₂ATA no estado sólido (a esquerda) e em solução em NaOH 1 mol L⁻¹ (a direita).

Analisando os espectros na região do UV-Vis das amostras obtidas pelo uso de ligantes diferentes na Figura 4.7, pode-se observar que eles se assemelham bastante ao espectro do MIL-101(Cr). No entanto, há um aumento na absorbância entre 350 e

450 nm a medida que se aumenta a proporção de H₂ATA ou H₂DHTA na síntese dos materiais. Isto pode ser explicado pelo fato de os ligantes ATA²⁻ e DHTA²⁻ apresentarem bandas de absorção nesta faixa de comprimento de onda, como é mostrado na Figura 4.8 e, portanto, este dado é mais um indício de que o ligante substituído foi incorporado na estrutura do material, concordando com o objetivo proposto.

Estes resultados indicam que há a presença tanto dos ligantes substituídos como das subunidades inorgânicas no material e que a estrutura eletrônica dos materiais são bem semelhantes. Desta maneira, há evidências de que o objetivo de inserir ligantes substituídos na estrutura do MIL-101(Cr) foi bem sucedido, havendo a formação de materiais contendo diferentes ligantes em sua estrutura. Apesar disto, outros estudos devem ser efetuados para confirmar a presença e determinar a quantidade do ligante substituído nos materiais.

4.3 Composição

A partir do uso de técnicas como a análise elementar e a ressonância magnética nuclear de ¹H do produto de digestão básica das amostras, pode-se avaliar a composição dos materiais visando a determinação da quantidade de ligante substituído incorporado no material, como será visto a seguir.

4.3.1 Análise elementar

Apesar de ser uma técnica de análise bastante eficiente, a análise elementar no caso destes materiais, deve ser avaliada com cuidado devido à alta área superficial destes materiais. Isto faz com que haja adsorção de água no material seco em grande

extensão, fazendo com que os valores absolutos das porcentagens não possam ser facilmente comparados com valores calculados destas porcentagens. A melhor estratégia é o uso das razões das porcentagens em massa obtidas para a determinação quantitativa de funcionalização. Os resultados deste tipo de análise estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores das porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio (%C, %H e %N, respectivamente) das amostras obtidas empregando a mistura de ligantes e do MIL-101(Cr).

AMOSTRA	%C (%)	%H (%)	%N (%)
MIL-101(Cr)	(39,2 ± 0,7)	(4,6 ± 0,2)	(0,28 ± 0,1)
10%NH ₂	(35 ± 1)	(2,0 ± 0,8)	(0,65 ± 0,05)
20%NH ₂	(33,5 ± 0,5)	(2,81 ± 0,03)	(1,07 ± 0,01)
10%OH	(37 ± 1)	(2,0 ± 0,1)	(0,63 ± 0,01)
20%OH	(28,2 ± 0,3)	(3,1 ± 0,3)	(0,8 ± 0,1)

Apesar de as amostras terem sido secas a vácuo anteriormente à análise, não há um controle preciso do tempo de exposição dos materiais à umidade do ar antes da análise, o que faz com que a quantidade de água adsorvida seja diferente entre as amostras e qualquer análise dos valores absolutos das porcentagens em massa dos elementos analisados seja dificultada. Além do mais, a amostra MIL-101(Cr) apresenta um valor considerável de %N, mostrando que há a presença de possíveis impurezas nos materiais, como íons NH₄⁺ provenientes do processo de purificação, e indicando que estes resultados devem ser analisados e usados com cautela.

Para a avaliação dos resultados das amostras obtidas pelo sistema com mistura de ligantes, dividiu-se a discussão em duas partes: aquela referente aos resultados dos materiais sintetizados utilizando o ligante contendo grupo amino (H₂ATA) e contendo grupos hidroxilo (H₂DHTA).

• Ligante contendo grupo amino

Ao se observar os resultados presentes na Tabela 4.2, nota-se que, com o aumento da quantidade do ligante contendo grupo amino utilizado na síntese, há um aumento da porcentagem em massa de nitrogênio e uma diminuição da porcentagem em massa de carbono, o que é esperado para materiais contendo uma crescente incorporação do ligante contendo grupo amino.

Do ponto de vista quantitativo, a proporção molar experimental do ligante funcionalizado ($\%_{func}$) pode ser obtida usando a razão das porcentagens em massa de carbono ($\%C$) e nitrogênio ($\%N$) nas amostras produzidas. A partir desta razão e considerando a massa molar de cada um destes elementos, pode-se obter a razão molar entre nitrogênio e carbono (N/C) nas amostras. Para um material hipotético que contém 100% de funcionalização dos anéis benzênicos com grupos $-NH_2$, seria encontrada uma razão N/C igual a 1/8. Portanto, usando as razões N/C nas amostras e pela divisão destes valores por 1/8, pode-se obter $\%_{func}$ após a multiplicação por 100. As equações 4.1 e 4.2 representam os cálculos usados para a obtenção desta grandeza.

$$\frac{N}{C} = \frac{\%N}{M_N} \cdot \frac{M_C}{\%C} \quad (4.1)$$

$$\%_{func} = \frac{N}{C} \cdot \frac{8}{1} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde M_N e M_C representam as massas molares dos elementos nitrogênio e carbono, respectivamente.

Desta maneira, utilizando os dados da Tabela 4.2, obteve-se valores de $\%_{func}$

iguais a 12,5 e 21,9% para as amostras 10%NH₂ e 20%NH₂, respectivamente. Estes valores são bem próximos às proporções molares dos ligantes adicionados no sistema da síntese destes materiais, indicando que conseguiu-se obter um controle da razão dos ligantes no material final a partir da variação das quantidades dos reagentes na síntese. Vale ressaltar que o valor de %*f_{unc}* obtido utilizando os dados da amostra MIL-101(Cr) é igual a aproximadamente 5%, podendo ser considerado como a incerteza deste cálculo, visto que esta amostra foi sintetizada sem o uso de H₂ATA.

• Ligante contendo grupos hidroxó

Nestes casos, não se pode fazer uma abordagem quantitativa da incorporação do ligante funcionalizado no material, visto que a porcentagem em massa de oxigênio na amostra não pôde ser avaliada e que o uso dos valores de %C unicamente poderia ter influência do grau de hidratação do material.

No entanto, assim como para as amostras obtidas com o uso de H₂ATA, estas amostras apresentam uma porcentagem em massa de carbono menor em comparação à porcentagem em massa de carbono obtida para o MIL-101(Cr), o que concorda com a incorporação do ligante contendo grupos hidroxó nestes materiais.

Para estas amostras também pode-se observar a presença de valores de %N menores que 1%, indicando a presença de impurezas nestes materiais. Além disto, estes dados mostram que a obtenção dos valores de %*f_{unc}* para as amostras obtidas com o uso de H₂ATA não é muito confiável, pois pode estar levando em consideração estas impurezas em diferentes proporções.

Desta forma, a partir destes resultados, observa-se que o uso de outras técnicas que levem a uma determinação da quantidade relativa entre os ligantes é necessário.

Dentre estas técnicas, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H é uma das mais indicadas para este fim.

4.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H

De modo a comprovar a composição dos materiais sintetizados e determinar a proporção relativa entre os diferentes ligantes presentes, as amostras foram degradadas utilizando uma solução de NaOD em D_2O visando extrair os ligantes orgânicos que, por apresentarem carboxilas, são solúveis em meio básico e formando $\text{Cr}(\text{OH})_3$ como subproduto, eliminando o $\text{Cr}(\text{III})$ da solução. Este tipo de estratégia já foi aplicado para materiais isoestruturais ao MIL-101(Cr), indicando que derivados do ácido tereftálico haviam sido incorporados na estrutura do material e que puderam ser modificados posteriormente.^{127, 129}

O método se baseia na identificação dos conjuntos de sinais referentes a cada um dos ligantes presentes na amostra e, a partir da integração relativa entre estes sinais, pode-se obter a proporção do ligante funcionalizado na amostra levando em consideração o número de hidrogênios no mesmo ambiente químico em cada caso.

O ligante tereftalato (TA^{2-}) apresenta 4 hidrogênios quimicamente equivalentes e, portanto, na sua integração, isto deve ser levado em consideração. Já, os ligantes 2-aminotereftalato (ATA^{2-}) e 2,5-dihidroxitereftalato (DHTA^{2-}) apresentam sinais diferentes. No caso do ligante ATA^{2-} , há a presença de 3 hidrogênios no anel aromático em ambientes químicos distintos e, portanto, estes devem apresentar sinais em regiões diferentes e acoplamentos entre hidrogênios nas posições orto e meta no anel aromático. No caso do ligante DHTA^{2-} , seus 2 hidrogênios aromáticos estão no mesmo ambiente químico, dando origem a um único sinal no espectro de ressonância

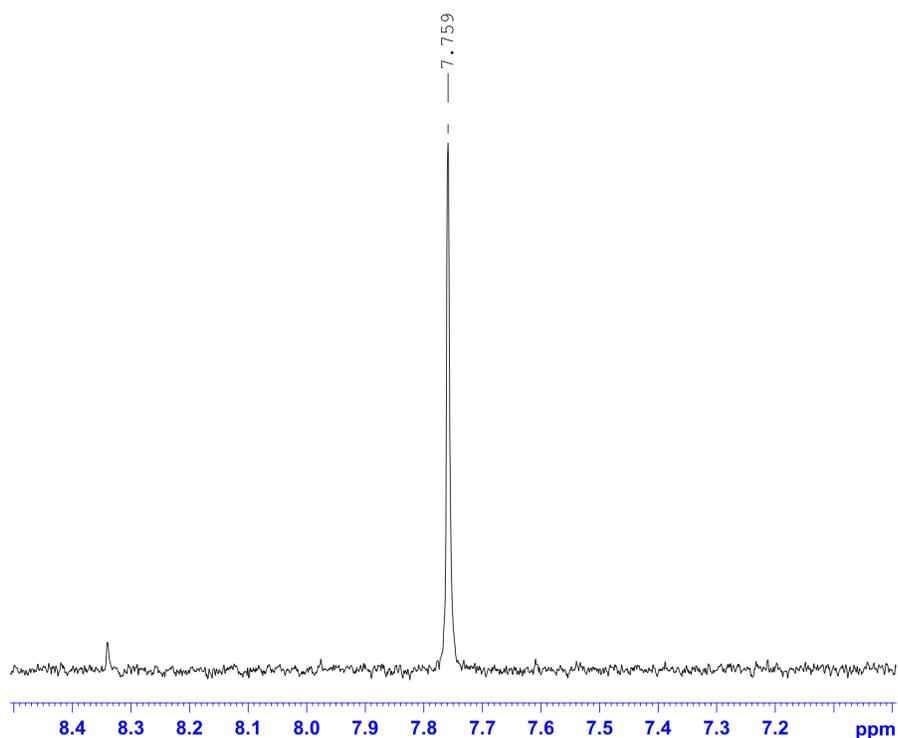


Figura 4.9: Espectro de RMN de ^1H obtido do produto de digestão da amostra MIL-101(Cr).

magnética nuclear.

Como se pode esperar, o espectro obtido utilizando a amostra MIL-101(Cr) apresenta somente um sinal em 7,759 ppm, que pode ser atribuído aos 4 hidrogênios do anel aromático do TA^{2-} (Figura 4.9).

Para o caso das amostras 10% NH_2 e 20% NH_2 (Figuras 4.10 e 4.11 respectivamente), observa-se quatro sinais principais: um sinal em torno de 7,7 ppm que pode ser atribuído aos quatro hidrogênios equivalentes do ânion TA^{2-} ; e um conjunto de três sinais em torno de 7,4, 8,0 e 8,3 ppm referentes aos três hidrogênios do anel aromático do ânion ATA^{2-} . Vale ressaltar que, como esperado, estes sinais se apresentam como dupletes ou duplete de dupletes, devido a acoplamentos entre os diferentes hidrogênios do anel aromático. Os valores das constantes de acoplamento (J) envolvidas, bem como a atribuição dos sinais presentes nos espectros são mostrados

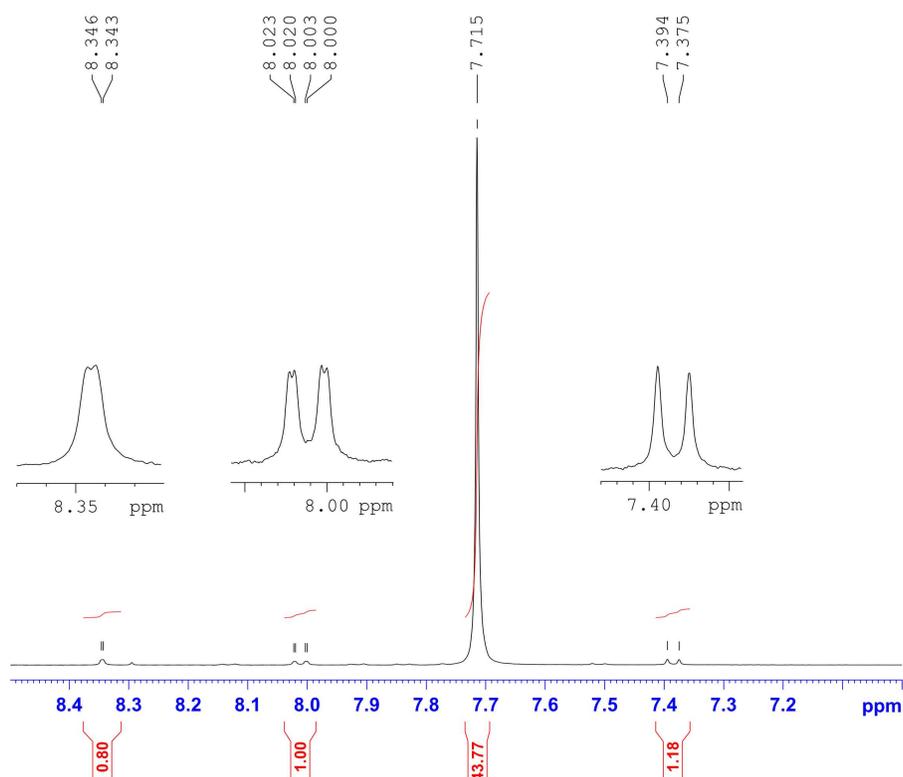


Figura 4.10: Espectro de RMN de ^1H obtido do produto de digestão da amostra 10% NH_2 .

na Figura 4.12.

Desta forma, para estas amostras, a proporção molar experimental do ligante funcionalizado pôde ser obtida através da divisão da integração do sinal em 8,0 ppm pela soma desta mesma integração com um quarto da integração do sinal em 7,7 ppm, seguida da multiplicação por 100. Os valores obtidos foram de 11,2 e 20,4% para as amostras 10% NH_2 e 20% NH_2 , respectivamente, mostrando grande concordância com a proporção molar dos ligantes utilizados. Além do mais, observa-se que estes resultados concordam com aqueles obtidos pela análise elementar.

Os espectros obtidos para as amostras 10% OH e 20% OH (Figuras 4.13 e 4.14 respectivamente) também apresentaram o sinal referente aos hidrogênios do anel aromático do ligante TA^{2-} por volta de 7,7 ppm. Além deste sinal, há a presença de

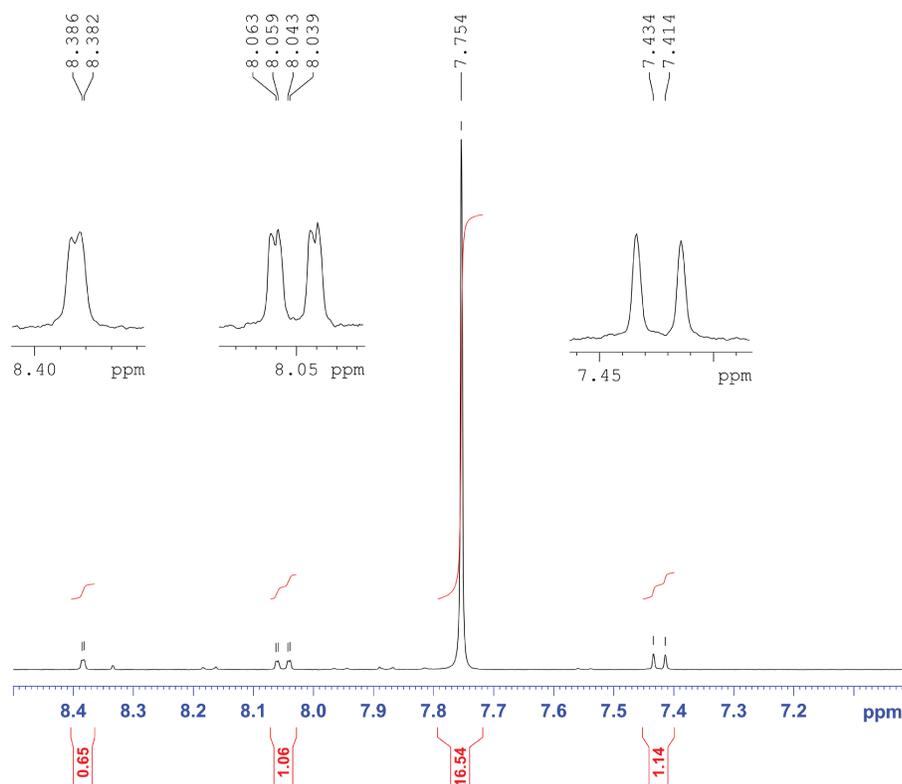
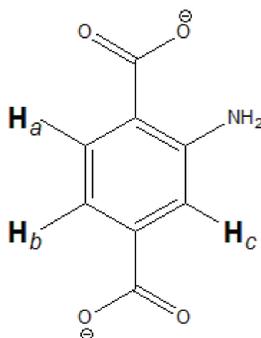


Figura 4.11: Espectro de RMN de ^1H obtido do produto de digestão da amostra 20% NH_2 .



Sinal presente em	Multiplicidade	J (Hz)	Atribuição
7,4 ppm	duplete	8,0	H_a
8,0 ppm	duplete de dupletes	8,0 e 1,6	H_b
8,3 ppm	duplete	1,6	H_c

Figura 4.12: Descrição e atribuição dos sinais presentes no espectro de RMN de ^1H obtido para as amostras produzidas empregando a mistura de ligantes com grupo amino.

uma série de sinais largos e de baixa intensidade que não podem ser atribuídos ao ligante DHTA^{2-} com confiabilidade, impossibilitando a determinação da quantidade

relativa dos ligantes neste material. Isto pode ter ocorrido devido a uma possível falta de estabilidade química do ligante DHTA^{2-} em meio básico, que pode ter reagido e formado outras espécies.

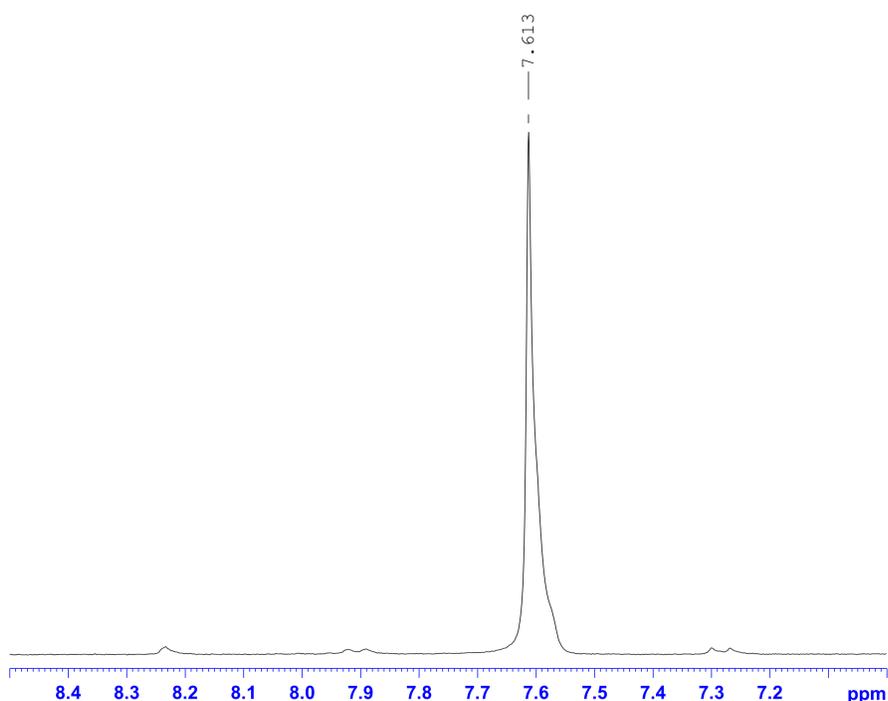


Figura 4.13: Espectro de RMN de ^1H obtido do produto de digestão da amostra 10%OH.

Além da proporção entre os ligantes funcionalizados e o TA^{2-} , os resultados desta técnica permitem a indicação de uma fórmula estrutural dos materiais, levando em consideração que a fórmula do MIL-101(Cr) desidratado é $\text{Cr}_3\text{O}(\text{TA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}$, onde TA representa o ânion tereftalato, e assumindo as proporções molares entre os ligantes obtidas pelos resultados de RMN. Desta maneira, como pode ser visto na Tabela 4.3, as fórmulas sugeridas de cada material foram obtidas.

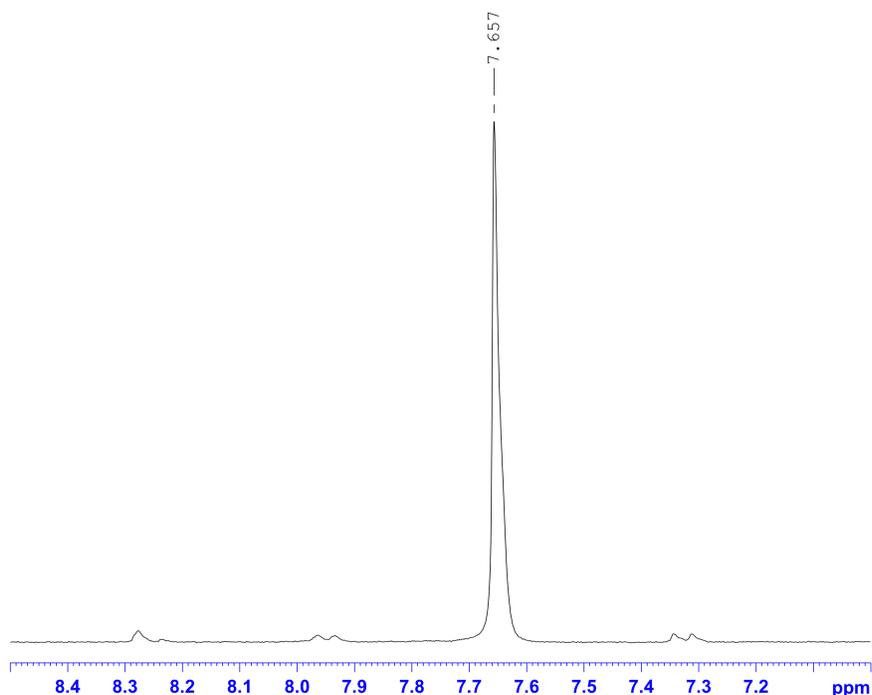


Figura 4.14: Espectro de RMN de ^1H obtido do produto de digestão da amostra 20%OH.

Tabela 4.3: Fórmulas sugeridas pelo RMN de ^1H dos materiais obtidos pela síntese em sistemas com misturas de ligantes, onde TA e ATA representam os ânions tereftalato e 2-aminotereftalato, respectivamente.

AMOSTRA	Fórmula sugerida
10%NH ₂	Cr ₃ O(TA) _{2,66} (ATA) _{0,34} (H ₂ O) ₂ F
20%NH ₂	Cr ₃ O(TA) _{2,39} (ATA) _{0,61} (H ₂ O) ₂ F

4.4 Estabilidade térmica

A partir da análise termogravimétrica, pode-se constatar a variação da massa de uma amostra com o aumento de temperatura e, portanto, além de ter informações relacionadas à composição do material, há a determinação da sua estabilidade térmica ao se observar a temperatura na qual há a degradação deste.

Na Figura 4.15, pode-se observar as curvas obtidas e compará-las com a curva obtida utilizando a amostra MIL-101(Cr). Para todas amostras, observa-se dois eventos de perda de massa principais: um que ocorre em temperaturas de até 200 °C,

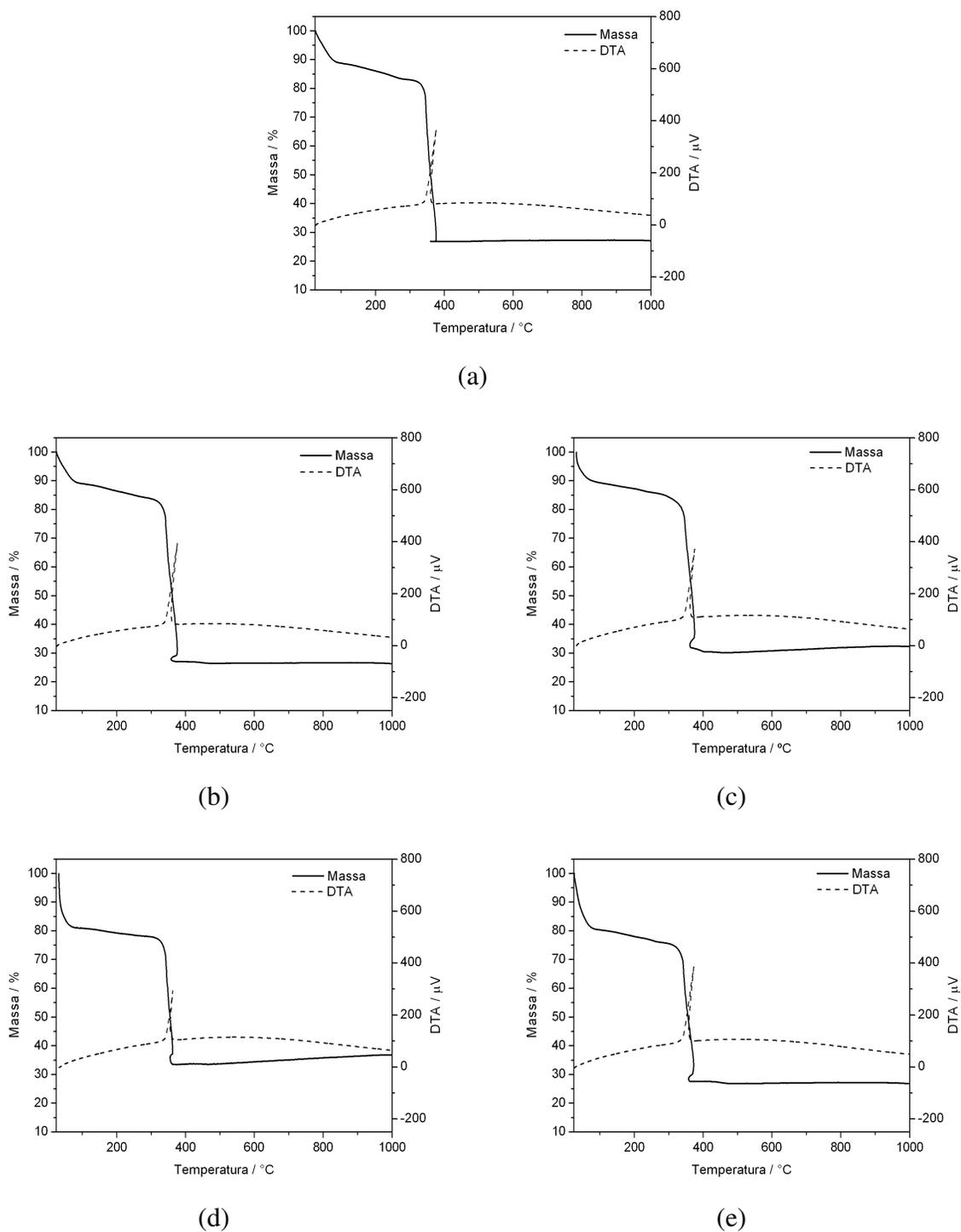


Figura 4.15: Curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TG) e de temperatura diferencial (DTA) em atmosfera de ar sintético para os materiais contendo estrutura análoga ao MIL-101(Cr): (a) MIL-101(Cr), (b) 10%NH₂, (c) 10%OH, (d) 20%NH₂ e (e) 20%OH.

que pode ser atribuído à perda de água tanto de hidratação como aquela coordenada nas posições axiais do cluster trinuclear, e outro em torno de 340 °C, que pode ser atribuído à perda dos ligantes orgânicos e íons fluoreto e consequente degradação do material, acompanhado de um pico exotérmico na curva do DTA, característico da degradação de compostos orgânicos.^{35,42}

Para o primeiro evento de perda de massa, observa-se que a amostra de MIL-101(Cr) apresenta uma perda percentual de massa de aproximadamente 10% enquanto que as amostras 10%NH₂ e 10%OH apresentam por volta de 15% e as amostras 20%NH₂ e 20%OH tiveram cerca de 22% de perda de massa neste evento. Como esta perda de massa pode ser relacionada à perda de água, estes resultados indicam que as amostras que contêm uma maior proporção dos ligantes ATA²⁻ e DHTA²⁻ em sua estrutura apresentam superfícies mais hidrofílicas que aquelas do MIL-101(Cr), por exemplo, o que explicaria a maior quantidade de água adsorvida nestes materiais.

Na Tabela 4.4, pode-se observar a temperatura na qual se inicia o segundo evento de perda de massa (T₂) em cada material produzido, onde se pode notar que todos os materiais possuem uma estabilidade térmica bastante parecida, visto que os valores de T₂ são bem próximos para todas as amostras. Isto mostra que o processo de incorporação dos ligantes funcionalizados não altera de modo significativo a estabilidade térmica do material, ao contrário do que foi descrito para outras redes metalorgânicas obtidas pela mistura de ligantes. Por exemplo, Kleist *et al.* mostraram que a incorporação de uma proporção molar de 10% do ligante H₂ATA levou a uma diminuição de aproximadamente 50 °C na temperatura de degradação térmica em atmosfera oxidante do material contendo a estrutura de outra rede metalorgânica, o MOF-5.^{141, 142}

Tabela 4.4: Valores de temperatura de ocorrência do segundo evento de perda de massa (T_2) e de porcentagem experimental e calculada de perda de massa neste evento em relação ao material desidratado ($\%perda_{exp}$ e $\%perda_{calc}$, respectivamente) para as amostras obtidas empregando a mistura de ligantes e do MIL-101(Cr).

AMOSTRA	T_2 (°C)	$\%perda_{exp}$ (%)	$\%perda_{calc}$ (%)
MIL-101(Cr)	343	67,2	74,8
10%NH ₂	336	67,0	75,0
20%NH ₂	337	57,1	75,2
10%OH	341	64,2	-
20%OH	337	63,3	-

Além do mais, a partir das curvas termogravimétricas presentes na Figura 4.15, pode-se calcular a porcentagem referente à perda de massa na degradação dos materiais. Como já foi mencionado, o segundo evento de perda de massa pode ser atribuído à perda dos ligantes orgânicos e íons fluoreto presentes no material. Desta forma, levando em consideração a proporção entre os ligantes obtida pelos resultados de ressonância magnética nuclear de ¹H na seção 4.3 e as fórmulas sugeridas (Tabela 4.3), as porcentagens esperadas ($\%perda_{calc}$) foram calculadas para as amostras 10%NH₂ e 20%NH₂, assumindo estes materiais desidratados, já que se acredita que as moléculas de água foram perdidas no primeiro evento de perda de massa. Valores de porcentagem de perda também foram obtidos a partir da curva termogravimétrica pela determinação da perda percentual de massa também em relação ao material desidratado, valores que foram chamados de $\%perda_{exp}$. Estes valores são apresentados na Tabela 4.4 e, como se pode observar, há uma concordância razoável entre os valores de $\%perda_{exp}$ e $\%perda_{calc}$, o que também sugere que a composição esperada é próxima daquela obtida, com exceção da amostra 20%NH₂ que apresenta uma diferença grande entre os valores experimental e calculado. Estas variações podem ser explicadas pela existência de impurezas nas amostras que gerariam variações nas perdas de massa das curvas termogravimétricas, como já foi indicado pela análise

elementar.

4.5 Morfologia das partículas

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de modo a observar a morfologia das partículas formadas, já que, segundo a literatura, o MIL-101(Cr) forma partículas cristalinas com hábito octaédrico. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 4.16.

Como se pode observar pelas imagens na Figura 4.16a, o MIL-101(Cr) produzido sem modificação possui uma morfologia de partículas octaédrica, como já foi relatado por Khan *et al.* em um estudo recente.¹⁴³ A medida que se modifica o processo de síntese, pode-se observar que o tamanho das partículas nas imagens (Figura 4.16b-e) diminui consideravelmente com o aumento da proporção do derivado do ácido tereftálico utilizado na produção do material. Também se observa que as partículas tendem a se aglomerar mais conforme há o aumento desta proporção, o que pode ser explicado pela tendência de partículas menores gerar aglomerados mais estáveis. Além do mais, a análise da morfologia das partículas das amostras contendo diferentes ligantes mostra que já não se pode verificar um hábito octaédrico bem definido, como aquele observado para a amostra do MIL-101(Cr) (Figura 4.16a). Isto vem de acordo com o fato de se observar uma menor organização estrutural a longa distância nos difratogramas destas amostras (seção 4.1, Figuras 4.3 e 4.4), já que partículas menores tendem a apresentar mais defeitos devido à maior razão de aspecto, ou seja, a razão entre a área externa da partícula e o volume total desta.

Além do mais, na Figura 4.16c, observa-se a presença de uma partícula de forma

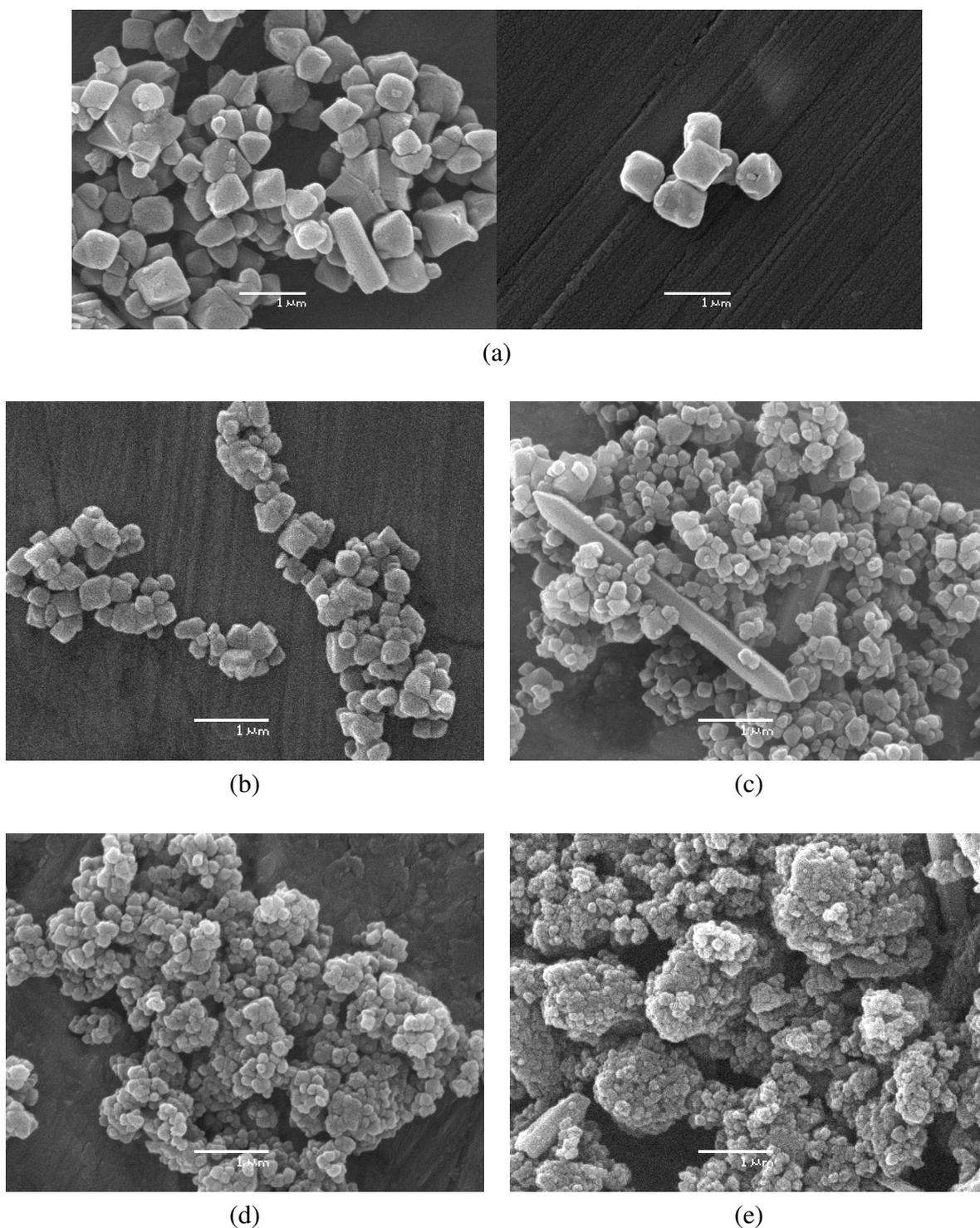


Figura 4.16: Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos materiais contendo diferentes ligantes e do MIL-101(Cr): (a) MIL-101(Cr), (b) 10%NH₂, (c) 10%OH, (d) 20%NH₂ e (e) 20%OH. Todas as micrografias apresentam uma magnificação de 20000 vezes.

acicular, que pode ser considerada como um microcristal de H_2TA , mais uma vez indicando que as amostras apresentam certo grau de impureza.

4.6 Área superficial e volume de poro

De modo a observar como a presença de funcionalidades influencia a porosidade do material formado, as amostras foram submetidas à análise de área superficial e volume de poro e as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas podem ser observadas nas Figuras 4.17 e 4.18.

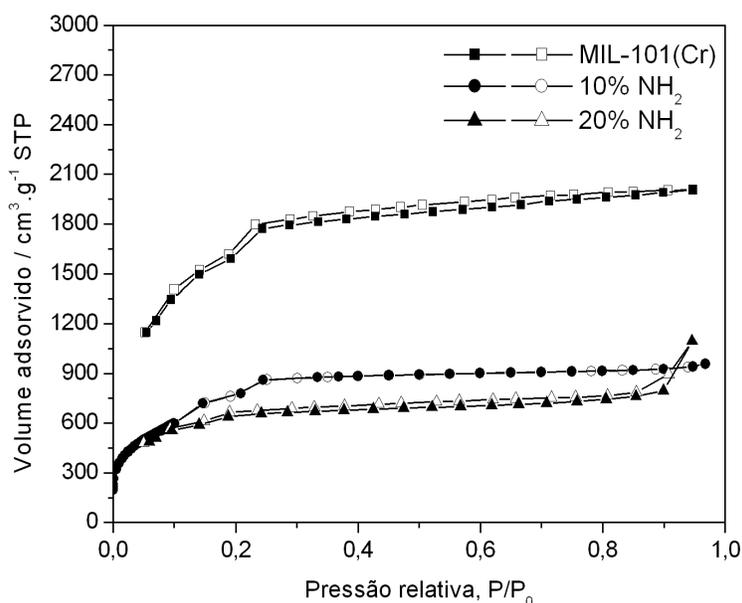


Figura 4.17: Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazados) obtidas para as amostras contendo diferentes ligantes (TA^{2-} e ATA^{2-}), comparadas com a isoterma do MIL-101(Cr).

Observando o perfil das isotermas, pode-se concluir que elas apresentam um perfil de adsorção entre o tipo I e IV segundo a classificação da IUPAC.¹⁴⁴ O perfil I é geralmente encontrado em materiais microporosos (diâmetros de poro de até 2 nm),

ou seja, materiais cuja adsorção é limitada a poucas camadas de adsorvente. Já o perfil IV é típico de materiais mesoporosos (com diâmetros de poro entre 2 e 50 nm) e apresenta histerese devido à condensação do adsorbato nos poros, o que gera uma mudança entre as curvas de adsorção e dessorção.¹⁴⁵ Como o MIL-101(Cr) apresenta poros com diâmetro livre interno de 2,9 e 3,4 nm,³⁵ ele é classificado como um material mesoporoso, no entanto, seus poros estão próximos do limite de classificação entre microporo e mesoporo, o que faz com que o perfil das isotermas seja classificado como um intermediário entre o tipo I e o tipo IV.²

Além do mais, pode-se observar que as histereses das isotermas não são tão evidentes, já que as curvas de adsorção e dessorção são bastante próximas, o que impede a identificação das histereses em um dos perfis propostos pela IUPAC,¹⁴⁴ o que traria informações acerca do formato dos poros no material.

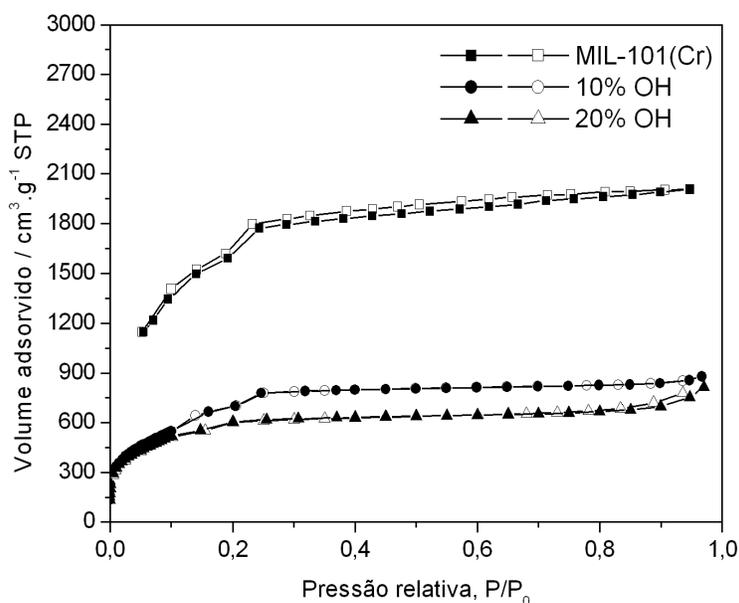


Figura 4.18: Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazados) obtidas para as amostras contendo diferentes ligantes (TA^{2-} e $DHTA^{2-}$), comparadas com a isoterma do MIL-101(Cr).

Como se trata de materiais mesoporosos, o modelo mais adequado para o cálculo da área superficial é o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET),¹⁴⁶ visto que este modelo é uma modificação da teoria de Langmuir que leva em consideração a adsorção de multicamadas de adsorbato na superfície dos materiais, o que é relevante para materiais com mesoporos.

Desta forma, os valores de área superficial obtida pelo modelo BET (S_{BET}) estão apresentados na Tabela 4.5, onde se pode observar que há uma diminuição significativa da área superficial do material conforme se aumenta a proporção do ligante substituído na síntese. Isto pode ser explicado por dois fatores principais: primeiramente, a introdução de grupos funcionais na superfície dos poros dos materiais faz com que ocorra uma diminuição da área superficial obtida, já que estes grupos diminuem o espaço livre presente nos poros e, portanto, um menor número de moléculas de gás é adsorvida; e, em segundo lugar, a partir dos difratogramas apresentados na seção 4.1, pode-se notar que os materiais obtidos a partir da mistura de ligantes apresentam uma maior desorganização estrutural a longa distância, o que pode influenciar a área superficial dos materiais.

Tabela 4.5: Valores de área superficial (S_{BET}) e volumes totais de poro (V_T) obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras obtidas empregando a mistura de ligantes e do MIL-101(Cr).

AMOSTRA	S_{BET} ($10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
MIL-101(Cr)	$6,11 \pm 0,09$	3,10
10% NH_2	$2,68 \pm 0,02$	1,48
20% NH_2	$2,38 \pm 0,03$	1,69
10%OH	$2,43 \pm 0,02$	1,36
20%OH	$2,30 \pm 0,03$	1,26

Apesar desta diminuição, a área superficial obtida para os materiais contendo diferentes ligantes ainda é maior ou igual que a área superficial obtida por Stock

et al. para o material obtido pela modificação posterior do MIL-101(Cr) inserindo grupos $-NH_2$ em todos os tereftalatos (próxima a $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).¹²⁶

Capítulo 5

Sistemas contendo diferentes metais

De forma prática, pode-se observar na Tabela 5.1, uma relação das amostras produzidas nesta parte do trabalho indicando a nomenclatura utilizada na discussão dos resultados e as frações molares das fontes de Cr(III) e Fe(III) referentes às quantidades totais de metal no sistema.

Tabela 5.1: Nomenclatura das amostras obtidas na síntese de análogos do MIL-101 e as frações molares dos sais de metais trivalentes empregadas, onde X_{Cr} e X_{Fe} correspondem às frações molares de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Amostra	X_{Cr}	X_{Fe}
MIL-101(Cr)	1,00	-
6%Fe	0,94	0,06
11%Fe	0,89	0,11
20%Fe	0,80	0,20
33%Fe	0,67	0,33
50%Fe	0,50	0,50
67%Fe	0,33	0,67
100%Fe	-	1,00

5.1 Estrutura

A fim de investigar a estrutura dos materiais obtidos nesta parte do projeto, utilizou-se a técnica de difração de raios X pelo método de pó, visando identificar a estrutura cristalina dos materiais, e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, que dá indícios da presença de certos grupos funcionais nos materiais.

Os perfis de difração de raios X das amostras obtidas podem ser observados na Figura 5.1, em comparação com o perfil de difração do MIL-101(Cr).

A partir da observação destes difratogramas, pode-se notar três tipos diferentes de perfis de difração. O primeiro é aquele que compreende as amostras 6%Fe e 11%Fe que apresentam picos com valores de 2θ e intensidades relativas próximas às encontradas no perfil de difração do MIL-101(Cr), indicando que o uso de proporções molares do sal de ferro de até 11% levou à formação de materiais contendo estruturas semelhantes a do MIL-101(Cr).^{35,57}

O segundo tipo é aquele obtido com as amostras 20%Fe, 33%Fe, 50%Fe, e 67%Fe que apresentam um perfil de difração diferente. Recorrendo à literatura, nota-se que o perfil obtido para estas amostras é característico de outra rede metalorgânica, chamada MIL-53, que já foi descrita na literatura sendo formada por cátions de Cr(III) ou de Fe(III) em geometria octaédrica como subunidades inorgânicas, mas não em um material contendo diferentes metais.¹⁴⁷ O perfil de difração da amostra 33%Fe e a simulação do perfil de difração obtido a partir da estrutura do MIL-53 podem ser vistos na Figura 5.2, onde nota-se que os picos de difração aparecem em valores de 2θ bastante próximos, comprovando que foram produzidos materiais com esta estrutura.

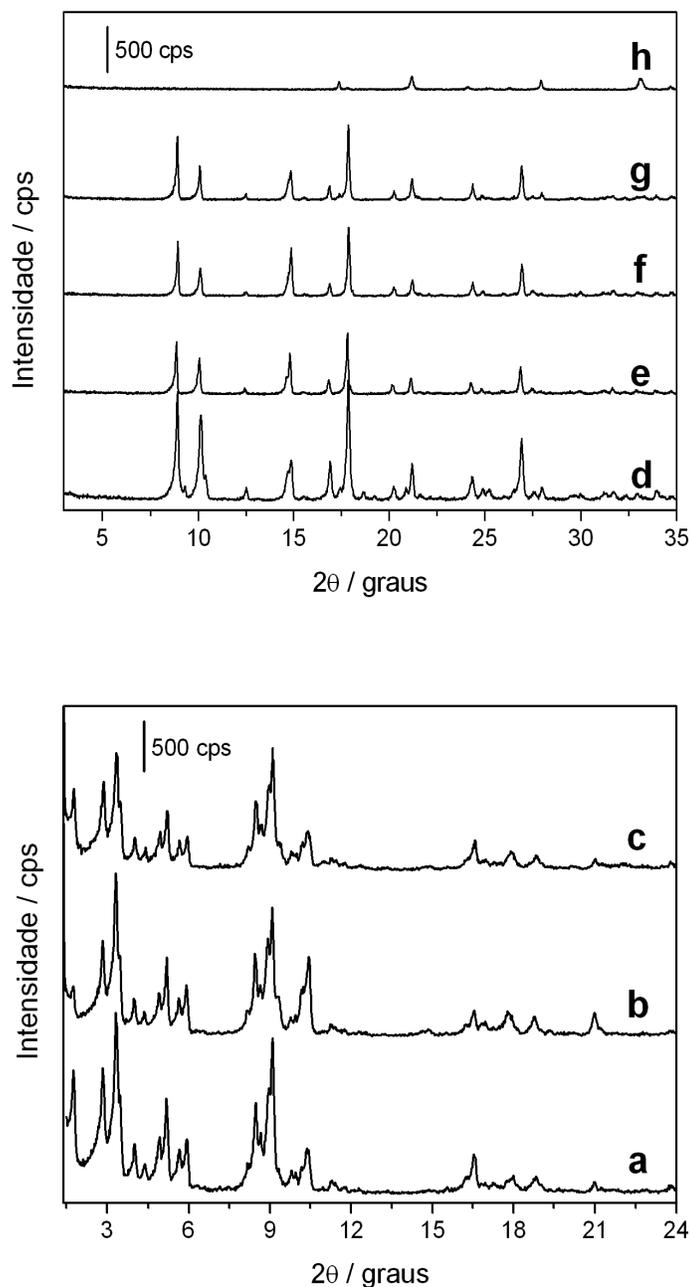


Figura 5.1: Perfis de difração de raios X obtidos para as amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; (c) 11%Fe; (d) 20%Fe; (e) 33%Fe; (f) 50%Fe; (g) 67%Fe; e (h) 100%Fe. O difratograma experimental do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.

A Figura 5.3 apresenta uma representação da estrutura cristalina do MIL-53, onde se pode observar o arranjo das subunidades orgânicas e inorgânicas neste material.

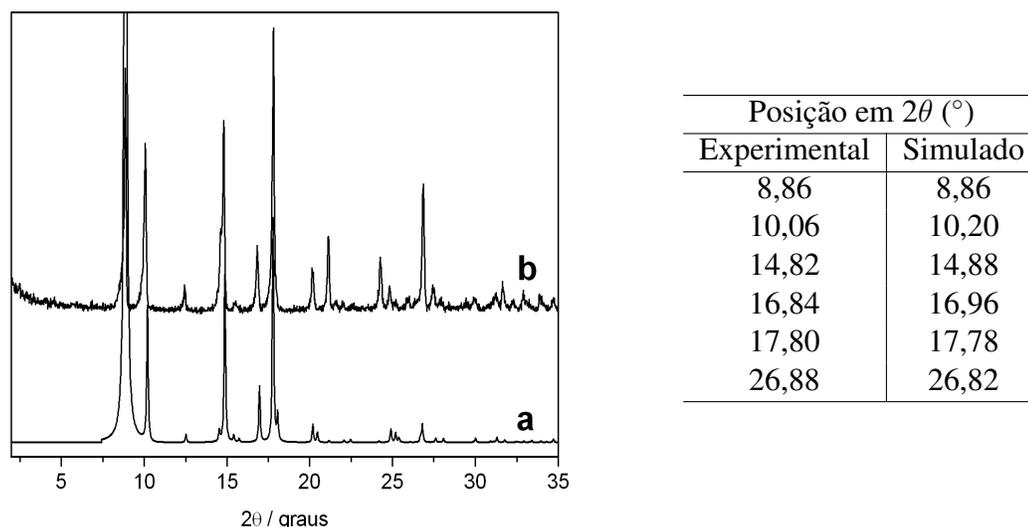


Figura 5.2: Perfil de difração da amostra 33%Fe (b) em comparação com o perfil de difração simulado usando a estrutura cristalina do MIL-53 (a). A tabela à direita relaciona a posição dos picos dos difratogramas experimental e simulado.

Os cátions metálicos se apresentam em sítios octaédricos alinhados ligados entre si pelas moléculas de tereftalatos, formando poros na forma de losangos. Este tipo de material é bastante conhecido por sua capacidade de modular as dimensões de seus poros a partir da variação do adsorbato presente em seu interior.^{148–150}

O terceiro tipo de perfil de difração foi obtido somente com a amostra 100%Fe e que, durante a busca na literatura, este perfil pôde ser relacionado ao perfil de uma fase de óxido/hidróxido de ferro chamada de goetita (α -FeO(OH)), como pode ser visto pela comparação do perfil de difração da amostra 100%Fe com aquele obtido pela simulação usando a estrutura da goetita (Figura 5.4). Além do mais, alguns picos podem ser relacionados a cristais de ácido tereftálico como impureza e estão marcados com asteriscos na Figura 5.4. A partir destes resultados, infere-se que a presença de cátions Cr(III) é essencial para a produção das redes metalorgânicas nestas condições de síntese.

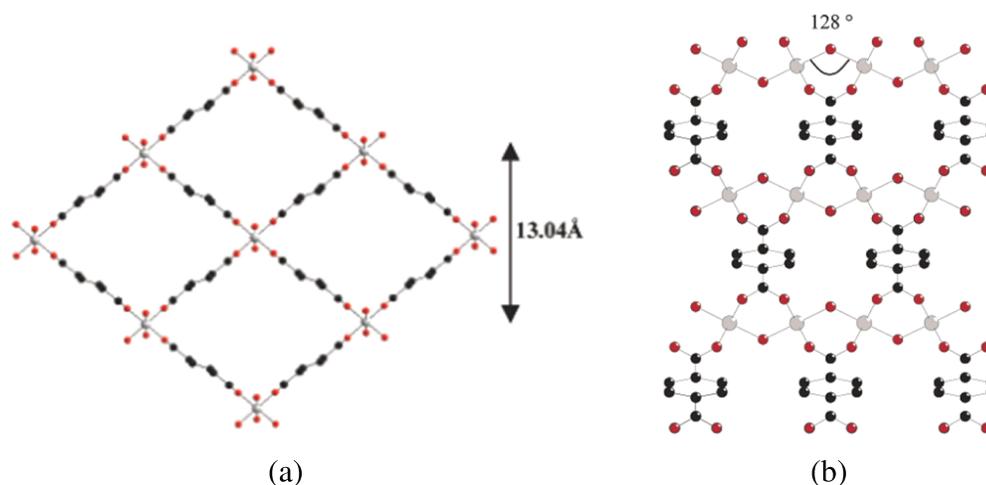
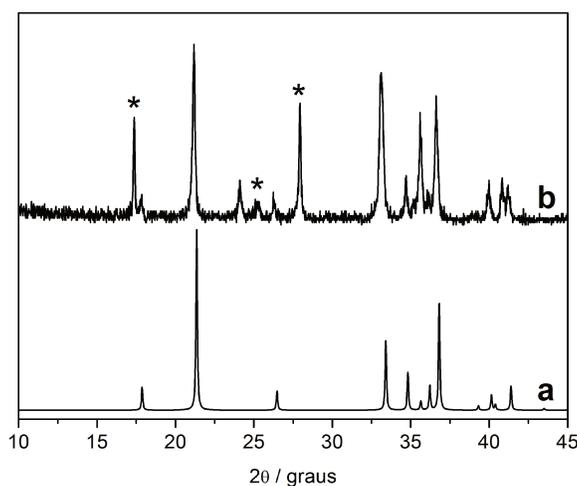


Figura 5.3: Estrutura cristalina da rede metalorgânica MIL-53(Cr), onde os átomos de carbono, oxigênio e crômio estão representados como esferas pretas, vermelhas e cinzas, respectivamente: (a) estrutura mostrando o formato dos poros e (b) a vista perpendicular evidenciando o compartilhamento de vértices dos octaedros formados pelos átomos de Cr.



Posição em 2θ (°)	
Experimental	Simulado
21,18	21,36
26,24	26,48
33,12	33,28
33,12	33,28
35,60	35,64
36,14	36,22
36,62	36,72

Figura 5.4: Perfil de difração da amostra 100%Fe (b) em comparação com o perfil de difração simulado usando a estrutura cristalina da goetita (a). A tabela à direita relaciona a posição de alguns picos dos difratogramas experimental e simulado.

Adicionalmente, pode-se concluir que, através do controle das proporções molares dos reagentes utilizados na síntese destas estruturas, pode-se induzir a formação de uma ou outra estrutura, mostrando a versatilidade do método empregado.

Como o principal objetivo do trabalho é a obtenção de materiais contendo estru-

tura análoga a do MIL-101(Cr), somente as amostras 6%Fe e 11%Fe vão ser avaliadas pelas outras técnicas de caracterização, como, por exemplo, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, cujos espectros resultantes podem ser observados na Figura 5.5. As outras amostras farão parte de outros estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

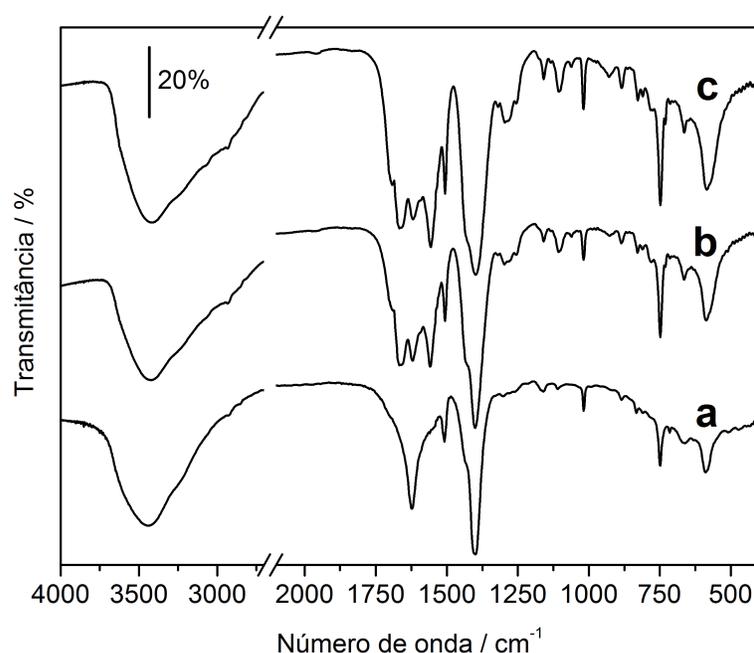


Figura 5.5: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. O espectro do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. A região do espectro entre 2700 e 2100 cm^{-1} foi omitida por não apresentar bandas de absorção.

A atribuição do espectro do MIL-101(Cr) já foi feita na seção 4.1, que apresenta bandas referentes tanto aos estiramentos da porção orgânica quanto àquela atribuída a um estiramento da subunidade inorgânica.

Como se pode notar na Figura 5.5, para as amostras obtidas no sistema contendo mistura de fontes dos metais trivalentes, observa-se duas mudanças principais em

relação ao espectro do MIL-101(Cr). A primeira mudança se refere ao número de bandas nas regiões de absorção que podem ser atribuídas a modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos (bandas próximas a 1620 e 1400 cm^{-1} , respectivamente).¹³⁵ Nestas regiões, as amostras 6%Fe e 11%Fe apresentam um maior número de bandas, indicando que nestas amostras há grupos carboxilatos com modos vibracionais com energias próximas. Isto pode ser o resultado da substituição de alguns átomos de Cr(III) por átomos de Fe(III) na estrutura cristalina destas redes metalorgânicas, fazendo com que a densidade eletrônica sobre os grupos carboxilatos varie e, por consequência, as energias de transição vibracional deste modo normal sofrem modificação.

A segunda mudança principal ocorre na banda situada em 580 cm^{-1} , que, no caso do MIL-101(Cr), pode ser atribuída a modos vibracionais de estiramento das ligações do grupo Cr_3O ($\nu_{asym}(\text{Cr}_3\text{O})$).¹³⁸ Nos espectros das amostras 6%Fe e 11%Fe (Figura 5.5b-c), no entanto, pode-se observar que esta banda possui uma maior largura em comparação com a mesma banda no espectro do MIL-101(Cr) (Figura 5.5a). Isto indica que nos materiais obtidos através da mistura de sais há a presença de modos vibracionais de energias próximas, o que pode ser devido à presença de átomos de Fe em sítios originalmente preenchidos por átomos de cromo no MIL-101(Cr), gerando uma variação de massa reduzida do oscilador envolvido neste modo vibracional. De fato, esta banda sofre variação de posição nos complexos trinucleares moleculares obtidos com Fe(III) ou Cr(III) bem como aqueles contendo tanto Cr(III) e Fe(III), mostrando que a presença destas diferentes subunidades inorgânicas nas amostras pode levar ao alargamento da banda.¹³⁸

Ambas mudanças indicam que os átomos de Fe(III) foram incorporados na es-

estrutura do material nos sítios pertencentes à subunidade inorgânica trinuclear, em substituição aos átomos de Cr(III) formando uma RMO com diferentes metais. No entanto, maiores evidências devem ser obtidas de modo a confirmar a localização dos átomos de Fe(III) nos produtos formados.

5.2 Absorção no ultravioleta e visível

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma ferramenta importante para a compreensão das transições eletrônicas que ocorrem no material e dá indícios da estrutura eletrônica deste. Para este fim, as amostras foram, então, submetidas à espectroscopia na região do UV-Vis utilizando a técnica de refletância difusa, já que se tratam de amostras sólidas e insolúveis.

Na Figura 5.6, pode-se observar os espectros resultantes para as amostras contendo a estrutura do MIL-101(Cr). Inicialmente, pode-se notar que todas as amostras apresentam absorções nas duas bandas de absorção características do MIL-101(Cr) (Figura 5.6a), que já foram atribuídas na seção 4.2.

No entanto, com a adição do sal de Fe(III) no sistema reacional, os materiais obtidos apresentam espectros contendo uma maior absorção na região entre estas duas bandas (Figura 5.6b-c), que pode ser resultante da presença dos íons Fe(III) em sítios de geometria octaédrica das subunidades trinucleares presentes na estrutura do material. Na literatura, há relatos da síntese de compostos de coordenação com a mesma estrutura da subunidade inorgânica trinuclear presente no MIL-101(Cr) e apresentando metais diferentes nos sítios octaédricos: dois átomos de Cr e um de Fe ou dois átomos de Fe e um de Cr.^{138,151,152} Para estes compostos, foi observado que há

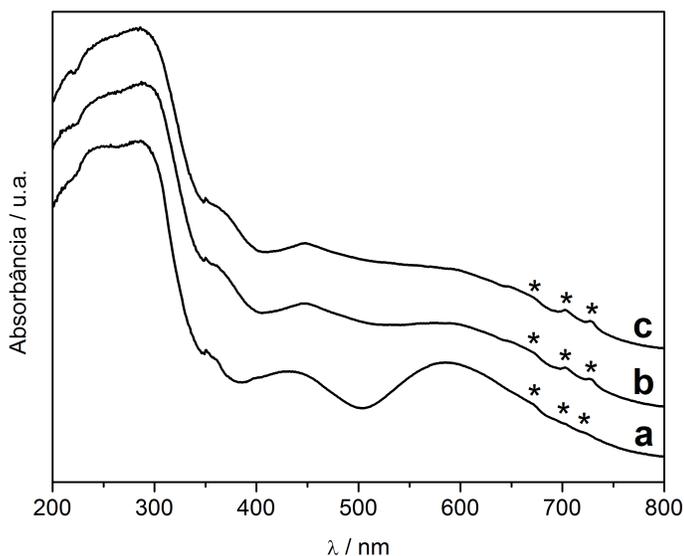


Figura 5.6: Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível das amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. O espectro do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. Os espectros foram deslocados verticalmente para maior clareza.

absorções de radiação bastante intensa próximas a 520 nm que podem ser atribuídas a excitações simultâneas dos centros de Fe(III) e Cr(III) no *cluster*.¹⁵³ De fato, o espectro dos materiais obtidos com a mistura de metais apresenta um perfil de absorção bastante parecido com aquele reportado por Dasgupta *et al.* recentemente para um carboxilato trinuclear semelhante contendo dois átomos de Cr e um de Fe.¹⁵⁴ Vale ressaltar que o composto trinuclear contendo somente átomos de Fe(III) apresenta duas absorções características próximas a 450 e 985 nm e, portanto, sua formação não explicaria as mudanças nos espectros observadas.¹⁵³

Outra mudança importante no espectro é o fato de as bandas estreitas e de baixa intensidade próximas a 700 nm no espectro do MIL-101(Cr) (indicadas por asteriscos na Figura 5.6) se apresentarem com maior intensidade nos espectros das amostras 6%Fe e 11%Fe. Estas bandas podem ser atribuídas a transições ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$

do Cr(III) em geometria octaédrica, que são proibidas por envolver a mudança da multiplicidade de spin durante a transição.¹⁴⁰ Esta intensificação poderia ser explicada devido à presença de um átomo metálico diferente na estrutura da subunidade inorgânica diminuir a simetria da subunidade inorgânica trinuclear, o que culminaria na violação das regras de seleção e aumento da absorvidade molar relacionados a estas transições. Esta tendência também foi observada ao se comparar os espectros dos trinucleares contendo somente Fe(III) ou Cr(III) com aqueles dos *clusters* heterometálicos trinucleares de Cr(III) e Fe(III).¹⁵³

Desta maneira, a partir da absorção na região do ultravioleta e visível, há indícios de que os átomos de Fe(III) foram realmente inseridos na estrutura desta rede metalorgânica e que estes estão substituindo átomos de Cr(III) na subunidade inorgânica, formando uma RMO contendo diferentes metais presentes em *clusters* trinucleares heterometálicos.

Apesar disto, não há qualquer informação quanto à extensão desta incorporação, o que será avaliado por outras técnicas de caracterização.

5.3 Composição

Nesta parte do projeto, as técnicas empregadas na determinação da composição dos materiais obtidos se baseiam na determinação da quantidade de Cr e Fe nas amostras de modo a obter a razão entre estes metais nos materiais. Para tal fim, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, na qual as emissões de raios X característicos de cada metal puderam ser medidas. Vale ressaltar que, apesar desta técnica poder ser aplicada para uma série de

sistemas sem a necessidade de preparação de amostras, ela não leva em consideração efeitos de matriz, características de amostras sólidas. No entanto, os resultados obtidos possibilitaram uma quantificação razoável dos elementos metálicos no material.

Desta forma, na Figura 5.7, os espectros de fluorescência de cada amostra estão mostrados, onde se pode observar as atribuições dos picos obtidos a partir da sua energia relacionada: Cr K_{α} em 5,42 keV; Cr K_{β} em 5,96 keV; e Fe K_{α} em 6,42 keV. Além destes, um pico com menor intensidade situado em 7,06 keV pôde ser visto nos espectros das amostras 6%Fe e 11%Fe, mas que não é visível devido à escala, que pode ser atribuído à transição Fe K_{β} .

Para a quantificação dos diferentes metais na amostra, utilizou-se o método dos parâmetros fundamentais, considerado um método absoluto de determinação visto que dispensa o uso de padrões. Este método consiste no cálculo da composição da amostra a partir da medida da intensidade da linha de emissão referente ao elemento e valores tabelados de três parâmetros fundamentais: distribuição espectral primária (relacionado à fonte de raios X), coeficiente de absorção e rendimento de fluorescência do elemento.¹⁵⁵

Conseqüentemente, com os dados dos espectros e utilizando o método dos parâmetros fundamentais, foi possível obter as porcentagens em átomos de cromo e ferro nas amostras (%atom(Cr) e %atom(Fe), respectivamente), valores que estão apresentados na Figura 5.7. Como as amostras secas foram prensadas e não houve um controle do tempo de exposição de cada amostra à umidade do ar, os valores absolutos das porcentagens atômicas de Cr não podem ser considerados com confiabilidade, prova disto é que estes não decrescem com o aumento da proporção do sal de ferro utilizado na síntese. No entanto, a partir da razão entre as porcentagens

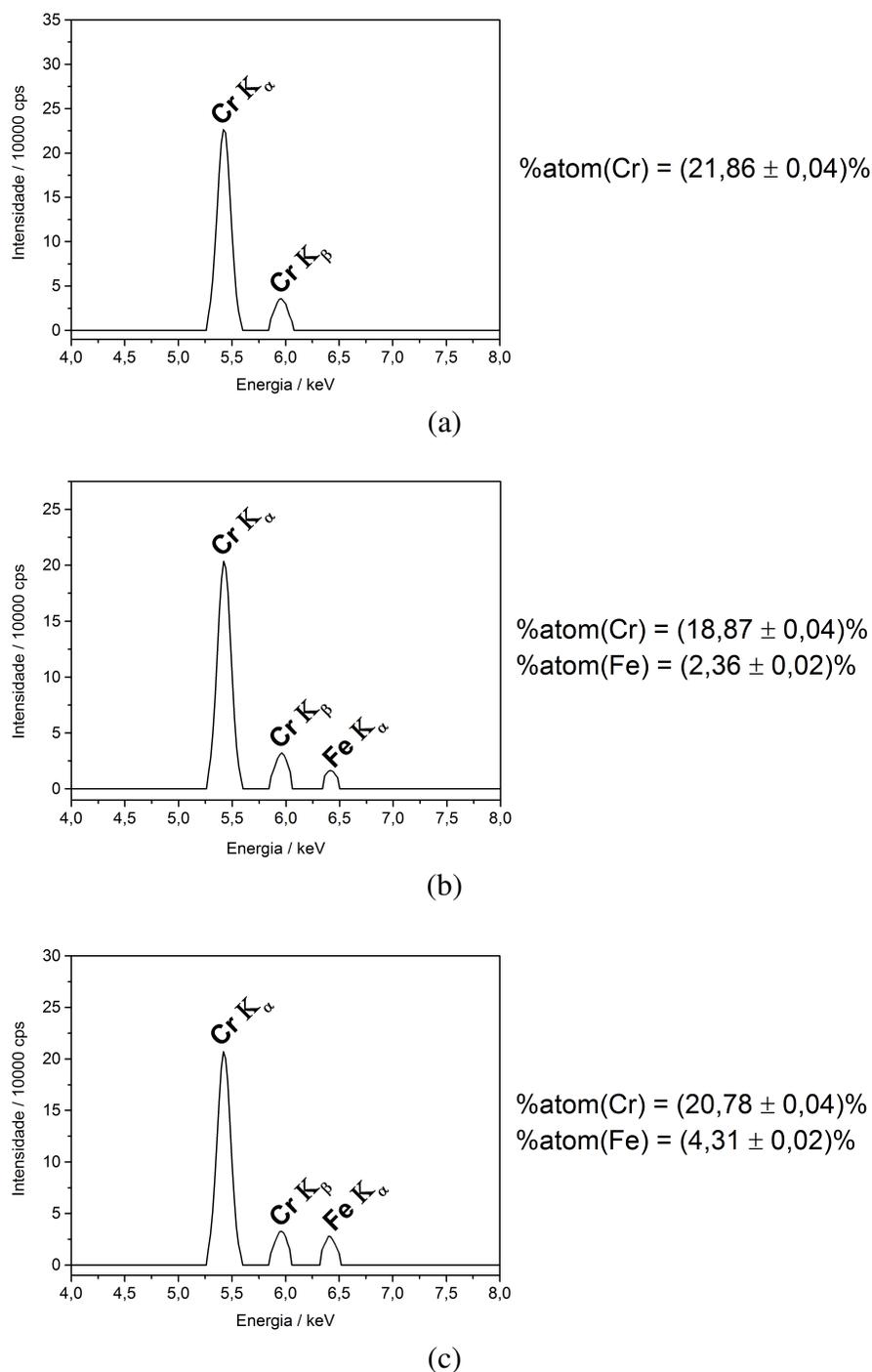


Figura 5.7: Espectros de fluorescência de raios X obtidos com as amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. O espectro resultante para o MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação. As porcentagens atômicas de Cr e Fe nas amostras estão indicadas ($\%atom(Cr)$ e $\%atom(Fe)$ respectivamente).

atômicas, elimina-se o efeito da umidade adsorvida diferentemente pelos materiais e pode-se obter a porcentagem de sítios metálicos no material preenchidos por átomos de ferro (%Fe) através da divisão da porcentagem atômica de ferro pela soma das porcentagens atômicas de ferro e crômio nos materiais, seguida da multiplicação por 100. Para a amostra 6%Fe, obteve-se %Fe = 11,1% enquanto que, para a amostra 11%Fe, obteve-se %Fe = 17,2%. Ambos valores são maiores do que a proporção molar de ferro utilizada na síntese (6% para a amostra 6%Fe e 11% para a amostra 11%Fe), indicando uma certa preferência para a incorporação do ferro no sítios metálicos. Na Tabela 5.2, as fórmulas estruturais calculadas para os materiais estão mostradas.

Outra conclusão que se pode retirar destes resultados é que pode-se controlar a composição destas redes metalorgânicas pelo controle das quantidades de sais metálicos utilizados na síntese, o que é um fator importante para estudos de aplicações destes materiais contendo diferentes metais.

Tabela 5.2: Fórmulas sugeridas pela fluorescência de raios X dos materiais obtidos contendo diferentes metais, onde TA representa o ânion tereftalato. Nas fórmulas as águas de hidratação não são consideradas.

AMOSTRA	Fórmula sugerida
6%Fe	$\text{Cr}_{2,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}(\text{TA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}$
11%Fe	$\text{Cr}_{2,48}\text{Fe}_{0,52}\text{O}(\text{TA})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}$

5.4 Estabilidade Térmica

Uma forma de avaliar a estabilidade térmica dos materiais é o uso da análise termogravimétrica, com o acompanhamento da perda de massa de uma certa amostra a partir da variação da temperatura. Desta forma, eventos como a desidratação, a

combustão de matéria orgânica ou a liberação de outras moléculas voláteis podem ser identificados e estudados.

As curvas termogravimétricas resultantes estão apresentadas na Figura 5.8, em comparação com a curva referente ao MIL-101(Cr).

Como se pode observar, as curvas termogravimétricas apresentadas são bastante semelhantes entre si, notando-se o aparecimento de dois eventos de perda de massa principais. O primeiro ocorre até por volta de 200 °C e se refere à perda de moléculas de água tanto adsorvidas na superfície do material como aquelas ligadas nas posições axiais do *cluster* trinuclear presente na estrutura dos materiais, correspondendo a uma perda de massa entre 9 e 11% nas amostras. O segundo evento de perda de massa pode ser atribuído à perda das moléculas orgânicas e dos íons fluoreto que compõem a estrutura e, por consequência, a degradação do material.^{35,42} Além disto, pode-se perceber que há um pico exotérmico na curva de DTA apresentada que ocorre durante este segundo evento de perda de massa, o que é característico do processo de combustão da matéria orgânica.

A partir das curvas termogravimétricas mostradas na Figura 5.8, pode-se inferir a estabilidade térmica dos materiais produzidos, já que considera-se que a degradação destes ocorre durante o segundo evento de perda de massa. Desta maneira, na Tabela 5.3, as temperaturas nas quais há o segundo evento de perda de massa (T_2) são mostradas. Pode-se perceber que não há uma variação muito grande dos valores de T_2 apresentados, indicando que o processo de incorporação de ferro nestes materiais não leva a uma mudança significativa na sua estabilidade térmica. É importante ressaltar que, em algumas publicações recentes, nota-se que a estabilidade térmica do MIL-101(Cr) é superior àquela do MIL-101(Fe), sendo este último o material que

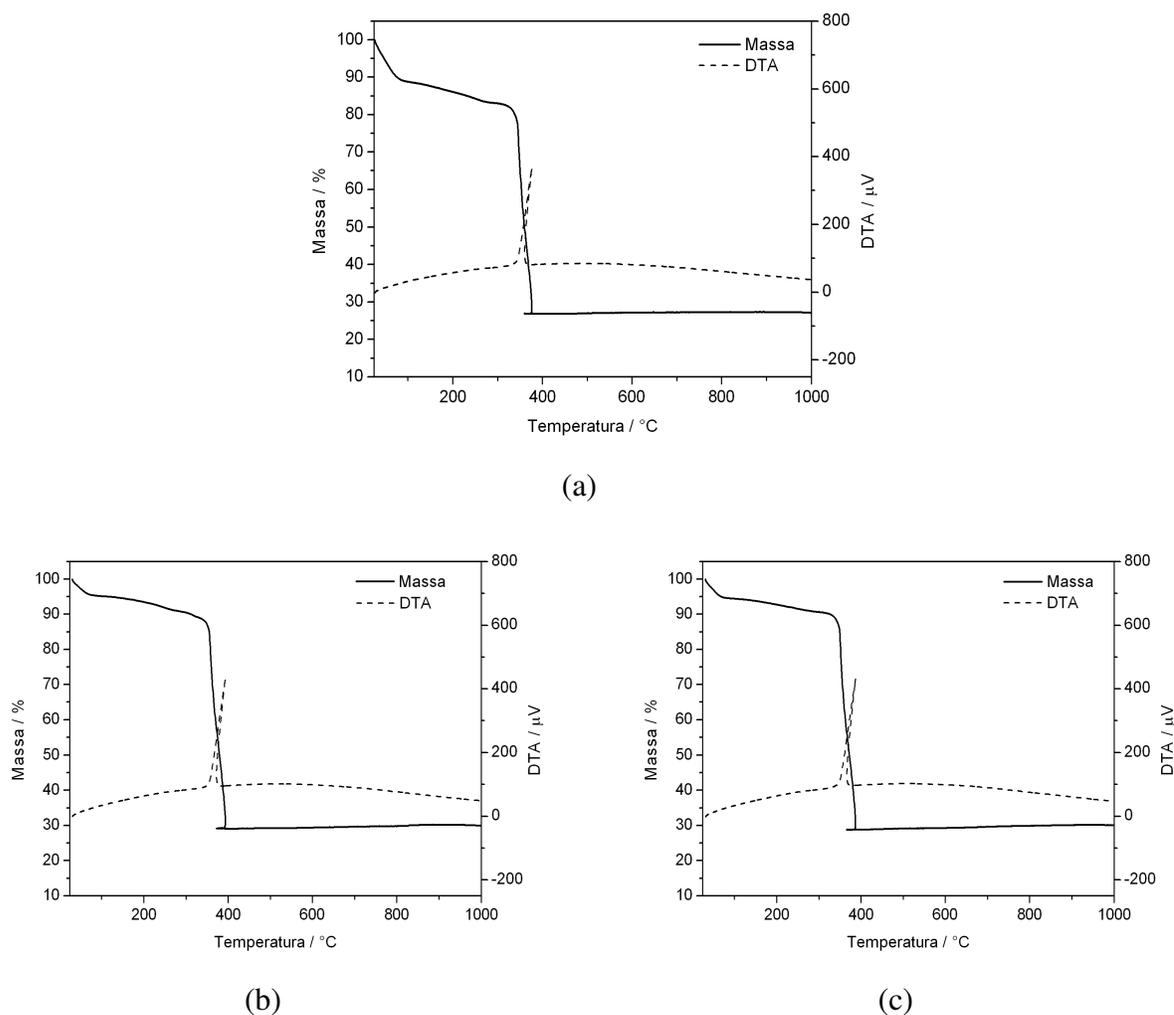


Figura 5.8: Curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético das amostras produzidas empregando a substituição do sal de Cr(III) pelo de Fe(III): (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. A curva resultante do MIL-101(Cr) (a) é apresentado para comparação.

apresenta 100% dos sítios metálicos contendo átomos de Fe na estrutura do MIL-101. Isto mostra que a síntese de estruturas contendo a mistura de metais pode produzir materiais que aliam a estabilidade térmica e a reatividade diferenciada.

Além da estabilidade térmica, utilizando as curvas termogravimétricas obtidas (Figura 5.8), pode-se calcular a porcentagem de perda de massa durante a degradação do material em relação ao material desidratado, que foi chamada de $\%perda_{exp}$, e

Tabela 5.3: Valores de temperatura de ocorrência do segundo evento de perda de massa (T_2) e de porcentagem experimental e calculada de perda de massa neste evento em relação ao material desidratado ($\%perda_{exp}$ e $\%perda_{calc}$, respectivamente) para os materiais contendo diferentes metais e do MIL-101(Cr).

AMOSTRA	T_2 (°C)	$\%perda_{exp}$ (%)	$\%perda_{calc}$ (%)
MIL-101(Cr)	343	67,2	74,8
6%Fe	355	67,4	74,7
11%Fe	348	68,1	74,6

confrontar estes resultados com aqueles obtidos pela fórmula sugerida através dos estudos de composição (Tabela 5.2), valor que foi chamado de $\%perda_{calc}$. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.3 e nota-se que estes valores são razoavelmente próximos, indicando que os materiais formados apresentam certo grau de pureza e que a fórmula sugerida pelos estudos de composição são concordantes.

5.5 Morfologia

De modo a identificar a morfologia das partículas formadas durante o processo de síntese destas materiais, as amostras produzidas foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura. Algumas micrografias representativas destas amostras podem ser observadas na Figura 5.9.

A partir das micrografias apresentadas, pode-se observar que os materiais contendo diferentes metais apresentam praticamente o mesmo hábito típico das partículas cristalinas de MIL-101(Cr), ou seja, se tratam de partículas de formato octaédrico.¹⁴³ Isto indica que, ao contrário do que se nota para os materiais produzidos contendo diferentes ligantes, nos sistemas contendo diferentes metais, o processo de formação das partículas não é tão influenciado pelas quantidades relativas dos metais no meio reacional, gerando partículas de hábito semelhante.

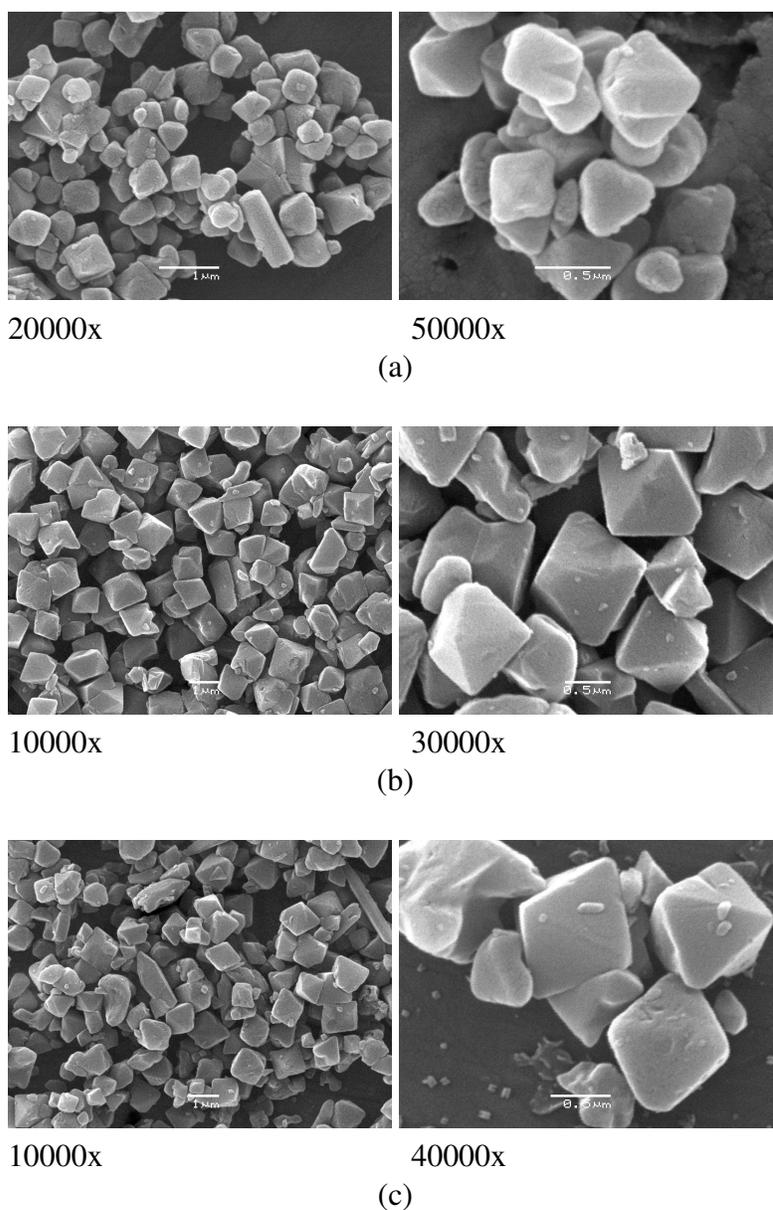


Figura 5.9: Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos materiais preparados em sistemas contendo mistura de metais e do MIL-101(Cr): (a) MIL-101(Cr); (b) 6%Fe; e (c) 11%Fe. As magnificações das micrografias estão indicadas abaixo de cada imagem.

Além da morfologia das partículas, através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva, foi possível a determinação das porcentagens atômicas de Fe e Cr em diferentes pontos das amostras, cujos resultados podem ser observados na Tabela 5.4. Em posse destes valores, pôde-se obter a porcentagem de ferro em relação à

quantidade total de átomos metálicos (%Fe) em diferentes pontos da amostra, que foi calculado através da razão entre a porcentagem atômica de Fe e a soma das porcentagens atômicas de Fe e Cr, seguida pela multiplicação por 100.

Tabela 5.4: Resultados da espectroscopia de energia dispersiva obtida através da microscopia eletrônica de varredura em 5 pontos diferentes de cada amostra: porcentagens atômicas de ferro e cromo e porcentagens de ferro calculada em relação à quantidade total de metal no material e seu valor médio (%Fe e %Fe média, respectivamente).

Amostra	Porcentagem atômica (%)		%Fe (%)	%Fe média (%)
	Fe	Cr		
6%Fe	1,49	11,60	11,38	(12 ± 2)
	2,33	13,76	14,48	
	2,07	13,45	13,34	
	2,04	17,13	10,64	
	2,44	26,65	8,39	
11%Fe	5,25	23,50	18,26	(16 ± 2)
	5,48	26,63	17,07	
	3,63	20,53	15,02	
	4,72	23,82	16,54	
	3,46	21,61	13,80	

Desta forma, pode-se notar que os valores de %Fe obtidos em cinco diferentes pontos da amostra são bastante concordantes entre si, o que é evidenciado, também, pelos valores baixos de desvio obtidos quando se calcula a média dos valores de %Fe (Tabela 5.4). Portanto, acredita-se que os átomos de Fe devem estar bem distribuídos a nível microscópico nas amostras, o que mostra que o método de síntese empregado deve levar à formação de partículas com uma variação pequena da quantidade relativa de Fe e Cr e, portanto, pode-se considerar que os materiais produzidos possuem certa uniformidade na distribuição dos diferentes metais.

Além disto, estes resultados se aproximam bastante daqueles obtidos pela fluorescência de raios X (seção 5.3), mostrando que os pontos usados para esta análise podem ser considerados como representativos da amostra.

Capítulo 6

Conclusões

A partir do desenvolvimento deste trabalho, pode-se concluir que o uso de meios reacionais contendo uma mistura de componentes, tanto de ligantes como de metais, foi bastante eficiente para a produção de novos materiais contendo a estrutura do MIL-101(Cr) mas com diferentes componentes em uma mesma rede metalorgânica.

Em relação ao uso de misturas de ligantes, foi mostrado que, de acordo com a composição da mistura reacional, os produtos formados em sistemas contendo proporções molares de até 20% dos ligantes H₂ATA ou H₂DHTA apresentaram estrutura semelhante àquela do MIL-101(Cr), como foi evidenciado pelos perfis de difração destes materiais.

A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, ultravioleta e visível destes materiais, evidenciou-se também a incorporação dos diferentes ligantes na estrutura do material. O que foi confirmado pelos espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H dos produtos de degradação controlada dos materiais obtidos com o uso de H₂ATA, permitindo a quantificação da proporção do ligante ATA²⁻ de até aproximadamente 20% de incorporação. Isto mostrou, também, que pode-

se controlar a composição do material produzido a partir do ajuste das proporções entre os ligantes na síntese destas redes metalorgânicas. No entanto, para os materiais formados com o uso de H₂DHTA, não foi possível a determinação do grau de incorporação pois não se conseguiu identificar os sinais atribuídos ao ligante DHTA²⁻ nos espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H.

Além do mais, estes materiais não apresentaram diminuição considerável de sua estabilidade térmica em relação a do MIL-101(Cr). No entanto, a partir dos resultados de adsorção e dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura, mostrou-se que os valores de suas áreas superficiais específicas eram menores (entre 2300 e 2600 m² g⁻¹) e as partículas formadas apresentavam menor tamanho e morfologia não muito bem definida.

Já, a partir dos resultados obtidos com o uso de uma mistura de cátions metálicos para a síntese dos materiais, mostrou-se que diferentes estruturas podem ser geradas a partir da simples variação da proporção molar entre os metais no meio reacional.

Os materiais produzidos nestes sistemas puderam ser caracterizados por diversas técnicas, confirmando a formação de RMOs com a mesma estrutura do MIL-101(Cr) quando se utilizou uma proporção molar de Fe(III) de até 11%, como se pode observar pelos resultados de difração de raios X. A partir dos espectros na região do infravermelho, ultravioleta e visível destes materiais houve indícios da obtenção de RMOs contendo diferentes metais em suas subunidades inorgânicas

A composição dos materiais contendo diferentes metais também pôde ser determinada e observou-se uma incorporação de Fe(III) de até aproximadamente 17% dos sítios metálicos presentes no material. Além do mais, a partir da técnica de espectroscopia de energia dispersiva acoplada a microscopia eletrônica de varredura, pôde-se

inferir que há uma distribuição homogênea dos átomos de ferro nos materiais.

Por fim, apesar deste relativamente alto grau de modificação, observou-se que a morfologia e tamanho das partículas e a estabilidade térmica dos materiais contendo diferentes metais se assemelhou bastante a do MIL-101(Cr).

Referências Bibliográficas

- [1] S. L. James. *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 276–288.
- [2] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange. *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 217–225.
- [3] A. Taguchi, F. Schoeth. *Micropor. Mesopor. Mat.* 77 (2005) 1–45.
- [4] M. E. Davis. *Chem.-Eur. J.* 3 (1997) 1745–1750.
- [5] A. Corma. *Curr. Opin. Solid. St. M.* 2 (1997) 63–75.
- [6] G. Férey, A. K. Cheetham. *Science* 283 (1999) 1125–1126.
- [7] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3268–3292.
- [8] P. Gravereau, E. Garnier, A. Hardy. *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 2843–2848.
- [9] O. M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy. *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 474–484.
- [10] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim. *Nature* 423 (2003) 705–714.
- [11] O. M. Yaghi, H. Li. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401–10402.
- [12] O. M. Yaghi. *Nat. Mater.* 6 (2007) 92–93.
- [13] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray. *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 169–184.
- [14] R. A. Smaldone, R. S. Forgan, H. Furukawa, J. J. Gassensmith, A. M. Z. Slawin, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 8630–8634.

- [15] T. Devic, V. Wagner, N. Guillou, A. Vimont, M. Haouas, M. Pascolini, C. Serre, J. Marrot, M. Daturi, F. Taulelle, G. Férey. *Micropor. Mesopor. Mat.* 140 (2011) 25–33.
- [16] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1430–1449.
- [17] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. *Nature* 402 (1999) 276–279.
- [18] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. *Science* 295 (2002) 469–472.
- [19] Y. W. Li, R. T. Yang. *AIChE J.* 54 (2008) 269–279.
- [20] S. M. Cohen. *Chem. Rev.* 112 (2012) 970–1000.
- [21] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. M. Li, H. L. Li. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2861–2868.
- [22] B. L. Chen, C. D. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1390–1393.
- [23] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou. *Chem. Rev.* 112 (2012) 869–932.
- [24] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5666–5667.
- [25] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3494–3495.
- [26] A. Hu, H. L. Ngo, W. B. Lin. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 6000–6003.
- [27] C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. B. Lin. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8940–8941.
- [28] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim. *Chem. Rev.* 112 (2012) 1196–1231.
- [29] M. Meilikhov, K. Yussenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 3701–3714.
- [30] K. E. deKrafft, C. Wang, W. Lin. *Adv. Mater.* 24 (2012) 2014–2018.

- [31] G. Lu, S. Li, Z. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J. S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S. C. J. Loo, W. D. Wei, Y. Yang, J. T. Hupp, F. Huo. *Nat. Chem.* 4 (2012) 310–316.
- [32] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp. *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105–1125.
- [33] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre. *Chem. Rev.* 112 (2012) 1232–1268.
- [34] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6286–6289.
- [35] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki. *Science* 309 (2005) 2040–2042.
- [36] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel. *Chem. Commun.* (2008) 4192–4194.
- [37] C. Mellot-Draznieks, G. Férey. *Prog. Solid State Chem.* 33 (2005) 187–197.
- [38] O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey. *Chem. Mater.* 17 (2005) 6525–6527.
- [39] P. Chowdhury, C. Bikkina, S. Gumma. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6616–6621.
- [40] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, G. De Weireld. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8775–8777.
- [41] Y. F. Chen, R. Babarao, S. I. Sandler, J. W. Jiang. *Langmuir* 26 (2010) 8743–8750.
- [42] S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang. *Adv. Mater.* 19 (2007) 121–124.
- [43] T. K. Trung, N. A. Ramsahye, P. Trens, N. Tanchoux, C. Serre, F. Fajula, G. Férey. *Micropor. Mesopor. Mat.* 134 (2010) 134–140.
- [44] E. Haque, J. E. Lee, I. T. Jang, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, J. Jegal, S. H. Jhung. *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 535–542.

- [45] K. Yang, Q. Sun, F. Xue, D. Lin. *J. Hazard. Mater.* 195 (2011) 124–131.
- [46] Z.-Y. Gu, X.-P. Yan. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1477–1480.
- [47] Z.-Y. Gu, Y.-J. Chen, J.-Q. Jiang, X.-P. Yan. *Chem. Commun.* 47 (2011) 4787–4789.
- [48] N. Chang, Z.-Y. Gu, H.-F. Wang, X.-P. Yan. *Anal. Chem.* 83 (2011) 7094–7101.
- [49] C.-X. Yang, X.-P. Yan. *Anal. Chem.* 83 (2011) 7144–7150.
- [50] Y.-Y. Fu, C.-X. Yang, X.-P. Yan. *Langmuir* 28 (2012) 6794–6802.
- [51] S.-H. Huo, X.-P. Yan. *Analyst* 137 (2012) 3445–3451.
- [52] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 4144–4148.
- [53] H. Liu, Y. Liu, Y. Li, Z. Tang, H. Jiang. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13362–13369.
- [54] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva. *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 2943–2948.
- [55] J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 471–474.
- [56] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5974–5978.
- [57] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang. *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1537–1552.
- [58] P. Kasinathan, Y.-K. Seo, K.-E. Shim, Y. K. Hwang, U. H. Lee, D. W. Hwang, D.-Y. Hong, S. B. Halligudi, J.-S. Chang. *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011) 2073–2075.
- [59] S.-N. Kim, S.-T. Yang, J. Kim, J.-E. Park, W.-S. Ahn. *CrystEngComm* 14 (2012) 4142–4147.

- [60] B. Li, Y. Zhang, D. Ma, L. Li, G. Li, G. Li, Z. Shi, S. Feng. *Chem. Commun.* 48 (2012) 6151–6153.
- [61] K. Yu, K. Kiesling, J. R. Schmidt. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20480–20488.
- [62] J. Juan-Alcaniz, E. V. Ramos-Fernandez, U. Lafont, J. Gascon, F. Kapteijn. *J. Catal.* 269 (2010) 229–241.
- [63] O. A. Kholdeeva, N. V. Maksimchuk, G. M. Maksimov. *Catal. Today* 157 (2010) 107–113.
- [64] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, S. S. Arzumanov, Y. A. Chesalov, M. S. Melgunov, A. G. Stepanov, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 2920–2930.
- [65] L. Bromberg, T. A. Hatton. *ACS Appl. Mater. Interf.* 3 (2011) 4756–4764.
- [66] L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S. A. Speakman, T. A. Hatton. *Chem. Mater.* 24 (2012) 1664–1675.
- [67] Z. Saedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork. *J. Coord. Chem.* 65 (2012) 463–473.
- [68] E. Kockrick, T. Lescouet, E. V. Kudrik, A. B. Sorokin, D. Farrusseng. *Chem. Commun.* 47 (2011) 1562–1564.
- [69] O. V. Zalomaeva, K. A. Kovalenko, Y. A. Chesalov, M. S. Mel'gunov, V. I. Zaikovskii, V. V. Kaichev, A. B. Sorokin, O. A. Kholdeeva, V. P. Fedin. *Dalton Trans.* 40 (2011) 1441–1444.
- [70] H. G. T. Nguyen, M. H. Weston, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen. *CryStEngComm* 14 (2012) 4115–4118.
- [71] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3875–3877.
- [72] M. S. El-Shall, V. Abdelsayed, A. E. R. S. Khder, H. M. A. Hassan, H. M. El-Kaderi, T. E. Reich. *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7625–7631.
- [73] Y. Pan, B. Yuan, Y. Li, D. He. *Chem. Commun.* 46 (2010) 2280–2282.

- [74] B. Yuan, Y. Pan, Y. Li, B. Yin, H. Jiang. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4054–4058.
- [75] X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11822–11825.
- [76] J. Hermansdoerfer, R. Kempe. *Chem.-Eur. J.* 17 (2011) 8071–8077.
- [77] H. Li, Z. Zhu, F. Zhang, S. Xie, H. Li, P. Li, X. Zhou. *ACS Catal.* 1 (2011) 1604–1612.
- [78] H. Liu, Y. Li, R. Luque, H. Jiang. *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 3107–3113.
- [79] A. Aijaz, A. Karkamkar, Y. J. Choi, N. Tsumori, E. Roennebro, T. Autrey, H. Shioyama, Q. Xu. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13926–13929.
- [80] F. G. Cirujano, F. X. Llabres I Xamena, A. Corma. *Dalton Trans.* 41 (2012) 4249–4254.
- [81] J. Hermansdoerfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Q. Albuquerque, S. Kümmel, R. Kempe. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 11473–11477.
- [82] Y. Huang, S. Liu, Z. Lin, W. Li, X. Li, R. Cao. *J. Catal.* 292 (2012) 111–117.
- [83] H. Liu, Y. Li, H. Jiang, C. Vargas, R. Luque. *Chem. Commun.* 48 (2012) 8431–8433.
- [84] E. V. Ramos-Fernandez, C. Pieters, B. Van Der Linden, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, M. W. G. M. Verhoeven, H. Niemantsverdriet, J. Gascon, F. Kapteijn. *J. Catal.* 289 (2012) 42–52.
- [85] Z. Sun, G. Li, L. Liu, H.-O. Liu. *Catal. Commun.* 27 (2012) 200–205.
- [86] M. Yadav, A. Aijaz, Q. Xu. *Funct. Mater. Lett.* 5 (2012) 1250039.
- [87] G. Chen, S. Wu, H. Liu, H. Jiang, Y. Li. *Green Chem.* 15 (2013) 230–235.
- [88] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, H. Seo, M. Yoon, J. Kim, S. H. Jung, C. Serre, G. Férey. *Appl. Catal. A-Gen.* 358 (2009) 249–253.
- [89] J. Kim, S. Bhattacharjee, K.-E. Jeong, S.-Y. Jeong, W.-S. Ahn. *Chem. Commun.* (2009) 3904–3906.

- [90] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva. *Chem. Commun.* 48 (2012) 6812–6814.
- [91] N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva. *Proc. R. Soc. A* 468 (2012) 2017–2034.
- [92] Z. Saedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork. *Catal. Commun.* 17 (2012) 18–22.
- [93] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 8227–8231.
- [94] Y.-Y. Liu, J.-L. Zeng, J. Zhang, F. Xu, L.-X. Sun. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4005–4010.
- [95] B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey, M. Hirscher. *ChemPhysChem* 9 (2008) 2181–2184.
- [96] D. N. Dybtsev, K. A. Kovalenko, Y. V. Mironov, V. P. Fedin, G. Férey, N. A. Yakovleva, E. A. Berdonosova, S. N. Klyamkin, E. V. Kogan. *Russ. Chem. Bull.* 58 (2009) 1623–1626.
- [97] D. Dybtsev, C. Serre, B. Schmitz, B. Panella, M. Hirscher, M. Latroche, P. L. Llewellyn, S. Cordier, Y. Molard, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey. *Langmuir* 26 (2010) 11283–11290.
- [98] D. Lupu, O. Ardelean, G. Blanita, G. Borodi, M. D. Lazar, A. R. Biris, C. Ioan, M. Mihet, I. Misan, G. Popeneciu. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 3586–3592.
- [99] K. P. Prasanth, P. Rallapalli, M. C. Raj, H. C. Bajaj, R. V. Jasra. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7594–7601.
- [100] M. Anbia, V. Hoseini. *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 339–343.
- [101] E. Ganz, M. Dornfeld. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3661–3666.
- [102] I. Senkovska, E. Barea, J. A. R. Navarro, S. Kaskel. *Micropor. Mesopor. Mat.* 156 (2012) 115–120.

- [103] N. Klein, A. Henschel, S. Kaskel. *Micropor. Mesopor. Mat.* 129 (2010) 238–242.
- [104] C.-Y. Huang, M. Song, Z.-Y. Gu, H.-F. Wang, X.-P. Yan. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4490–4496.
- [105] J. Shi, Z. Zhao, Q. Xia, Y. Li, Z. Li. *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3419–3425.
- [106] Z. Zhao, X. Li, S. Huang, Q. Xia, Z. Li. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2254–2261.
- [107] Z. Zhao, X. Li, Z. Li. *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 150–157.
- [108] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, G. Férey. *Langmuir* 24 (2008) 7245–7250.
- [109] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston. *Energy Fuels* 15 (2001) 279–284.
- [110] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita. *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 369–376.
- [111] Z. Zhang, S. Huang, S. Xian, H. Xi, Z. Li. *Energ. Fuel.* 25 (2011) 835–842.
- [112] K. Munusamy, G. Sethia, D. V. Patil, P. B. Somayajulu Rallapalli, R. S. Somani, H. C. Bajaj. *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 359–368.
- [113] X. Wang, H. Li, X.-J. Hou. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19814–19821.
- [114] Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Lib, J. Li. *Chem. Commun.* 49 (2013) 653–661.
- [115] R. D. Cannon, R. P. White. *Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes, Progress in Inorganic Chemistry*, volume 36. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons, Inc. (1987).
- [116] L.-F. Ma, Y.-Y. Wang, L.-Y. W., D.-H. Lu, S. R. Batten, J.-G. Wang. *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2036–2038.
- [117] J. P. S. Mowat, S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. A. Wright. *Micropor. Mesopor. Mat.* 142 (2011) 322–333.
- [118] K. Barthelet, D. Riou, G. Férey. *Chem. Commun.* (2002) 1492–1493.

- [119] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey. *Chem. Commun.* (2006) 284–286.
- [120] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock. *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7568–7576.
- [121] K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. G. Xie, S. Tran, W. B. Lin. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14261–14263.
- [122] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn. *Chem. Mater.* 23 (2011) 2565–2572.
- [123] S. Biswas, S. Couck, M. Grzywa, J. F. M. Denayer, D. Volkmer, P. Van Der Voort. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 2481–2486.
- [124] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata, S. Kitagawa. *Adv. Mater.* 23 (2011) 3294–3297.
- [125] M. G. Goesten, J. Juan-Alcaniz, E. V. Ramos-Fernandez, K. B. S. S. Gupta, E. Stavitski, H. van Bekkum, J. Gascon, F. Kapteijn. *J. Catal.* 281 (2011) 177–187.
- [126] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock. *Chem. Commun.* 47 (2011) 2838–2840.
- [127] D. Jiang, L. L. Keenan, A. D. Burrows, K. J. Edler. *Chem. Commun.* 48 (2012) 12053–12055.
- [128] Y. Lin, C. Kong, L. Chen. *RSC Adv.* 2 (2012) 6417–6419.
- [129] A. D. Burrows. *CrystEngComm* 13 (2011) 3623–3642.
- [130] H. X. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi. *Science* 327 (2010) 846–850.
- [131] T. Fukushima, S. Horike, Y. Inubushi, K. Nakagawa, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4820–4824.
- [132] S. Marx, W. Kleist, J. Huang, M. Maciejewski, A. Baiker. *Dalton Trans.* 39 (2010) 3795–3798.

- [133] M. Fuentes-Cabrera, D. M. Nicholson, B. G. Sumpter, M. Widom. *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 124713.
- [134] J. A. Botas, G. Calleja, M. Sanchez-Sanchez, M. G. Orcajo. *Langmuir* 26 (2010) 5300–5303.
- [135] A. Vimont, J. M. Goupil, J. C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3218–3227.
- [136] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. 6^a ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons, Inc. (2009).
- [137] C. A. Téllez, E. Hollauer, M. A. Mondragon, V. M. Castaño. *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 993–1007.
- [138] M. K. Johnson, R. D. Cannon, D. B. Powell. *Spectrochim. Acta A-M*. 38 (1982) 307–315.
- [139] J. S. Lee, S. B. Halligudi, N. H. Jang, D. W. Hwang, J. S. Chang, Y. K. Hwang. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 1489.
- [140] L. Dubicki, P. Day. *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1868–1875.
- [141] W. Kleist, F. Jutz, M. Maciejewski, A. Baiker. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3552–3561.
- [142] W. Kleist, M. Maciejewski, A. Baiker. *Thermochim. Acta* 499 (2010) 71–78.
- [143] N. A. Khan, I. J. Kang, H. Y. Seok, S. H. Jung. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 1152–1157.
- [144] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [145] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Particle Technology Series*, volume 16. Dordrecht, The Netherlands: Springer (2006).
- [146] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.

- [147] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6774–6780.
- [148] F. Millange, C. Serre, G. Férey. *Chem. Commun.* (2002) 822–823.
- [149] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519–13526.
- [150] S. Burrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, C. Serre, T. Thomas Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Marco Daturi, J.-C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, G. Férey. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9488–9498.
- [151] B. P. Straughan, O. M. Lam, A. Earnshaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 97–99.
- [152] M. Yazdanbakhsh, M. H. Alizadeh, H. Z. Khorramdel, W. Frank. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 1193–1198.
- [153] A. B. Blake, A. Yavari, W. E. Hatfield, C. N. Sethulekshmi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 2509–2520.
- [154] M. A. W. Lawrence, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta. *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 2517–2527.
- [155] E. P. Bertin. *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*. 2^a ed. New York: Plenum Press (1975).