

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Juliana Assunção Pereira de Figueiredo

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS Me-MOF-74

Belo Horizonte

2024

Juliana Assunção Pereira de Figueiredo

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS Me-MOF-74

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Ciências, área de concentração: Física

Orientador: Carlos Basílio Pinheiro
Coorientador: Maximiliano Jesús Moreno Zapata

Belo Horizonte
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F475p Figueiredo, Juliana Assunção Pereira de.
Produção e caracterização de redes metalorgânicas Me-MOF-74 / Juliana Assunção Pereira de Figueiredo. – 2024.
179 f. : il.

Orientador: Carlos Basílio Pinheiro.
Coorientador: Maximiliano Jesús Moreno Zapata.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 139-152.

1. Materiais porosos. 2. Síntese. I. Título. II. Pinheiro, Carlos Basílio. III. Moreno Zapata, Maximiliano Jesús. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 546 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente tese, intitulada "**Produção e caracterização das redes metalorgânicas Me-MOF-74**" de autoria de **JULIANA ASSUNÇÃO PEREIRA DE FIGUEIREDO** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOCTORA EM CIÊNCIAS**, em oito de outubro de 2024.

Belo Horizonte, 08 de outubro de 2024

Prof. Carlos Basílio Pinheiro
Orientador da estudante
Departamento de Física/UFMG

Profa. Karla Balzuweit
Departamento de Física/UFMG

Prof. Maximiliano Jesús Moreno Zapata
Coorientador da estudante
Instituto de Física/UFMS

Prof. Fábio Furlan Ferreira
Centro de Ciências Naturais e Humanas/UFABC

Prof. Ângelo Malachias de Souza
Departamento de Física/UFMG

Profa. Charlane Cimini Correa
Instituto de Ciências Exatas/UFJF

Prof. Pedro Henrique Morais Andrade
Departamento de Física/UFMG

Prof. José Ricardo Sabino
Instituto de Física/UFG



Documento assinado eletronicamente por **Fabio Furlan Ferreira, Usuário Externo**, em 16/10/2024, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Basilio Pinheiro, Membro de comissão**, em 16/10/2024, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Angelo Malachias de Souza, Membro de comissão**, em 17/10/2024, às 00:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Charlane Cimini Corrêa, Usuária Externa**, em 17/10/2024, às 08:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Henrique Moraes Andrade, Usuário Externo**, em 17/10/2024, às 13:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maximiliano Jesús Moreno Zapata, Usuário Externo**, em 17/10/2024, às 14:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Ricardo Sabino, Usuário Externo**, em 17/10/2024, às 15:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3619044** e o código CRC **8BC93975**.

Agradecimentos

Cada um sabe as feridas e as batalhas enfrentadas na caminhada. Nesses últimos anos não foram diferentes, mas finalizar esse trabalho só foi possível graças a todos vocês. Do fundo do meu coração, meu muito obrigada. Agradeço inicialmente a Deus, por me dar forças em todos os desalentos.

Aos meus familiares que, desde a graduação, sempre estiveram no apoio e acreditando no meu potencial. Agradeço principalmente à minha mãe, Amália, que mesmo com o coração partido e sem entender muito bem a vida acadêmica sempre esteve disposta a ajudar como possível e mantendo-me em suas orações. Aos meus tios e avô, pelo apoio incondicional e aos meus irmão que sempre estiveram lá para que fosse necessário.

Aos meus amigos e colegas que estiveram sempre próximos apoiando e mesmo presos em suas próprias batalhas estiveram lá, para rir e chorar junto. Em especial à Dani, Márcio, Zupa, Tintia e Dré por aguentarem meus piores momentos desde Viçosa e à Aline, Ana, Robert, Bruno e Isaac, por estarem lá nos bons momentos e nos nem tanto.

Agradeço ao Dr. Carlos Basílio Pinheiro, por abrir as portas do laboratório de Cristalografia da UFMG deixando possível todo o conhecimento adquirido. Sei que me orientar nesse processo foi tão desafiador para ele quanto foi para mim. Seus puxões de orelha foram fundamentais para meu crescimento pessoal e profissional. Muito obrigada.

Aos membros do LabCri, pelo acolhimento e por todas as conversas e discussões enriquecedoras. Agradeço também pelos cafés, risadas e brincadeiras que deixaram o processo mais leve e divertido. Agradeço ao Maximiliano pelos ensinamentos na operação dos equipamentos e no refinamento Rietveld. À Ludmilla, que foi responsável pela recepção calorosa no laboratório sendo a primeira em ensinar sobre o mundo da cristalografia, estando disposta a compartilhar todo conhecimento da área. Ao Fernando por discussões sobre estruturas cristalinas, cristalografia e conhecimentos do mundo jovem; ao Lucas pelas discussões sobre cristalografia e ensinamentos sobre processos de síntese e cristalização. Ao João Neto, por ser um companheiro no estudo de MOFs e processos de sínteses. À Isadora, por me aturar no laboratório e no batente de produção de MOF e ao Victor, pelas conversas leves e questionamentos interessantes. À Carla e ao Alexandre, por estarem abertos em

ensinar seu conhecimento e vivência na operação, aquisição de dados e preparação de amostras para amostras de pó. Ao Felipe Moan, pela cía na vida e nas sínteses.

Ao grupo de pesquisa coordenado pelo David Shultz que ensinaram uma mera física um pouco sobre o mundo da química orgânica, principalmente ao Patrick Hewitt pela paciência e orientação da síntese de ligantes estendidos.

Ao Tércio Assunção, por ser uma ótima companhia nos últimos anos e por me ensinar tanto na área de microscopia eletrônica de varredura.

Ao programa de pós-graduação de Física da UFMG e todos os membros que o compõem. Aos membros responsáveis pela secretaria da pós, que sempre nos orientam com muito cuidado e zelo durante todo o processo da pós-graduação.

A banca por aceitar o convite e pelas observações que só melhoram este trabalho.

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPq, pois sem o apoio deles não seria possível a manutenção no programa de pós-graduação e à FAPEMIG, pelo suporte aos projetos desenvolvidos no laboratório.

Agradeço aos laboratórios LCPnano, Centro de Microscopia, LabMat CEFEP e à Unidade Multiusuário UMMA/GraNioTer do CDTN pela possibilidade do uso das instalações.

Sou sinceramente grata a todos vocês.

Resumo

As redes metal-orgânicas (MOFs) são materiais compostos por blocos de construção inorgânicos, como íons ou clusters metálicos, ligados por ligantes orgânicos. Esses materiais são conhecidos pela sua alta porosidade, que proporciona "vazios potenciais" estáveis, permitindo o esvaziamento dos poros sem colapso estrutural. Isso os torna ideais para aplicações que requerem alta área superficial e estrutura robusta, além da capacidade de funcionalização dos sítios metálicos para diferentes propósitos. Dentre elas destaca-se a MOF-74, que possui poros unidimensionais infinitos em uma estrutura hexagonal que remete ao favo de mel. Essa configuração facilita o acesso aos sítios metálicos ativos após o esvaziamento dos poros, aumentando a interação com íons ou moléculas inseridas nos poros (*guests*).

Esse trabalho permitiu o estabelecimento de rotas e mecanismos de produção e de caracterização de Me-MOF-74, MeMe-MOF-74, Np@Me-MOF-74 e Np@MeMe-MOF-74 (Me= Zn, Co, Ni, Mg, Np=Au, Pt, Ag). Nele foram empregadas técnicas de produção destes materiais com alto rendimento e técnicas acessíveis como DRX, FTIR e RAMAN para avaliar a eficácia da síntese e a interpretação de processos de interação da estrutura das MOFs com moléculas de nanopartículas metálicas em sua superfície e/ou dentro dos poros.

Foram realizadas tentativas de inclusão de argônio, metano e nitrogênio em monocristais de Zn-MOF-74 e Co-MOF-74, com ênfase na ativação dos sítios metálicos. Através da difração de monocristal, confirmou-se o sucesso do esvaziamento dos poros, embora a presença de água e a desordem das moléculas nos poros sugiram a possível inclusão desordenada de gases. Dados de difração de Raios X confirmam a estabilidade da Zn-MOF-74 durante o processo de decoração por nanopartículas de Pt crescidas em meio aquoso por redução dos cátions de Pt^{2+} pelo agente redutor $NaBH_4$. Análises MET indicaram que muitas nanopartículas de Pt formadas têm dimensões maiores que os poros da Zn-MOF-74, sugerindo estarem localizadas na superfície do material formando compósitos do tipo PtNP/Zn-MOF-74. Adicionalmente, foi proposto um novo método de decoração de nanopartículas metálicas (Pt, Au e Ag) na superfície das MOFs por fotorredução. Este método demonstrou não prejudicar a estrutura das Zn-MOF-74 e permitiu a formação controlada de nanopartículas metálicas entre 2 e 12 nm. A técnica mostrou-se eficiente, rápida e isenta da necessidade de surfactantes

adicionais para controlar o tamanho das nanopartículas. A produção de MOFs bimetálicas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ também foi explorada, visando criar materiais com propriedades superiores às dos Me-MOFs monometálicos. A síntese desses materiais revelou que a concentração de Zn era maior que a de Mg nos compostos obtidos independentemente da concentração de partida, indicando a preferência de coordenação do Zn aos ligantes. Outra proposta neste trabalho foi a criação de estruturas core@shell com $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$, na qual nanopartículas de ouro foram utilizadas como pontos de nucleação para o crescimento das MOFs. As análises confirmaram a presença de partículas de ouro na superfície e logo abaixo da superfície dos cristais. Testes preliminares de capacidade catalítica não indicaram aumento de eficiência catalítica para as $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ nas amostras com ouro, comparadas com as amostras sem ouro. Este estudo consolidou processos de síntese e caracterização de MOFs no laboratório de Cristalografia da UFMG.

Palavra-chave: MOF, MOF-74, interação hospedeiro - hóspede

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are materials composed of inorganic building blocks, such as metal ions or clusters, linked by organic ligands. These materials are known for their high porosity, which provides stable "potential voids," allowing the pores to be evacuated without structural collapse. This makes them ideal for applications requiring high surface area and robust structure, as well as the ability to functionalize metal sites for various purposes. Notably, MOF-74 features infinite one-dimensional pores within a hexagonal structure reminiscent of a honeycomb. This configuration facilitates access to the active metal sites after pore evacuation, enhancing interaction with ions or molecules inserted into the pores (guests).

This work established routes and mechanisms for the production and characterization of Me-MOF-74, MeMe-MOF-74, Np@Me-MOF-74, and Np@MeMe-MOF-74 (where Me = Zn, Co, Ni, Mg and Np = Au, Pt, Ag). Techniques for producing these materials with high yield and accessible methods such as X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and Raman spectroscopy were employed to evaluate the efficacy of the synthesis and to interpret the interactions between the MOF structures and metal nanoparticle molecules on their surface and/or within their pores.

Efforts were made to incorporate argon, methane, and nitrogen into single crystals of Zn-MOF-74 and Co-MOF-74, with a focus on activating the metal sites. Single-crystal diffraction confirmed the successful evacuation of the pores, although the presence of water and disordered molecules within the pores suggested possible disordered gas inclusion. Single crystal X-ray diffraction data confirmed the stability of Zn-MOF-74 during the decoration process with Pt nanoparticles, grown in aqueous medium by reducing Pt^{2+} cations with the reducing agent NaBH_4 . Transmission electron microscopy (TEM) analyses indicated that many Pt nanoparticles formed are larger than the pores of Zn-MOF-74, suggesting their localization on the material's surface, forming PtNP/Zn-MOF-74 composites. Additionally, a new method for decorating MOF surfaces with metal nanoparticles (Pt, Au, and Ag) through photoreduction was proposed. This method was shown to preserve the Zn-MOF-74 structure and enabled the controlled formation of metal nanoparticles with size between 2 to 12 nm. The technique was efficient, rapid, and did not require additional surfactants to control

nanoparticle size. The production of bimetallic MOFs, $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$, was also explored to create materials with properties surpassing those of the monometallic Me-MOFs. Synthesis revealed that the concentration of Zn was higher than that of Mg in the obtained compounds, regardless of the starting concentration, indicating a preference for Zn coordination to the ligands. Another proposal in this work was the creation of core@shell structures with $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$, where gold nanoparticles were used as nucleation sites for MOF growth. Analyses confirmed the presence of gold particles on and just below the surface of the crystals. Preliminary catalytic capacity tests did not indicate increased catalytic efficiency for $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ samples with gold compared to those without gold. This study consolidated synthesis and characterization processes of MOFs in the UFMG Crystallography Laboratory.

Keywords: MOF, MOF-74, host-guest

Sumário

1. Motivação.....	15
2. Objetivo.....	17
2.1. Geral	17
2.2. Específico	17
3. Introdução	18
3.1. Histórico e terminologia	19
3.2. Blocos de construção.....	20
3.3. Me-MOF-74	22
4. Técnicas para caracterização	26
4.1. Difração de Raios X.....	26
4.1.1. Difração por Monocristais.....	28
4.1.2. Policristais e o método Rietveld.....	29
4.2. Espectroscopia Vibracional	32
4.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	33
4.2.2. Espectroscopia Raman	36
4.3. Microscopia Eletrônica	39
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	39
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):.....	43
4.4. A espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)	47
5. Produção e Caracterização das Me-MOF-74 (Me = Co, Ni, Zn e Mg).....	49
5.1. Métodos Experimentais	49
5.1.1. Síntese de Me-MOF-74	49
5.1.2. Difração de Monocristais	51
5.1.3. Difração de Policristais	52
5.1.4. Espectroscopia Raman	52
5.2. Resultados e Discussão.....	52
5.2.1. Estrutura cristalina de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74	52
5.2.2. Diferenciando Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) com DRX	57
5.2.3. Análise RAMAN da Me-MOF-74.....	59
5.3. Conclusão	61
6. Inclusão de Ar, CH₄ e N₂ nos poros da Me-MOF-74 (Me = Co, Zn)	63
6.1. Métodos Experimentais	63
6.1.1. Limpeza do poro e inclusão de moléculas de gás nos poros	63
6.1.2. Difração de Monocristais	65
6.1.3. Espectroscopia Raman	65
6.2. Resultados e Discussão.....	66
6.2.1. Estrutura cristalina de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74	66
6.2.2. Espectroscopia Raman	74
6.3. Conclusão	77
7. Síntese dos nanocompósitos Pt/Zn-MOF-74	78
7.1. Métodos Experimentais	78
7.1.1. Decoração de PtNPs na superfície da Zn-MOF-74	78
7.1.2. Difração de Policristais	78

7.1.3. Espectroscopia Raman	78
7.1.4. Microscopia eletrônica.....	79
7.2. Resultados e Discussão.....	79
7.2.1. Caracterização de Pt/Zn-MOF-74 por DRX	79
7.2.2. Caracterização de Pt@Zn-MOF-74 por Raman.....	80
7.2.3. Caracterização de Pt/Zn-MOF-74 por espectroscopia de Transmissão.....	81
7.3. Conclusão	82
8. Nanocompósitos de MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Pt, Au e Ag) por impregnação química via fotorredução	84
8.1. Métodos Experimentais	85
8.1.1. Síntese	85
8.1.2. Difração de Policristais	88
8.1.3. Espectroscopia Raman	88
8.1.4. Microscopia eletrônica.....	89
8.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons por raios X.....	89
8.2. Resultados e Discussão.....	89
8.2.1. Difração de raios X	89
8.2.2. Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia	92
8.2.3. Espectroscopia Raman	95
8.2.4. Microscopia Eletrônica.....	98
8.3. CONCLUSÃO	103
9. Nanocompósitos de $Zn_xMg_{(1-x)}$-MOF-74 com nanopartículas de Au.....	104
9.1. Métodos Experimentais	104
9.1.1. Síntese das $Zn_xMg_{(1-x)}$ -MOF-74.....	104
9.1.2. Síntese de nanopartículas metálicas.....	106
9.1.3. Síntese dos nanocompósitos Au@ $Zn_xMg_{(1-x)}$ -74	107
9.1.4. Tratamento Térmico	109
9.1.5. Caracterização de Raio X.....	109
9.1.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	109
9.1.7. Microscopia Eletrônica.....	110
9.2. Resultados e Discussões	110
9.2.1. Difração de raios X	110
9.3. Microscopia eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva	112
9.4. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	126
9.5. Teste de catalítico preliminar	131
9.6. Conclusão	134
10. Conclusão Geral	136
11. Referências	139
APÊNDICE A - Síntese ligantes orgânicos para preparo de IR-MOF-74	153
Síntese de ligantes Orgânicos: <i>Suzuki-Miyaura cross-coupling</i>	154
Composto 2.....	155
Composto 3.....	156
Composto 24.....	157
Composto 25.....	158
Composto 15.....	159
Composto Helena 2	160

Composto Helena 3	161
Linker Helena II	162
Conclusão.....	162
APÊNDICE B - Difração de Raios X	164
Difração por Monocristais	166
Policristais e o método Rietveld	170
APÊNDICE C - Currículo	177
Formação acadêmica/titulação	177
Atuação profissional	177
Produção bibliográfica.....	178
Artigos completos publicados em periódicos	178
Apresentação de trabalho e palestra	178
Participação em eventos	178

1. Motivação

Nas últimas décadas os estudos de materiais porosos têm se intensificado devido a suas multifuncionalidades tais como separação e absorção de gases, purificação e catálise. Por muito tempo materiais inorgânicos porosos como as zeólitas destacavam-se em áreas como catálise por permitir a introdução e otimização de sítios ativos bem definidos em sua estrutura. Porém, a limitação estrutural quanto a forma e tamanho do poro, restringem a aplicação das zeólitas em alguns processos químicos que necessitam da introdução de hospedeiros maiores nos poros. Em meados de 1990¹ iniciou-se um intenso estudo em uma nova classe de materiais porosos denominados *metalorganic frameworks* (MOFs), que entre outras qualidades, apresentavam a funcionalidade seletiva dos poros. Formalmente, MOFs são materiais porosos formados pela ligação entre sítios metálicos organizados em unidades secundárias de construção (SBU's) e estruturas orgânicas dentadas, chamados de ligantes. A combinação entre a geometria das SBU's e variedade de modos de coordenação dos ligantes, resultam em uma grande possibilidade de topologias para MOF, sendo reportadas mais de 99.000 estruturas². Comparando com outros materiais porosos, como as zeólitas, as MOFs se destacam pela sua alta área superficial, que pode atingir valores de até 10.000 m²/g, quando comparada às observadas nas zeólitas (1.000 m²/g). A alta área superficial é de interesse para aplicações que envolvem a adsorção de substâncias, já que proporciona um maior número de sites ativos para a interação com moléculas³. Em geral, zeólitas são mais estáveis estruturalmente, quimicamente e termicamente do que MOFs, especialmente em condições extremas de temperatura, umidade e ambientes químicos agressivos. No entanto, MOFs possuem vantagens em termos de flexibilidade estrutural, área superficial e podem ser mais facilmente ajustadas para aplicações específicas³.

MOFs podem ser modificadas em processos de pós síntese com a funcionalização de sua estrutura⁴. Essa funcionalização busca o aumento da interação entre a estrutura e os hospedeiros inseridos. Processos físicos tais como aquecimento e redução de pressão favorecem a retirada de solventes/ligantes que estão inseridos nos poros e/ou coordenados aos sítios metálicos. Assim, esses sítios tornam-se ativos e mais suscetíveis à interação com novos eventuais hospedeiros⁴. Processos químicos também são utilizados para funcionalização das MOFs através da incorporação de moléculas orgânicas na coordenação

dos sítios metálicos ativos ou pela introdução de grupos funcionais diretamente nos ligantes orgânicos. Essas características tornam MOFs estruturas atraentes para aplicações em armazenamento de gases combustível (hidrogênio e metano)^{5,6}, processos de separação e transporte de fármacos^{7,8}, catálise⁹, e possibilidade de inclusão de nanopartículas metálicas nos dos poros¹⁰⁻¹².

Nesse trabalho, foram produzidas amostras de Me-MOFs-74¹³ com diferentes sítios metálicos (Me=Co, Zn, Ni e Mg) e com estruturas contendo sítios metálicos com ocupação metálica diversa. Essas MOFs foram submetidas a diferentes processos de esvaziamento de poros e subsequentemente tentativa de inclusão de gases, decoração por nanopartículas metálicas de Au, Pt e Ag e produção de estruturas *core/shell*. Este é um projeto pioneiro no Departamento de Física da UFMG, que abrangeu a produção de ligantes estendidos (química orgânica), a otimização da produção de Me-MOFs-74 por diferentes técnicas (química inorgânica) e o uso de inúmeras técnicas experimentais de caracterização das propriedades estruturais, químicas e eletrônica das amostras, incluindo difração de raios X de monocristais e policristais (DRX), espectroscopias de infravermelho (IR) e Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectrometria de emissão óptica e com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A relevância deste projeto está na produção e caracterização de novos materiais para aplicação em sistema armazenadores/separadores de gases^{14,15} e produção materiais com potencial catalítico^{9,12,16}.

2. Objetivo

2.1. Geral

Síntese e caracterização da *metalorganic frameworks* Me-MOF-74 com diferentes metais (Me= Co, Zn, Ni e Mg) em sua SBU, complexadas com nanopartículas metálicas (NP) de Au, Pt e Ag e produzindo estruturas (NP/Me-MOF-74).

2.2. Específico

1. Síntese e caracterização Me-MOF-74 (Me= Co, Zn, Ni e Mg);
2. Substituição de solventes dos poros da Me-MOF-74 por gases e/ou íons metálicos;
3. Produção de compósitos formados por nanopartículas metálicas (NP) de Au, Pt e Ag e Zn-MOF-74 (NP/Zn-MOF-74);
4. Síntese de MOFs bimetálicas do tipo $Zn_x Mg_{(1-x)}$ -MOF-74;
5. Produção de compósitos formados por nanopartículas metálicas (NP) de Au e $Zn_x Mg_{(1-x)}$ -MOF-74 (Au/ $Zn_x Mg_{(1-x)}$ -MOF-74)

3. Introdução

As estruturas conhecidas como MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) são compostas por estruturas metalorgânicas, resultantes da ligação entre blocos de construção inorgânicos (íons ou clusters de íons) e ligantes orgânicos (*linkers*), representando uma subclasse de materiais denominados Polímeros de Coordenação (PC)¹⁷. Desde sua descoberta na década de 90, as MOFs têm sido alvo de numerosos estudos¹⁸ devido à sua excelente estabilidade, extensa área superficial e poros com abertura variável, totalizando milhares de estruturas MOF catalogadas até o momento².

As propriedades físicas e químicas das MOFs podem ser ajustadas durante o processo de síntese ou pós-síntese⁴. As estratégias de ajustes durante a síntese envolvem a seleção ou alteração dos tipos de metais que constituem os sítios metálicos, dos ligantes ou do controle da abertura dos poros através da utilização de ligantes estendidos. Além disso, é possível controlar as propriedades das MOFs por meio da funcionalização dos poros durante o processo pós-síntese, limpando os poros e ativando os sítios metálicos insaturados¹⁹, seguido ou não da inclusão de outras moléculas que contribuam para a eficiência seletiva desses sítios²⁰.

A diversidade das estruturas das MOFs e a capacidade de funcionalização dos poros possibilitam uma ampla gama de aplicações para esses materiais, incluindo captura de gases^{21,22}, adsorção²³, separação^{14,24}, sensores químicos²⁵, filmes²⁶, catálise^{9,10}, biomedicina²⁷, estudo das propriedades luminescentes²⁸, ferroelétricos²⁹, magnéticos³⁰, remoção de contaminantes em águas³¹, entre outros.

Dentre as estruturas MOF conhecidas, destacam-se a Me-MOF-74, formadas por um cluster de metais divalentes ($\text{Me}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Mg}^{+2} \text{ e } \text{Mn}^{+2}$) e o ligante 2,5-dihidroxitereftalato. Essas estruturas apresentam uma configuração estável, com poros abertos infinitos unidimensionais e hexagonais¹³. A porosidade e estabilidade das Me-MOF-74 facilitam processos de esvaziamento e acesso a moléculas diversas dentro dos poros, permitindo interações com sítios metálicos ativos ou componentes do ligante. Adicionalmente, é possível estender o diâmetro dessas Me-MOF-74 através da utilização de ligantes estendidos, ampliando as possibilidades de inclusão ou reações dentro dos poros³².

3.1. Histórico e terminologia

A história das MOFs tem suas raízes nos anos 50, impulsionada pelos estudos sobre Polímeros de Coordenação (PCs), que exploravam estruturas formadas por íons metálicos interconectados por espaçadores orgânicos. Esses materiais se estendiam em uma, duas ou três dimensões, com suas características estruturais dependentes dos componentes que os preenchiam, o que levava à ausência de discussão sobre porosidade nos PCs até os anos 90³³.

Na década de 90, Kitagawa³⁴ e Hoskins com Robson^{35,36} reacenderam o interesse pelos polímeros de coordenação, investigando sua estabilidade estrutural após o esvaziamento dos poros, sem que houvesse colapso estrutural. Em 1999, o grupo de Yaghi³⁷ alcançou um marco ao sintetizar o primeiro PC com porosidade permanente e estabilidade química e térmica. A MOF-5, produzida a partir da reação de ZnO_4 e ácido tereftálico, apresentava uma estrutura cúbica tridimensional com uma área superficial notável de 2900 m^2/g ¹⁸, além de manter sua estabilidade estrutural após o esvaziamento dos poros.

Posteriormente, pesquisadores de diversas partes do mundo dedicaram-se à produção de MOFs de diferentes topologias e suas aplicações. Destacam-se, por exemplo, as pesquisas de Cho, na síntese da HKUST-1 (HKUST=Hong Kong University of Science and Technology) com alta estabilidade e promissora para armazenamento de metano³⁸. Na França, Cheetham e Férey³³, produziam MIL-74 (MIL, Matériaux de l'Institut Lavoisier), com maior estabilidade química se comparadas as redes sinterizadas até então. Contemporâneos a estes, o grupo da Universidade de Dresden publicou a produção de MOFs com alta área superficial, as DUT (Dresden University of Technology)³⁴. Em meados dos anos 2000, o grupo Yaghi propôs a Síntese Reticular, como um conceito de compreensão e predição dos arranjos entre ligantes e complexos metálicos, baseado em blocos de construção¹. Esta abordagem resultou na síntese de 15 novas estruturas MOFs, incluindo a MOF-74¹³.

Apesar do estudo desses materiais ser bem consolidado nos dias de hoje, ainda não existe um consenso entre a comunidade sobre os conceitos definitivos de PC, MOF e outros complexos metalorgânicos³⁸. Por isso, são utilizadas as recomendações da IUPAC (2013)¹⁷ que definem o polímero de coordenação como *“um composto de entidades de*

coordenação que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões”, sem exigência de cristalinidade ou determinação da estrutura e morfologia. A IUPAC¹⁷ enquadra as MOFs como um subconjunto dos PC's e as definem como uma “*rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo vazios potenciais*”, não sendo definido requisitos quanto à porosidade e outras propriedades do material, como a exigência de ser cristalino³⁸.

Enquanto o conceito de MOF permanece em aberto, a nomenclatura para identificação das estruturas tem sido feita por uma sigla seguida de um número. A sigla pode indicar o tipo de material (MOF=*metal organic framework*; COF= *covalente organic framework*), o tipo de estrutura (ZIF=*zeolitic inimazole framework*; IRMOF=*isorecticular MOF*) ou uma referência ao local de produção (MIL= *Matériaux de l'Institut Lavoisier*; DUT=Dresden University of Technology), já os números representam a ordem das MOFs sintetizadas até então.

3.2. Blocos de construção

Com intuito de alcançar uma compreensão mais elaborada sobre a produção de MOFs e sua predição estrutural, Yaghi e O'Keeffe em 2001 desenvolveram uma metodologia conhecida como Síntese Reticular³⁹. A síntese reticular é uma abordagem conceitual a partir da qual a estrutura da MOF é projetada antes de sua síntese¹, sendo descrita como um processo de montagem de blocos de construção rígidos em redes pré-determinadas que são mantidas juntos por ligações fortes³⁹. Assim, a estrutura principal das MOFs é constituída por dois elementos de construção distintos: blocos de construção secundário formados por íons ou cluster de íons (*secondary building units - SBU*) e os ligantes orgânicos⁴⁰. Na Figura 3-1, são mostradas algumas das variedades de *SBU*s e ligantes orgânicos utilizados na construção de MOFs.

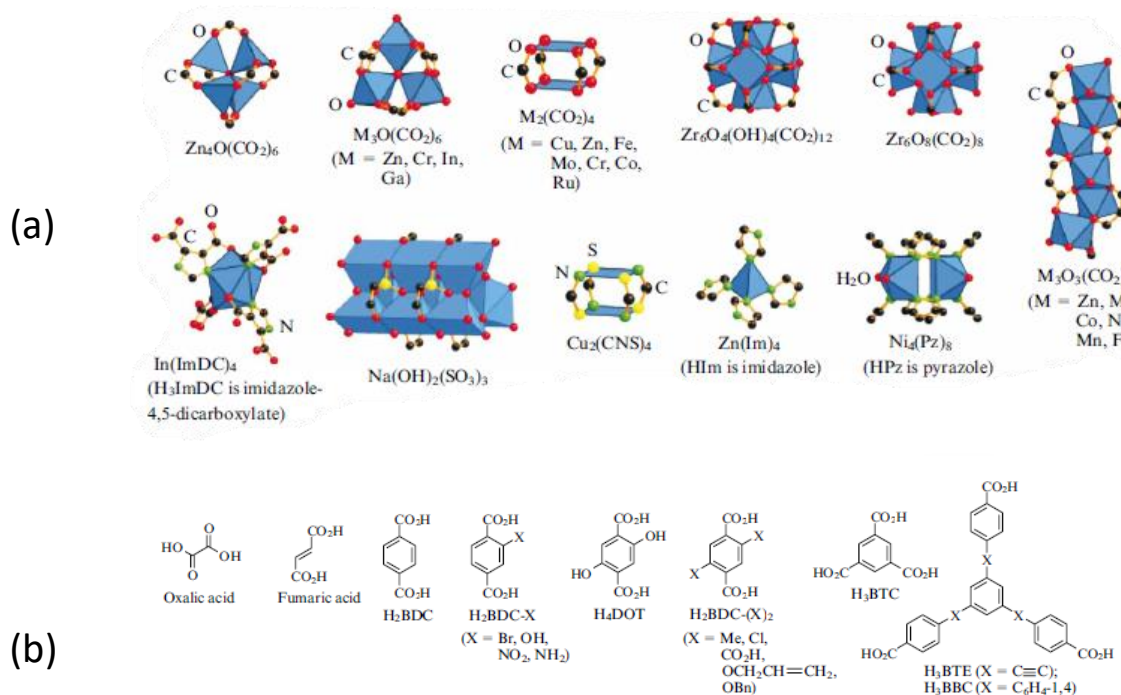


Figura 3-1 Alguns constituintes das redes metalorgânicas, (a) clusters metálicos (SBU) e (b) moléculas que compõem os ligantes orgânicos. (Modificada de Butova et al.^{38,41})

De acordo com essa metodologia, as *SBU*s são elementos geométricos rígidos, normalmente íons ou clusters metálicos, que permanecem ligados entre si através dos ligantes orgânicos multidentados. A função do cluster é orientar o polímero de coordenação a uma direção pré-definida do espaço sendo responsável pela topologia, enquanto as fortes ligações entre *SBU*'s e ligantes são responsáveis pela rigidez e estabilidade da estrutura⁴². Em uma representação topológica das redes, os clusters metálicos são considerados os “nós” da rede, enquanto os ligantes são os elos entre eles¹³.

A variedade de formas das *SBU*'s e modos de ligação possibilitam a criação de uma extensa lista de estruturas de diferentes dimensões: complexos em 0D, cadeias em 1D, folhas em 2D e redes em 3D³. A mudança de arranjo das *SBU*'s pode levar a mudanças de simetria e dos parâmetros da célula unitária decorrentes, por exemplo, do aumento do comprimento dos ligantes³⁸.

Na Figura 3-2 estão esquematizados exemplos de síntese reticular das MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, MOF-199 e MOF-74 que ilustram bem a diversidade de MOFs que podem ser obtidas. As MOF-5, MOF-3 e MOF-177 compartilham o mesmo *SBU*, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$, porém com diferentes ligantes. Como pode ser observado, para a MOF-5 e IRMOF-3, a mudança do

ligante não alterou a topologia da estrutura, mas o mesmo não foi observado para a MOF-177.

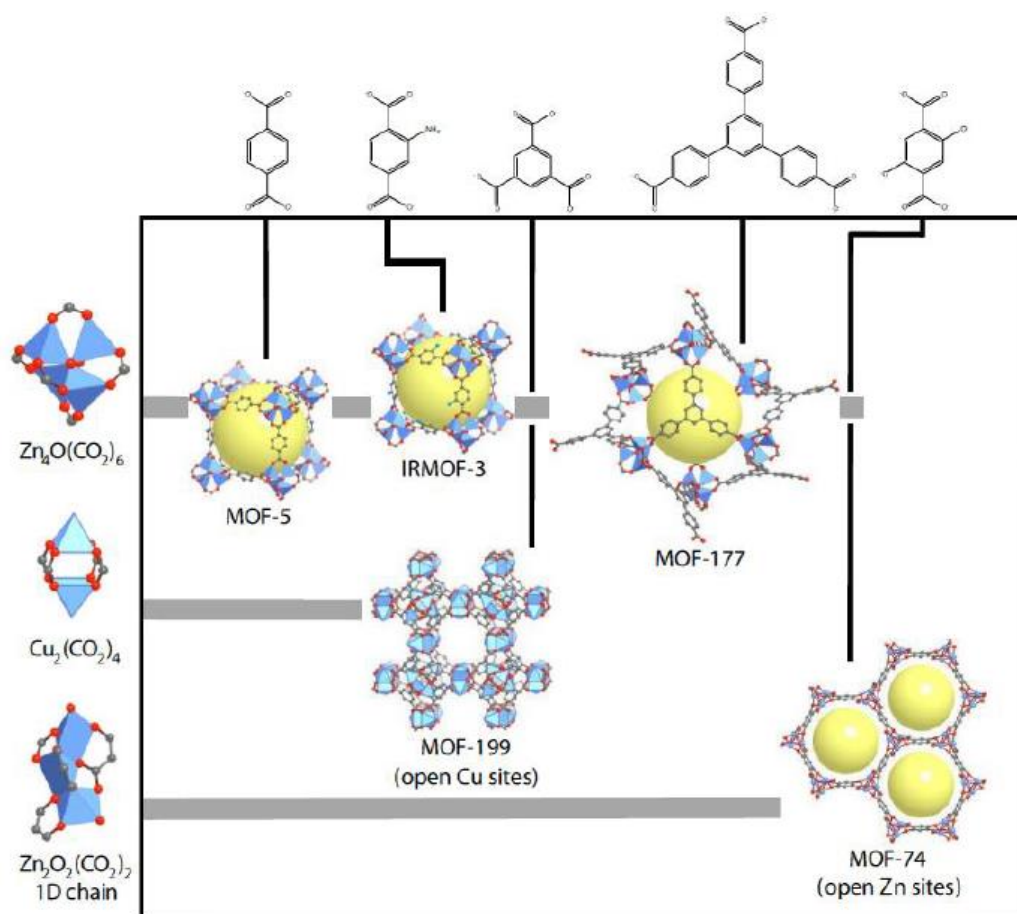


Figura 3-2: Exemplo de síntese reticular para diferentes MOFs. No canto esquerdo em coluna, estão alguns exemplos de SBU's, enquanto no canto superior em linha, estão os ligantes. No quadro, são apresentadas as combinações entre as SBU's e ligantes e as diferentes estruturas de MOFs. MOF-5, MOF-3 e MOF-177 compartilham a mesma SBU mas apenas a MOF-5 e a MOF-3 possuem a mesma topologia. (adaptado de Yaghi et al.200843).

3.3. Me-MOF-74

A síntese da Me-MOF-74 (também conhecida como CPO-27, $M_2(\text{dobdc})$ ou $M_2(\text{dhtp})$) por meio solvotérmico¹³, consiste da mistura de soluções contendo cátions metálicos divalentes provenientes do precursor $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Mg}$ e Fe) e o ácido 2,5-dihidroxitereftálico dissolvidos em solventes como DMF, álcool e água em condições de pressão e temperatura elevadas⁴⁴. Na síntese da Zn-MOF-74 reportada pela primeira vez em 2005 por Rosi et al.¹³, uma mistura nitrato de zinco tetrahidratado e o ácido 2,5-

dihidroxitereftálico foram dissolvidos em uma mistura contendo 2 mL DMF, 0.1 mL de 2-propanol e 0.1 mL de água. Em seguida, a solução foi colocada em um tubo de Pyrex e esse foi, evacuado e selado antes de ser aquecido a 105°C por 20h. Após o resfriamento do tubo, monocristais de Zn-MOF-74 foram encontrados no fundo do frasco.

Além das rotas solvotérmicas^{13,45}, processos de variação de pH à temperatura ambiente^{46,47}, processos sintéticos por microondas⁴⁸, cristalização assistida por vapor e métodos soniquímico^{44,49} também são utilizados para síntese da Me-MOF-74.

A estrutura da Me-MOF-74 é composta pela ligação entre cluster de metais divalentes Me^{2+} ($Me^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$ e Fe^{2+}) e ligantes orgânicos 2,5-dihidroxitereftálico. As unidades orgânicas e os cluster metálicos se unem por coordenação e o resultado desse arranjo é uma estrutura com porosidade permanente e aberta de canais unidimensionais hexagonais que se estendem por uma rede em 3 dimensões (*honey comb*)^{13,44} e com grande estabilidade térmica e química dos complexos formados (Figura 3-3).

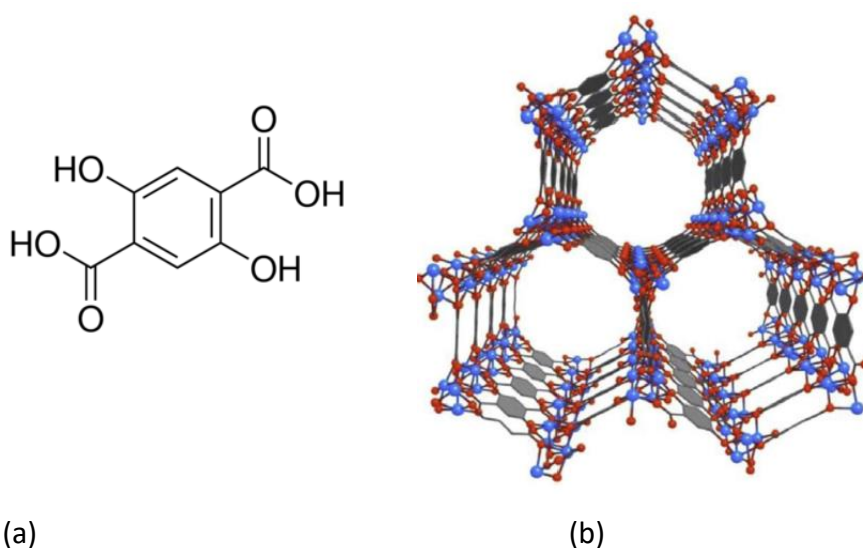


Figura 3-3: (a) Esquema químico do Ligante orgânico 2,5-dihidroxitereftalato e (b) representação tridimensional da MOF-74. Posição dos átomos de oxigênio em vermelho, do cátion metálico em azul e elementos de carbono em cinza (adaptado de Xiao et al. 2019 44).

A unidade secundária de construção (SBU) da Me-MOF-74 possui um arranjo de haste helicoidal infinito, formada pela coordenação Me-O-C-O-Me entre os cátions metálicos e os grupos carboxila e hidroxila¹³ (Figura 3-4). Nela, cada metal divalente é coordenado por 5 átomos de oxigênios provenientes dos ligantes, e por um átomo proveniente da molécula presente dentro poro, como as moléculas utilizadas na síntese como DMF, DMSO ou H₂O.

Essas hastes podem ser representadas por octaedros, com o Me^{2+} no centro da coordenação, e que alternam com os vizinhos por eixos de rotação tipo 3_1 e 3_2 . Esse tipo de alternância é característico para grupos de espaço $R\bar{3}$ ¹³.

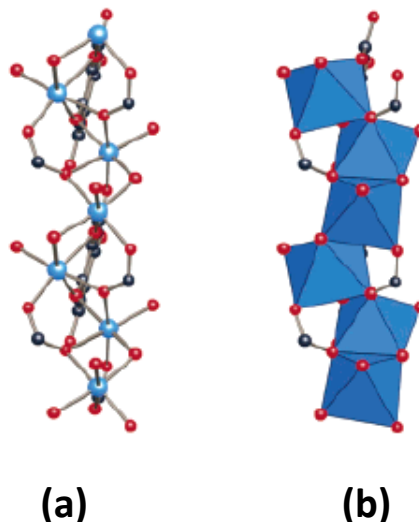


Figura 3-4 (a) Unidade secundária (SBU) de construção da MOF-74. Posição dos átomos do cátion metálico em azul, oxigênios em vermelho e carbonos em pret. (b) Representação da SBU mostrando geometria octaédrica de oxigênios em torno do cátion (adaptado de Rosi et al.¹³).

No processo de síntese convencional³³ os poros da Me-MOF-74 são preenchidos por moléculas residuais (*Guests*) da síntese, como DMF ou H_2O , que permanecem coordenados aos sítios metálicos das *SBU*'s através dos átomos de oxigênio. A estabilidade estrutural, térmica e química da Me-MOF-74 permite a remoção, inclusão, troca ou reação dos *Guests* dentro dos poros sem que haja um colapso da estrutura⁵⁰. De fato, o diâmetro do poro da Me-MOF-74 e a estabilidade das estruturas estendidas (chamadas de Me-IRMOF-74) possibilitam um controle seletivo do tamanho das moléculas *guests* nos poros⁵¹ e dessa forma a aplicação desses materiais em diferentes processos⁴⁵.

Todas as Me-MOF-74 ativadas (sem solventes em seus poros) são isoestruturais e possuem célula unitária trigonal contendo 162 átomos dos quais 18 são íons metálicos com simetria descrita pelo grupo de espaço $R\bar{3}$ ¹³.

Os poros hexagonais da Me-MOF-74 possuem comprimento infinito e diâmetro médio 15 Å que podem ser ampliados até 98 Å a partir da utilização de ligantes orgânicos estendidos com grupos carboxílicos terminais semelhantes àqueles observados nas moléculas do 2,5-dihidroxitereftalato³². Esses ligantes estendidos não são disponíveis

comercialmente e neste trabalho foi iniciado com sucesso relativo à tentativa de síntese dos mesmos (Ver APÊNDICE A).

4. Técnicas para caracterização

4.1. Difração de Raios X

A determinação da estrutura de um sólido cristalino pode ser realizada através da técnica de difração de raios X. O comprimento de onda da radiação de raios X está na faixa de 0,5-2,5 Å, compatível ao tamanho dos átomos e das ligações químicas interatômicas. Por isso, quando um feixe dessa radiação incide sobre uma estrutura periódica, como é o caso dos cristais, a mesma se comporta como uma rede de difração para o feixe, espalhando-o elasticamente. Quando as frentes de onda do feixe espalhado estão em fase, elas podem ser detectadas e posições desses máximos de interferência construtiva podem ser determinadas a partir da varredura do espaço. A descrição desse processo é feita pela *Lei de Bragg*⁵², que relaciona distância entre planos cristalinos (d_{hkl}), ângulo de incidência de feixe (θ_{hkl}) e comprimento de onda da radiação (λ) conforme mostrado na Figura 4-1. A *Lei de Bragg prevê* que máximos de interferência construtiva (também chamados de reflexões) serão observados apenas quando a diferença de caminho entre feixe incidentes e difratados pelo material for um múltiplo de número inteiro (n) do comprimento de onda.

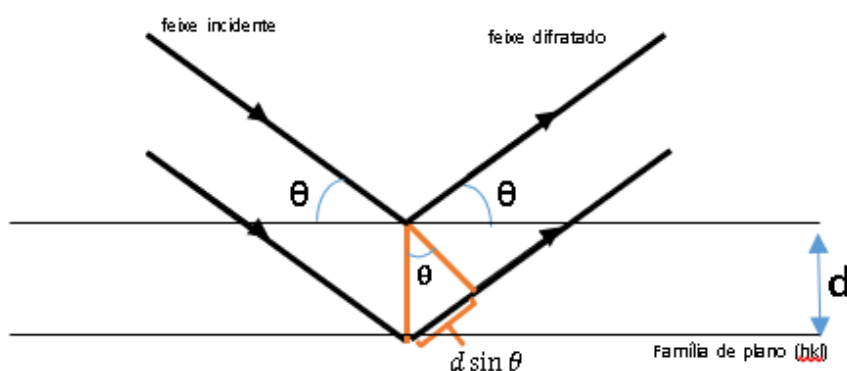


Figura 4-1: Representação esquemática da difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (4.1)$$

Em um experimento de difração de raios X, o cristal se comporta como uma rede de difração. Esta rede de difração é formada por famílias de planos cristalográficos indexados por índices de Miller (hkl). Os índices de Miller são associados ao vetor do espaço recíproco

$h(hkl)$ que é normal aos planos cristalinos e definido em relação a um sistema de referência orientado segundo os eixos que definem a célula unitária do cristal¹. O conjunto de reflexões observados em um experimento de difração para um determinado material, formam o que chamamos de padrão de difração e, a partir dele, é possível extrair as informações cristalográficas do material estudado tais como como parâmetros de rede da célula unitária e simetria do material.

Existem 7 tipos de células unitárias, ou seja, 7 tipos sistemas cristalinos, que formam 14 redes de Bravais² quando adicionados pontos especiais de centragem. Como redes cristalinas são periódicas, operações de simetria de rotação, inversão e translação, ou a combinação delas, podem ser aplicadas para transformar pontos da rede. Ao todo, tem-se 230 combinações de operações simetria, também chamados grupos de espaço⁵³, possíveis para construção de uma rede cristalina.

Como comentado anteriormente, máximos de interferência construtiva são observados apenas quando a lei de Bragg (4.1) é satisfeita, porém é necessário a localização de um determinado número de reflexões para que a estrutura do cristal possa ser determinada. Para isso, é necessário um planejamento sobre as melhores estratégias para variar θ ou λ durante um experimento. Serão tratados aqui, experimentos de difração para comprimentos de onda constante que acontecem de duas maneiras: a rotação de um monocristal e difração de policristais. A primeira, acontece para um monocristal rotacionado nas três direções do espaço em relação ao feixe de raios X monocromático. Com essa rotação, as condições de Bragg serão satisfeitas para planos cristalográficos em certas orientações específicas da amostra. No segundo caso, o experimento acontece com materiais na forma policristalina, sobre um porta amostra plano, de tal forma que cada partícula se comporta como um minúsculo cristal orientado aleatoriamente. Então, a amostra como um todo será formada por conjuntos de cristais e o experimento de difração pode ser realizado apenas com a variação do ângulo de incidência do feixe incidente em relação ao plano do porta amostras, sendo equivalente a um cristal rotacionado em todos os eixos possíveis.

¹ Unidade que se repete periodicamente no cristal

² Redes de Bravais são sistemas cristalinos com diferentes modos de centragem.

A difração de raios X desempenha um papel fundamental no estudo das MOFs, devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura cristalina desses materiais, a presença de impurezas e mudanças estruturais devido a condições ambientais. Além disso, a partir da técnica de difração é possível identificar a influência estrutural dos diferentes íons metálicos dentro da estrutura e como é a organização estrutural dos componentes metal orgânicos, a ocupação dos poros das MOFs e a interação entre as moléculas que ocupam os poros e os pontos ativos de coordenação. Tornando a técnica fundamental na produção de novos materiais metalorgânicos e a otimização de processos sintéticos, pós-sintéticos e aplicação desses materiais.

4.1.1. Difração por Monocristais

Para compreender melhor os padrões de difração gerados por esses dois métodos podemos utilizar a construção da esfera de Ewald. Essa construção é uma representação geométrica das condições Lei de Bragg no espaço recíproco e para isso desenha-se uma esfera de reflexão (esfera de Ewald) de raio $1/\lambda$ com o cristal em seu centro (A), conforme mostrado na Figura 4-2. A direção IA é a direção do feixe incidente sobre a amostra A e o caminho AP é a direção do feixe difratado. Considerando que a esfera é uma representação no espaço recíproco, vamos considerar o ponto O como a origem da rede recíproca do cristal. A representação pela esfera de Ewald ou esfera de reflexão obedece às condições de Bragg, assim o caminho OP corresponde ao módulo do vetor $h(hkl)$ tal que $h = 1/d_{hkl}$. Quando rotacionamos o cristal em A, estamos rotacionando a rede recíproca em torno de O e por isso, pela representação na esfera de reflexão, entende-se que toda a vez que um ponto da rede recíproca toca a superfície da esfera de Ewald, teremos uma condição de espalhamento possível.

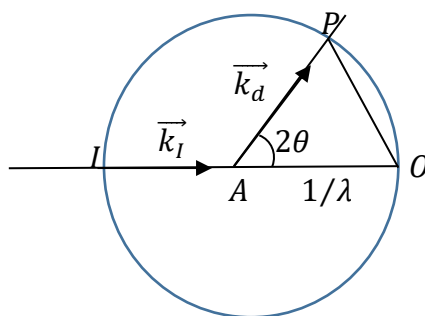


Figura 4-2: Representação da esfera de Ewald.

Quando consideramos a rotação de um monocristal na posição A, um conjunto de reflexões discretas serão coletadas em todo o espaço ao ponto que as condições de difração sejam satisfeitas. Esse conjunto de reflexões são características da estrutura cristalina da amostra e a partir dessas informações é possível resolver a composição e estrutura da amostra analisada (ver APÊNDICE B).

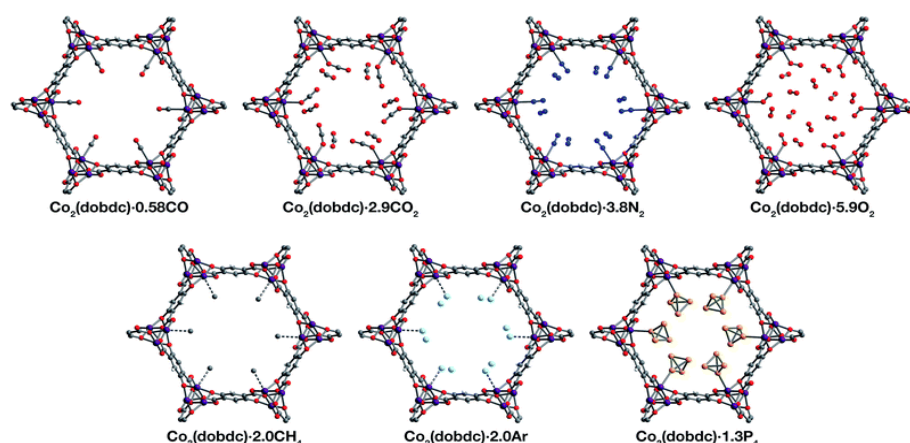


Figura 4-3: Estruturas de Co-MOF-4 determinada por difração de raios X do monocristal indicando a primeira esfera de coordenação do íon Co^{2+} para moléculas guest de CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , Ar e P_4 (Retirada de Gonzales et al. 2017²⁰).

A difração de monocristal é muito utilizada nos estudos das MOFs, sendo possível através dela resolver a estruturas tridimensionais de novas MOFs, estudar a interação de moléculas dentro do poro e os sítios ativos das MOFs²⁰ e também entender o processo de esvaziamento e absorção de moléculas dentro do poro^{50,54,55}. Na Figura 4-3 é apresentado o resultado do trabalho de Gonzalez et al.²⁰ indicando a localização das moléculas *guest* de CO, CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , Ar e P_4 encontradas no poro da Co-MOF-74. Neste estudo a técnica de difração de monocristais com aquecimento e controle dos gases ambientes foi utilizada para investigar a interação dos sítios metálicos ativos da Co-MOF-74 com as diferentes moléculas em seus poros.

4.1.2. Policristais e o método Rietveld

Diferente da difração do monocristal, onde o padrão de difração é formado pelo conjunto de reflexões características, na difração de policristais cada cristalito que compõe a amostra constitui uma rede de recíproca própria. Como os cristalitos têm orientações aleatórias, as reflexões referentes a cada plano cristalino estarão em posições sutilmente

diferentes quando comparados com a contribuição do próximo cristalito. Considerando que uma amostra policristalina ideal é formada por infinitos grãos cristalinos, o conjunto das reflexões é basicamente contínuo formando anéis de Debye ou cones de reflexão na esfera de Ewald⁵² (Figura 4-4). Devido ao número infinito de cristalitos e a distribuição aleatória de suas orientações, podemos considerar que a intensidade desses anéis é constante e por isso, para obter as informações estruturais da amostra, basta medir as reflexões na linha equatorial da esfera de Ewald.

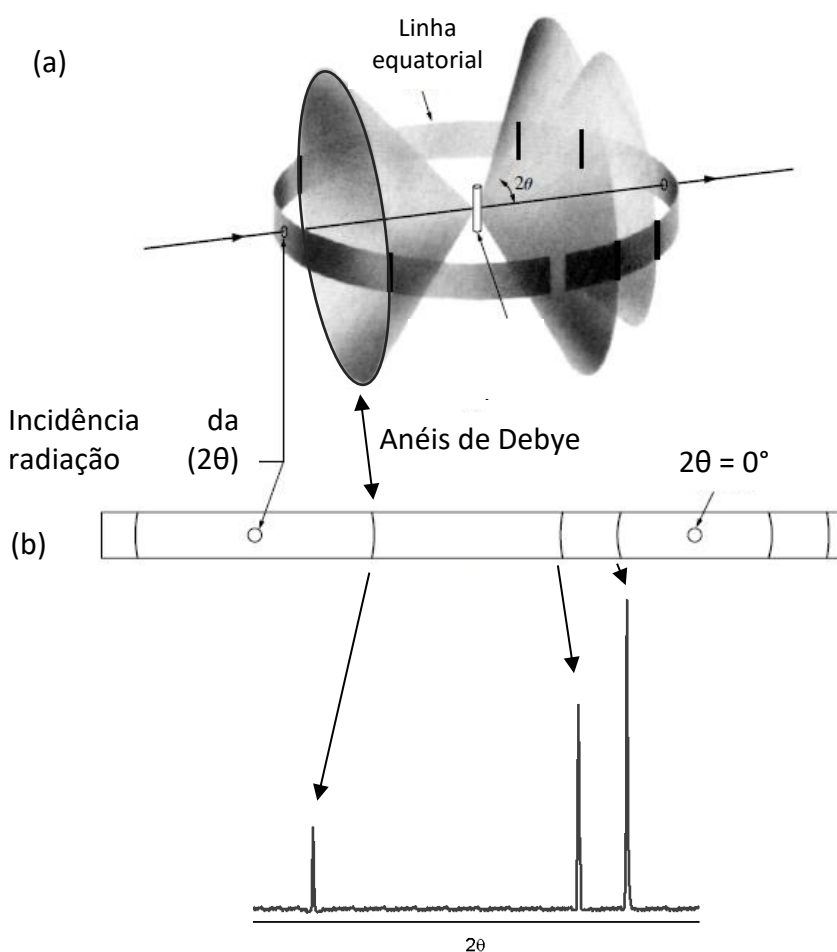


Figura 4-4: Experimento de difração de pó: (a) Os cones de radiação difratada e a (b) representações dos anéis na linha equatorial da esfera de Ewald e a figura de difração gerada. (Modificado de Cullity 2014⁵⁶).

Nesse caso, a figura de difração no experimento é constituída pelo conjunto das posições de picos de intensidade distinta em 2θ , sendo que cada pico é composto pela superposição de todas as reflexões com distâncias interplanares equivalentes conforme a lei de Bragg (Figura 4-4b). Os picos de Bragg são caracterizados, pela intensidade, posição, forma

dos picos e da linha de base intrínseca e a partir dessas informações são retiradas todas as informações estruturais ⁵⁶. Com exceção da posição, todas as demais características dos picos dependem diretamente das características da amostra, das condições específicas do equipamento e das condições de medida.

Para tratar dados de difração de policristais, Hugo Rietveld ⁵⁷ desenvolveu em 1967 um método que emprega cálculos de mínimos quadrados para ajustar um padrão de difração (calculado) teórico conhecido a um perfil de difração experimental (observado). Esse método foi usado inicialmente no refinamento de dados coletados a partir da difração de nêutrons e em 1977, a partir de algumas alterações, foi estendido para ser utilizado também no refinamento de dados de difração de raios-X. Entre as alterações propostas mais relevantes estão as mudanças de parâmetros relacionados a fatores instrumentais, fator de forma atômico e efeitos óticos da difração de raios X. Especificamente, os parâmetros levados em consideração no método de Rietveld são:

- 1- Parâmetros de estrutura cristalina: leva em consideração os parâmetros de rede (a, b, c) e os ângulos entre os vetores (α, β, γ), as posições atômicas (x, y, z) dos átomos nas células unitárias, a natureza química dos átomos, um fator de ocupação dos sítios cristalinos e deslocamento dos mesmos das posições médias (fator de deslocamento anisotrópico).
- 2- Parâmetros de perfil das reflexões: a largura e forma das reflexões que são afetadas por questões instrumentais como dos elementos óticos da fonte de raios X, da resolução angular do detector, tensões e deformações dos cristalitos; texturas (rugosidade da amostra) e tamanho do cristalito (tamanho finitos dos cristalitos), discordâncias e defeitos planares.
- 3- Parâmetros globais do equipamento: o zero absoluto da escala de 2θ , deslocamento da amostra do plano focal dos raios X, a absorção de raios X pela amostra e a função da radiação de fundo
- 4- Parâmetros de intensidade: fatores de escala.

No método de Rietveld o ajuste dos dados de difração se dá pelo princípio de mínimos quadrados pelo qual é realizado a minimização da diferença ponto a ponto entre o perfil observado e o perfil calculado, também conhecido como a minimização do resíduo. Essa minimização resulta na variação dos valores dos parâmetros acima (ver APÊNDICE B).

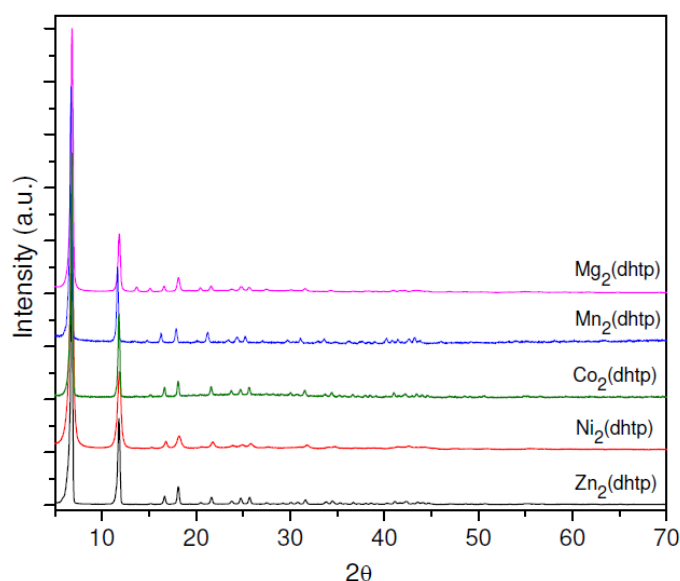


Figura 4-5: Difratogramas de Me-MOF-74 ativadas (retirada de Zhou et al. 2008⁵⁹).

Para as amostras de Me-MOF-74, os picos de difração de policristais mais intensos são esperados à baixo ângulo em torno de $2\theta \sim 6,8^\circ$ e $11,8^\circ$, enquanto outros picos característicos, a depender da qualidade das amostras investigadas, são encontrados até $2\theta \sim 17,3^\circ$, $21,9^\circ$, $24,8^\circ$, $25,6^\circ$, $27,4^\circ$, $31,4^\circ$ e 42° ⁵⁸. Exemplos de difratogramas esperados para Me-MOF-74 são mostrados na Figura 4-5.

4.2. Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional engloba duas técnicas principais: infravermelho (IR) e Raman, cada uma com suas próprias características. A espectroscopia infravermelha se baseia na absorção de luz infravermelha, que provoca transições diretas entre os níveis de energia vibracional das moléculas, enquanto a espectroscopia Raman utiliza o espalhamento inelástico de fótons. Essas duas técnicas são complementares porque são sensíveis a diferentes tipos de vibrações⁶⁰. Cada molécula possui energias únicas em seus níveis de vibração, fazendo com que os espectros de infravermelho e Raman sirvam como uma 'assinatura' distinta para cada uma. As frequências dessas vibrações moleculares são influenciadas pelas massas dos átomos, pela disposição geométrica deles e pela força das ligações químicas. Esses espectros oferecem informações valiosas sobre a estrutura molecular, suas dinâmicas e o ambiente em que estão inseridas⁶¹.

Por estas características a espectroscopia vibracional é altamente eficaz na caracterização de grupos funcionais em compostos orgânicos e dessa forma, permite investigar a interação entre MOFs e moléculas hospedeiras⁶⁰ e a estabilidade da estrutura a processos pós-sintéticos⁶². A Figura 4.6 mostra espectros típicos de espectroscopias FTIR e de RAMAN de Me-MOF-74.

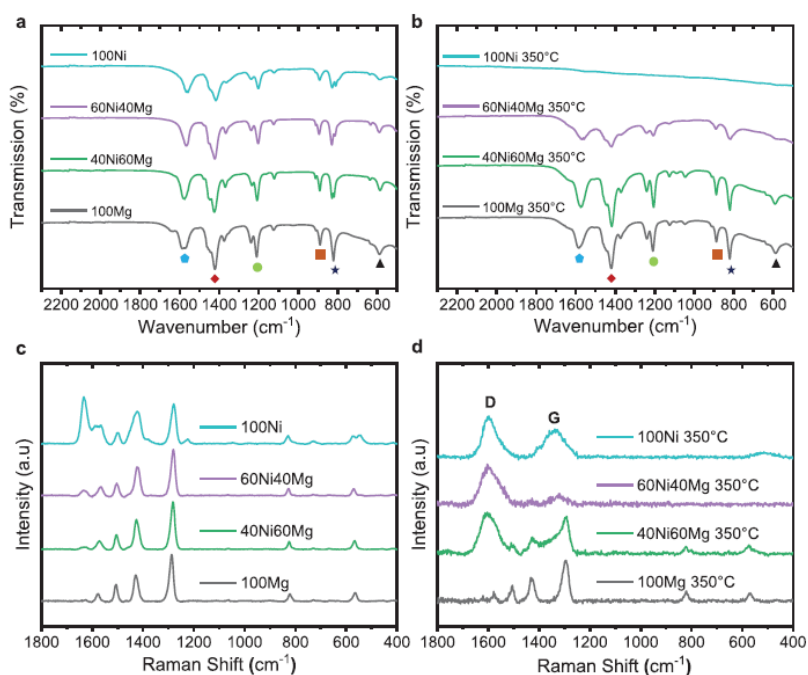


Figura 4-6: (a) espectro FTIR das amostras bimetálicas NiMg-MOF-74 e (b) depois de submetidos a um tratamento térmico (350 °C, 12 h). c) espectro RAMAN das amostras bimetálicas NiMg-MOF-74 e d) depois de submetidos a um tratamento térmico (350 °C, 12 h). Assinaturas dos picos FTIR ◆ = $\nu(\text{CO}_2^-)$, ♦ = $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$, ● = $\beta(\text{C-H})_{\text{ip}}$, ■ = $\gamma(\text{C-H})$, ★ = $\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, ▲ = $\beta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ⁶².

4.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia do infravermelho está associada à mudança do momento de dipolo de uma molécula. Nesse caso a radiação incidente sobre a amostra é absorvida pela molécula e é responsável pela oscilação do momento de dipolo da molécula em uma mesma frequência da radiação absorvida⁶³. Esse tipo de interação, entre a luz e a matéria, pode ser descrito em termos das condições de ressonância, onde a frequência da radiação incidente é comparável à frequência do modo normal de vibração da molécula. Assim, a molécula absorve a energia do fóton incidente e a vibração da molécula causa a mudança do momento de dipolo elétrico da molécula o que resulta em uma transição de nível de estado de energia vibracional.

A técnica de espectroscopia de Infravermelho é responsável por medir a transição entre os níveis de energia vibracional molecular resultado da absorção da radiação IR. A transição só é possível caso a diferença de energia entre os estados seja característica ao modo de vibração possível das moléculas, sendo apresentado caracterizado pela frequência ou número de onda (4.2).

$$\Delta E = (E_i - E_f)h\nu \quad (4.2)$$

Onde E_i e E_f são as energias iniciais e finais dos autoestados e ν é a frequência de radiação eletromagnética que atende à condição de ressonância e h é a constante de Plank.

Dessa forma, as frequências de energia absorvida por uma molécula são específicas para todos os modos de vibração possíveis contidos na molécula⁶³. A técnica espectroscopia de Infravermelho depende da energia à radiação incidente e é sensível à natureza dos átomos que compõem a molécula, ao grau de liberdade dos átomos e ao tipo e geometria de ligação entre as moléculas⁶¹ constituindo assim, uma impressão digital das ligações presentes na molécula.

Para a caracterização das MOFs por espectroscopia de infravermelho, é geralmente utilizada radiação IR na região de 4000–400 cm^{-1} , onde estão as energias dos modos fundamentais de vibração associados aos ligantes orgânicos. Os modos de vibração relacionados aos grupos fenolatos e carboxilatos do ligante 2,5-dihidroxidroxi-tereftálico dependem de como esses grupos funcionais coordenam com os sítios metálicos. Na Me-MOF-74, os oxigênios do grupo fenol coordenam a dois metais das unidades de construção secundárias (SBUs), enquanto os oxigênios do grupo carboxilato coordenam, com três metais da SBU (Figura 4-7), sendo um desses metais o mesmo que está coordenado com um dos oxigênios do grupo fenol. Dessa forma, cada molécula de ligante presente na estrutura da MOF-74 coordena com um total de oito átomos metálicos⁶⁰. A coordenação do ligante com os íons metálicos provoca mudanças no espectro de infravermelho dos grupos fenol e carboxilato, que podem ser usados para avaliar a estrutura das Me-MOF-74.

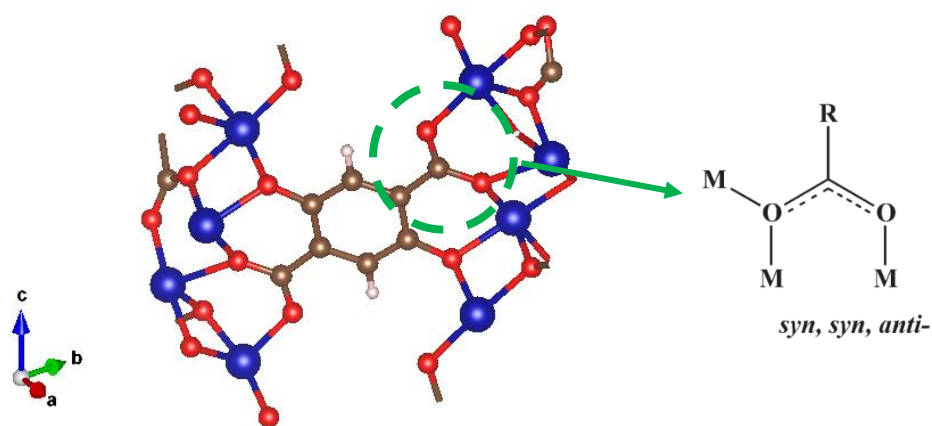


Figura 4-7: Esquema de como o ligante está coordenado dentro da estrutura da MOF-74. Cada ligante está coordenado com 8 diferentes átomos metálicos. O grupo carboxílico é marcado indicando o tipo de coordenação que os oxigênios fazem com os íons metálicos da SBU. Os átomos de oxigênio em vermelho, átomos de carbono em cinza e átomos do íon metálicos da SBU em azul.

A Figura 4-8, apresenta o espectro de infravermelho obtido para Mg-MOF-74 com suas bandas de absorção correlacionadas aos seus respectivos grupos funcionais característicos⁶⁴.

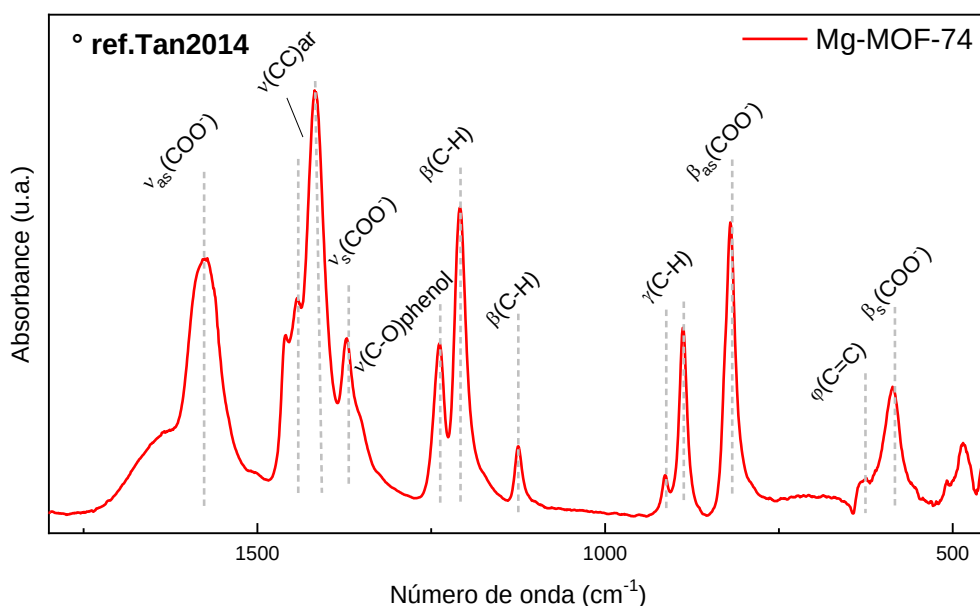


Figura 4-8: Espectro FTIR referente a amostra Mg-MOF-74. Os grupos funcionais característicos para MOF-74 foram marcados de acordo com a literatura⁶⁴.

Na faixa espectral entre 1540 a 1580 cm^{-1} são encontrados os modos de vibração assimétrica (ν_{as}) do grupo carboxilato COO^- e na região 1355 a 1371 cm^{-1} são encontrados os modos de vibração simétrica (ν_s) do mesmo grupo funcional. O modo de flexão assimétrico

(β_{as}) e simétrico (β_s) do grupo COO^- encontram-se nas regiões de baixa frequência entre 570 a 822cm^{-1} . O modo de vibração do grupo fenolato $\nu(\text{C-O})$ está na região entre 1240 a 1250cm^{-1} . O modo de deformação fora do plano $\gamma(\text{C-H})$ pode ser encontrado na região entre 800 e 900cm^{-1} enquanto o modo de deformação no plano referente à $\beta(\text{C-H})$ encontra-se entre 1119 a 1336cm^{-1} . Com relação aos modos relacionados aos anéis de benzeno, são observados entre 1407 e 1484cm^{-1} modos de estiramento $\nu(\text{CC})_{ar}$ e a modo de deformação $\phi(\text{CC})$ entre 631 e 650cm^{-1} . Enquanto os modos na região de 460cm^{-1} podem ser associados às ligações Me-O⁶⁰.

Na Tabela 4-1, estão os modos de vibração esperados para amostras de Me-MOF-74 (Me = Zn, Mg, Ni e Co) quando as estruturas estão com poros vazios, *i.e* com sítio metálico ativo⁶⁴.

Tabela 4-1: Modos de vibração das Me-MOF-74⁶⁴.

Zn (cm^{-1})	Mg (cm^{-1})	Ni (cm^{-1})	Co (cm^{-1})	Atribuições
1552	1580	1544	1540	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
	1484			$\nu(\text{CC})_{ar}$
1457	1449	1445	1454	$\nu(\text{CC})_{ar}$
1425	1429	1407	1407	$\nu(\text{CC})_{ar}$
1355	1371	1361	1363	$\nu_s(\text{COO}^-)$
	1336			$\beta(\text{C-H})$
1246	1238	1239	1241	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$
1197	1211	1196	1194	$\beta(\text{C-H})$
1119	1123	1119	1122	$\beta(\text{C-H})$
902	910	909	908	$\gamma(\text{C-H})$
886	895	884	888	$\gamma(\text{C-H})$
829	829	822	823	$\gamma(\text{C-H})$
799	822	811	810	$\beta_{as}(\text{COO}^-)$
650	632	639	631	$\phi(\text{C=C})$
570	587	590	587	$\beta_s(\text{COO}^-)$

4.2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico entre uma luz monocromática e as moléculas de uma amostra. Na maioria das vezes quando é incidido sobre uma amostra um feixe de radiação monocromática no visível, ultravioleta ou infravermelho, a radiação é espalhada elasticamente em todas as direções. Esse efeito é conhecido como espalhamento Rayleigh, e nele a frequência do feixe espalhado (ν) é equivalente àquela do

feixe incidido (ν_{ex}), com energia $E_{ex} = h\nu_{ex}$. Porém, para uma pequena fração dos espalhamentos detectados (cerca de 0,001% da intensidade do feixe incidente) acontece o espalhamento inelástico da radiação, conhecido como efeito Raman. Esse efeito foi descrito por C.V. Raman em 1928⁶⁵ demonstrou que a diferença entre as energias dos fótons, incidente e espalhados, depende da estrutura química das moléculas envolvidas no experimento⁶³.

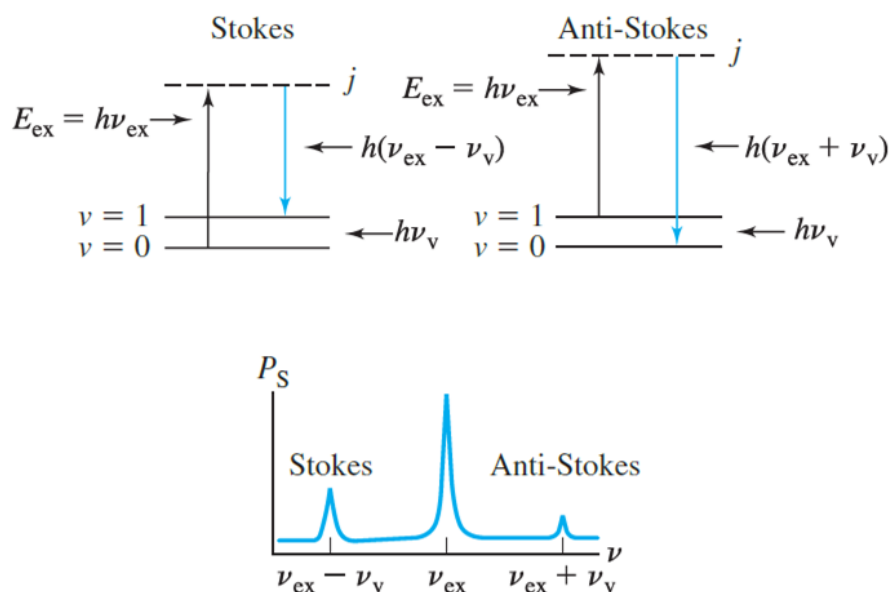


Figura 4-9: (a) Esquema dos estados de energia de vibração durante o espalhamento Raman. A interação entre o fóton da radiação incidente e as moléculas da amostra causa a excitação dos modos de vibração a um nível de excitação virtual (tracejado). Subsequentemente, acontece um decaimento para um estado menos excitado com a reemissão de um fóton com baixa (direita) ou alta (direita) energia. (b) modelo de espectro Raman dado em função da frequência de vibração. O pico do centro, representa o efeito Raleigh onde a frequência do espalhamento é a mesma da onda incidente. A esquerda e a direita estão os picos referentes aos espalhamentos Stokes e Anti-Stokes respectivamente (Retirado de Crouch et al. 2016⁶³).

Quando incidirmos um feixe de radiação sobre uma amostra, acontece a interação inelástica entre o fóton e as moléculas da amostra e essa interação perturba os estados de vibração das moléculas para um estado virtual de energia (Figura 4-9). Quando a molécula volta para um estado de vibração de baixa energia, ela emite uma radiação com frequência diferente ao da luz incidente, sendo que a diferença é proporcional à frequência do modo de vibração das ligações da molécula. O efeito Raman é descrito por meio de dois espalhamentos: Stokes e anti-Stokes. No primeiro caso, a molécula está no estado fundamental ($\nu = 0$) e após a interação com o fóton de energia $h\nu_{ex}$, passa para um nível de energia intermediário (virtual) e em seguida decai para um estado excitado de energia $\nu = 1$ emitindo um fóton de energia

$h\nu_{ex} - h\nu_V$. No espalhamento anti-Stokes, o fóton incidente ($h\nu_{ex}$) interage com uma molécula no estado excitado ($\nu = 1$) que também atinge um estado de energia intermediário e quando decai, passa para o nível de energia fundamental ($\nu = 0$). A energia do fóton emitido no espalhamento anti-Stokes é $h\nu_{ex} + h\nu_V$. O módulo da diferença de energia dos casos é o mesmo, sendo $E_{stokes} = E_{anti-stokes} = h(\nu_{ex} + \nu_V)$. Na Figura 4-9, estão os esquemas dos mecanismos de espalhamento citados.

O efeito Raman está ligado à variação do momento de dipolo induzido. Quando a radiação incide sobre a amostra ela polariza momentaneamente as ligações entre os átomos da molécula e essa polarização depende do fator de polarizabilidade das ligações (α). Assim, é possível associar os modos de vibração da molécula com as diferenças de energia $\pm h\nu_V$ detectados durante o experimento. Da mesma forma como modos de vibração detectados na espectroscopia de Infravermelho, as linhas espectrais produzidas pelo espalhamento RAMAN correspondem a diferentes modos vibracionais de uma molécula⁶¹.

Os modos de vibração associados às Me-MOF=74 também são caracterizados pelos modos característicos de vibração os átomos do ligante e da interação do ligante com os íons metálicos que estão nas SBUs (Figura 4-7). A Figura 4-10, mostra um espectro Raman típico da Zn-MOF-74 e suas respectivas atribuições. Na Tabela 4-2, Tan *et al.*⁶⁴ indicou os modos de vibração característicos para diferentes Me-MOF-74, quando as estruturas estão com poros vazios, *i.e* com sítio metálico ativo.

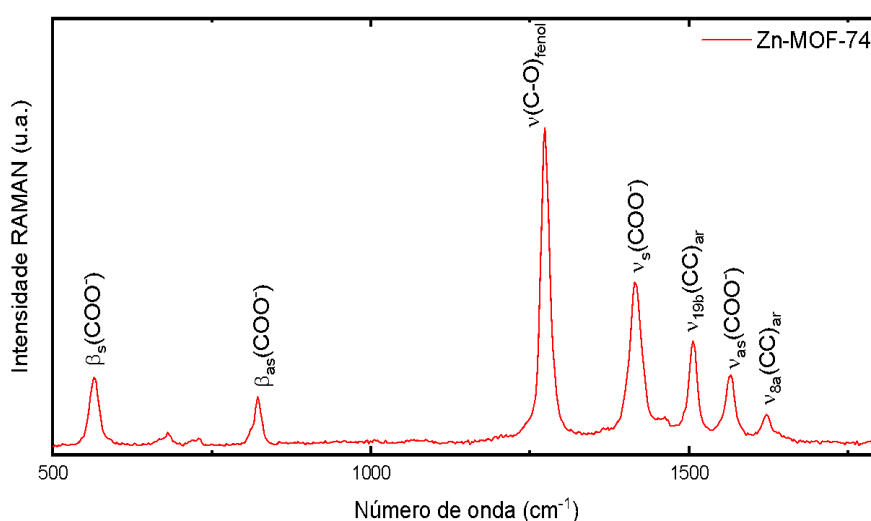


Figura 4-10: Modos de vibração Raman característicos para MOF-74. Os modos de vibração foram atribuídos em cada pico.

Tabela 4-2: Modos Raman característicos para a Me-MOF-74⁶⁴.

Zn (cm ⁻¹)	Mg (cm ⁻¹)	Ni (cm ⁻¹)	Co (cm ⁻¹)	Atribuições
1620	1626	1619	1619	$\nu_{8a}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1565	1577	1564	1562	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1506	1507	1503	1506	$\nu_{19b}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1414	1429	1418	1415	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1273	1288	1279	1275	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenol}}$
821	821	831	821	$\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$

4.3. Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica avançada que utiliza feixes de elétrons para visualizar detalhes extremamente pequenos de amostras, muito além do alcance da microscopia óptica tradicional. Ela desempenha um papel crucial em diversas áreas da ciência, incluindo biologia, medicina, física, química e materiais.

Existem dois tipos principais de microscopia eletrônica: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ambos os tipos de microscopia eletrônica oferecem uma resolução incrivelmente alta, permitindo aos pesquisadores explorar estruturas e fenômenos em nível molecular e até mesmo atômico. Essas técnicas desempenham um papel crucial no avanço do conhecimento científico e na resolução de problemas em uma ampla gama de campos.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Microscopia eletrônica de varredura, consiste em adquirir imagens em alta magnificação e resolução a partir de elétrons emitidos da interação entre um feixe de elétrons e a superfície das amostras⁶⁶.

A técnica consiste em incidir sobre a amostra um feixe de elétrons também chamado de feixe primário, sobre a amostra. Dependendo da energia desses elétrons, eles podem penetrar a pequenas distâncias dentro da amostra interagindo com os átomos que a compõem, formando um volume ou zona de excitação primária, também conhecido como volume de interação, de onde vários sinais são produzidos⁶⁶. A forma e o tamanho do volume de interação dependem diretamente da tensão de aceleração dos elétrons e número atômico dos átomos que compõem a amostra. Na Figura 4-11 é representado o volume de interação e

os diferentes fenômenos resultantes da interação entre o feixe de elétron e a amostra. Alguns desses sinais são possíveis de serem detectados pelo microscópio eletrônico e serão abordados a seguir.

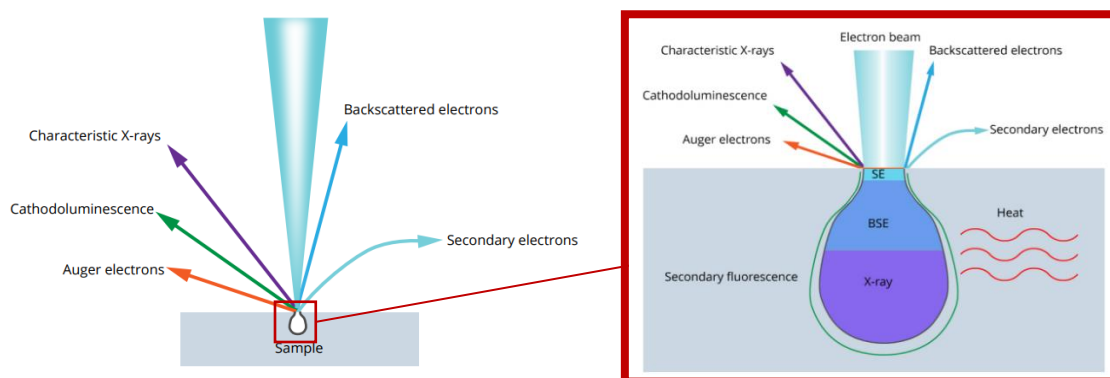


Figura 4-11: Representação do volume de interação e os diferentes sinais possíveis de serem capturados pela interação entre o feixe primário e a amostra. (Modificado de Myscoop Microscope training ⁶⁷).

Alguns dos sinais gerados pela interação dos elétrons do feixe primário e a amostra são os elétrons espalhados que podem ser diferenciados pelo ângulo de espalhamento, conhecidos como elétrons secundários (*secondary electrons* - SE) e elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* - BSE) (Figura 4-12). Estes elétrons são coletados pelo detector e a partir deles é possível obter a imagem com informações sobre topografia e composição da superfície da amostra com resolução de 10-6 nm até 10-9 nm. Para obter uma imagem em uma área da amostra, o feixe primário varre toda a amostra pontualmente e em cada ponto da varredura, os elétrons emitidos da interação que alcançam os detectores são convertidos em um sinal que apresentará em diferentes intensidades da escala de cinza. A partir do contraste entre os diferentes pontos de varredura é possível obter uma imagem da superfície da varrida, em escalas de cinza. Além dos elétrons SE e BSE, podem ser observados em decorrência da interação do feixe primário e a amostra, como emissão de raios X característicos, catodoluminescência ⁶⁶.

Os Elétrons secundários (SE – *secondary electrons*), possuem baixa energia (< 50eV, em média entre 3-5 eV) e são gerados a partir do espalhamento inelástico entre o feixe primário e os átomos mais à superfície da amostra. Somente os elétrons secundários gerados mais próximos à superfície conseguem chegar ao detector, pois sua energia é muito baixa e aqueles gerados em regiões mais profundas são absorvidos pela amostra. Os elétrons

secundários são os elétrons fracamente ligados aos átomos da amostra⁶⁶ que foram excitados pela absorção da energia liberada na interação entre o feixe primário e o átomo. Esses elétrons carregam informações sobre topografia da superfície da amostra com alta resolução. Dessa forma, nas imagens produzidas por detectores *SE* apresentam um efeito topográfico a partir dos diferentes tons de cinza.

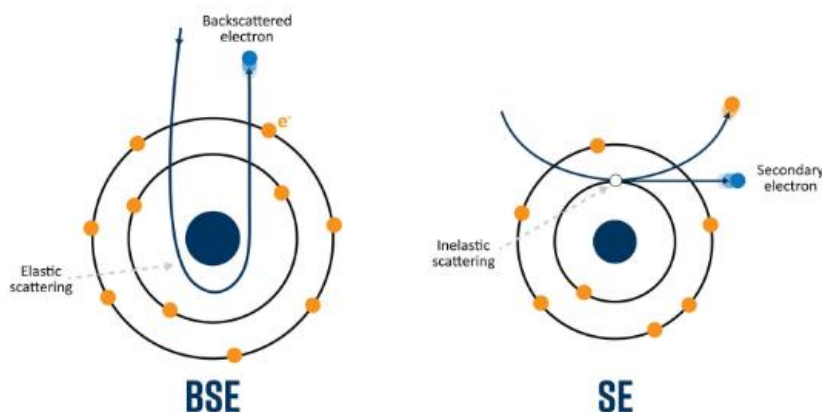


Figura 4-12: Representação do espalhamento elástico que dá origem aos elétrons retroespalhados (*BSE*) e o espalhamento inelástico que dá origem aos elétrons secundários (*SE*) (Retirado de Myscoop Microscope training⁶⁷).

Os elétrons retroespalhados (*BSE* – *backscattered electrons*) são os elétrons gerados a partir de um único ou múltiplos espalhamentos elásticos no volume de interação e são emitidos com energia $> 50\text{eV}$. Os *BSE* são formados quando os elétrons do feixe primário são defletidos, depois da interação com o núcleo dos átomos, quanto maior o número atômico, maior o ângulo de espalhamento⁶⁶. Dessa forma, nas imagens produzidas por detectores *BSE* não possuem informação topográfica acentuada, especialmente amostras polidas, e o contraste na escala de cinza é associado ao número atômico dos átomos que compõem o volume da superfície da amostra. No caso de amostras cristalinas também pode acontecer a difração dos elétrons retroespalhados pelos planos atômicos (*EBSD* - *Electron BackScattered Diffraction*).

Outro sinal detectado a partir dessa técnica são os Raios X característicos. Os raios X característicos são resultado da interação inelástica dos feixes de elétrons e os átomos que compõem a amostra. O feixe de elétrons, quando atinge os átomos, ejetar os elétrons da camada mais interna deixando uma vacância nessa camada, deixando o átomo em um estado excitado. Para atingir o estado fundamental, elétrons das camadas mais energéticas passam

por transições permitidas para ocupar a camada menos energética, esse processo é chamado de relaxamento. A diferença de energia entre as camadas de transição é característica de cada átomo e essa energia pode ser liberada pela emissão de um fóton com energia em raio X característico. O espectro coletado em um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) é contínuo, onde o background é referente a energia de frenagem do elétron quando desacelera quando interagem com a nuvem eletrônica e núcleo do átomo e picos característicos, são associados à energia emitida do processo de relaxamento do elétron da camada de alta energia para de mais baixa energia. As energias dos picos característicos dependem do número atômico de cada átomo e da diferença energética entre camadas ocupadas pelo elétron antes e depois do relaxamento. Devido a isso, essa técnica é utilizada para análises elementares qualitativas, semi-quantitativas e quantitativas dos elementos que compõem o volume de interação da amostra.

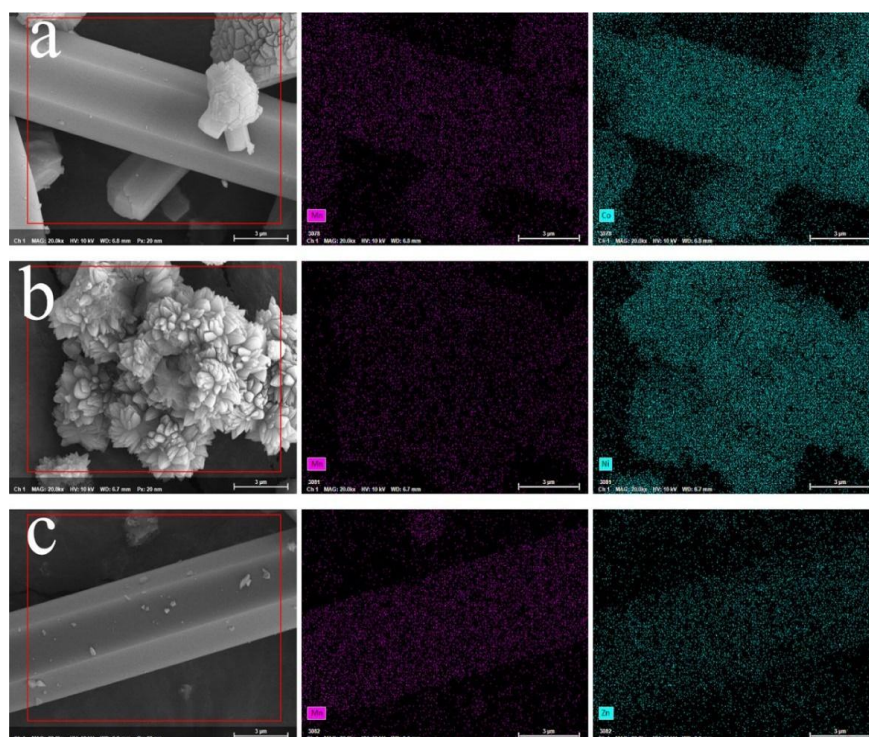


Figura 4-13: Imagens MEV e mapa de EDS das amostras (a) MnCo-MOF-74, (b) MnNi-MOF-74 e (c) MnZn-MOF-74.

A técnica de microscopia eletrônica permite realizar um estudo aprofundado da morfologia das MOFs produzidas e associá-las ao processo de síntese e processos pós-sintéticos aos quais as amostras são submetidas. A partir disso, é possível avaliar e entender como variantes químicas e físicas podem contribuir, modificar morfologicamente os cristais

produzidos. Além disso, quando se adquire simultaneamente imagens SE, BSE e espectros ou mapas EDS, é possível associar a morfologia das estruturas das MOFs com a composição elementar das estruturas e de possíveis compostos ou partículas em sua superfície. Nesse contexto, Xie et al.⁶⁸, na produção de diversas MOFs bimetálicas MeMe-MOF-74 (MnCo, MnNi e MnZn) utilizou dessas técnicas para identificar os cristais de MOF-74 e confirmar se as amostras produzidas são bimetálicas já que ambos os elementos podem ser observados pelo mapa de EDS (Figura 4-13).

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):

Diferente da técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV), onde são coletados os sinais que emergem da superfície da amostra iluminada pelo feixe de elétrons, na microscopia eletrônica por transmissão (MET) são coletados os sinais que atravessam uma amostra suficientemente fina (transparente ao feixe). Essa técnica, além de prover imagens da amostra, informações morfológicas e estruturais, também possibilita a obtenção de informações da composição elementar e estrutural com alta sensibilidade e resolução, em comparação da técnica de MEV, devido à possibilidade de aplicação de alta voltagem de aceleração na casa de 200-300kV. MET possui resolução espacial na casa angstroms, sendo por isso muito utilizada para análise estrutural e distribuição de tamanho de estruturas. MET também permite a análise individual de nanoestruturas e identificação de átomos individuais com alto número atômico na superfície e no interior das amostras⁶⁹

Na técnica de MET as interações que ocorrem pelos elétrons transmitidos podem ser classificadas em relação aos ângulos entre as direções de incidência e espalhamento dos elétrons. Alguns elétrons são pouco espalhados e atravessam a amostra sem alteração da direção de incidência. Devido a uma maior interação com os átomos da amostra alguns elétrons são fortemente espalhados, alterando significativamente a direção dos elétrons espalhados em relação ao feixe incidente. Assim como para a microscopia de varredura, esses espalhamentos podem ser elásticos e inelásticos. Normalmente, no espalhamento elástico a perda de energia pelos elétrons após o espalhamento é desprezível e o ângulo de espalhamento é menor e com ondas espalhadas coerentes ou ângulos um pouco maiores e

espalhamento incoerente (HAADF)⁶⁹. Já o espalhamento inelástico, com maior perda de energia, o ângulo de espalhamento é maior e com ondas espalhadas incoerentes.

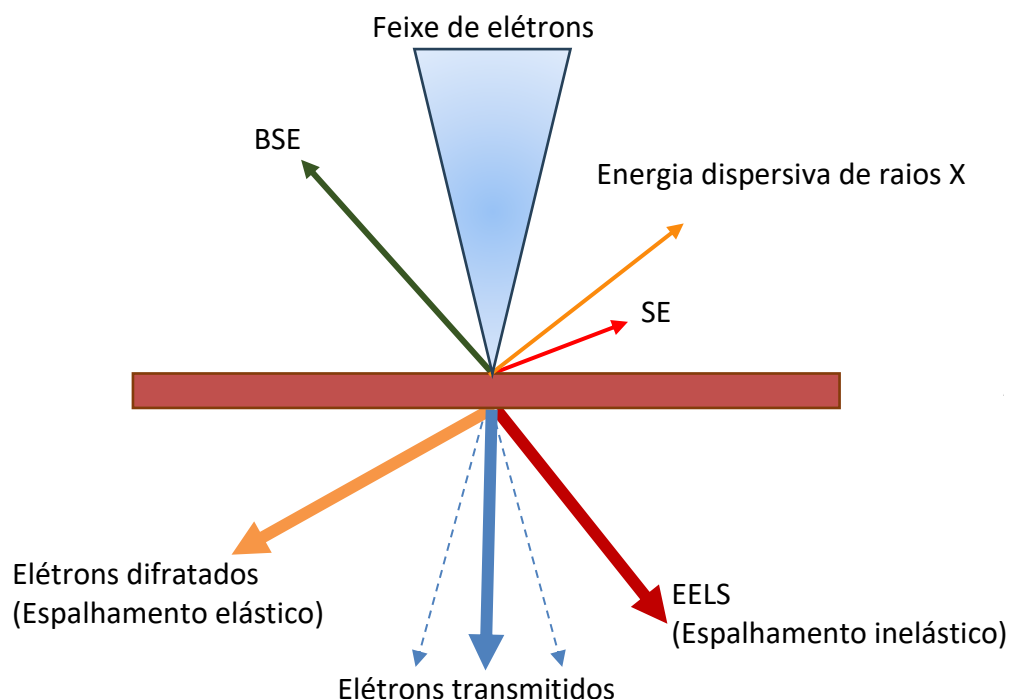


Figura 4-14: Alguns sinais que podem ser detectados através da microscopia eletrônica. O ângulo de espalhamento dos elétrons depende da natureza da interação desses elétrons com os átomos da amostra. Analisando os elétrons que atravessam a amostra, os que sofrem espalhamento elástico possuem um grande ângulo de espalhamento (esquerda-verde), enquanto elétrons que sofrem espalhamento inelástico possuem um menor ângulo de espalhamento (direita-vermelho). Os elétrons que pouco interagem com as amostras são transmitidos sem modificação da direção de seus caminhos (centro-azul).

A partir dos elétrons transmitidos é possível observar imagens das amostras, padrões de difração e detectar espectros de raios X característicos e o de elétrons de baixa energia (Electron Energy Loss Spectroscopy -EELS).

A microscopia eletrônica de transmissão é essencialmente uma técnica de difração, onde os sistemas de lentes e aberturas são utilizados para projetar ora um padrão de difração, ora uma imagem, de acordo com o princípio de Abbe, em uma câmera CCD ou CMOS. Da mesma forma como na microscopia eletrônica de varredura, ocorrem espalhamentos elásticos e inelásticos, e o contraste observado na imagem é consequência da espessura da amostra ou o espalhamento sofrido pelos elétrons devido à interação com os átomos ou planos atômicos. Utilizando a abertura da lente objetiva é possível selecionar somente o feixe transmitido, que carrega a informação de espessura da amostra, a técnica

tem o nome de campo claro (BF – Bright Field). Na técnica de campo escuro (DF – Dark Field), utiliza-se a abertura da lente objetiva para selecionar os feixes de elétrons espalhados, seja para obter um “contraste químico” ou cristalográfico. Alguns microscópios ainda possuem detectores anulares adicionais: ADF (Annular Dark Field), HAADF (High Angle Annular Dark Field). A técnica convencional de difração é a difração de área selecionada (SAD), onde a abertura de área selecionada é utilizada para selecionar a área na imagem, da qual se deseja obter o padrão de difração, proporcionando informações detalhadas sobre a estrutura local da amostra.

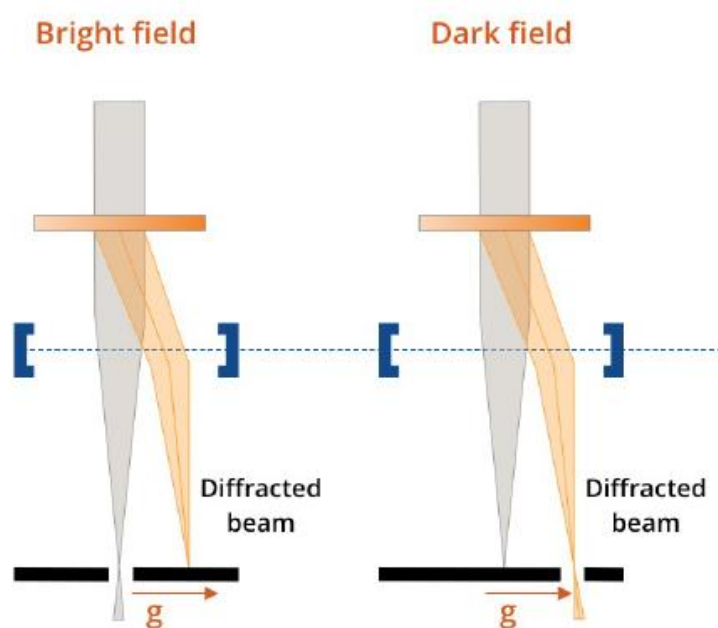


Figura 4-15: Feixes selecionados pelas aberturas para formar imagem de MET. Nas imagens de campo claro somente os feixes diretamente transmitidos são selecionados (esquerda). Nas imagens de campo escuro, somente os elétrons difratados são selecionados. Retirado de 70.

Outro tipo de imagem possível de ser adquirida pela técnica é a Microscopia eletrônica de transmissão de resolução (HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy). As imagens HRTEM são obtidas através de diferenças de fase geradas no feixe de elétrons ao atravessar amostras cristalinas extremamente finas. A partir das imagens de HRTEM é possível identificar estruturas cristalinas, bem delimitadas nas amostras.

A EELS é usada para obter informações detalhadas sobre a composição química, estrutura eletrônica e propriedades físicas dos materiais em níveis atômicos. Ela pode revelar dados sobre a presença de elementos específicos, estados de oxidação, ligações químicas e

transições eletrônicas, proporcionando uma visão profunda das características microscópicas e nanoscópicas dos materiais analisados.

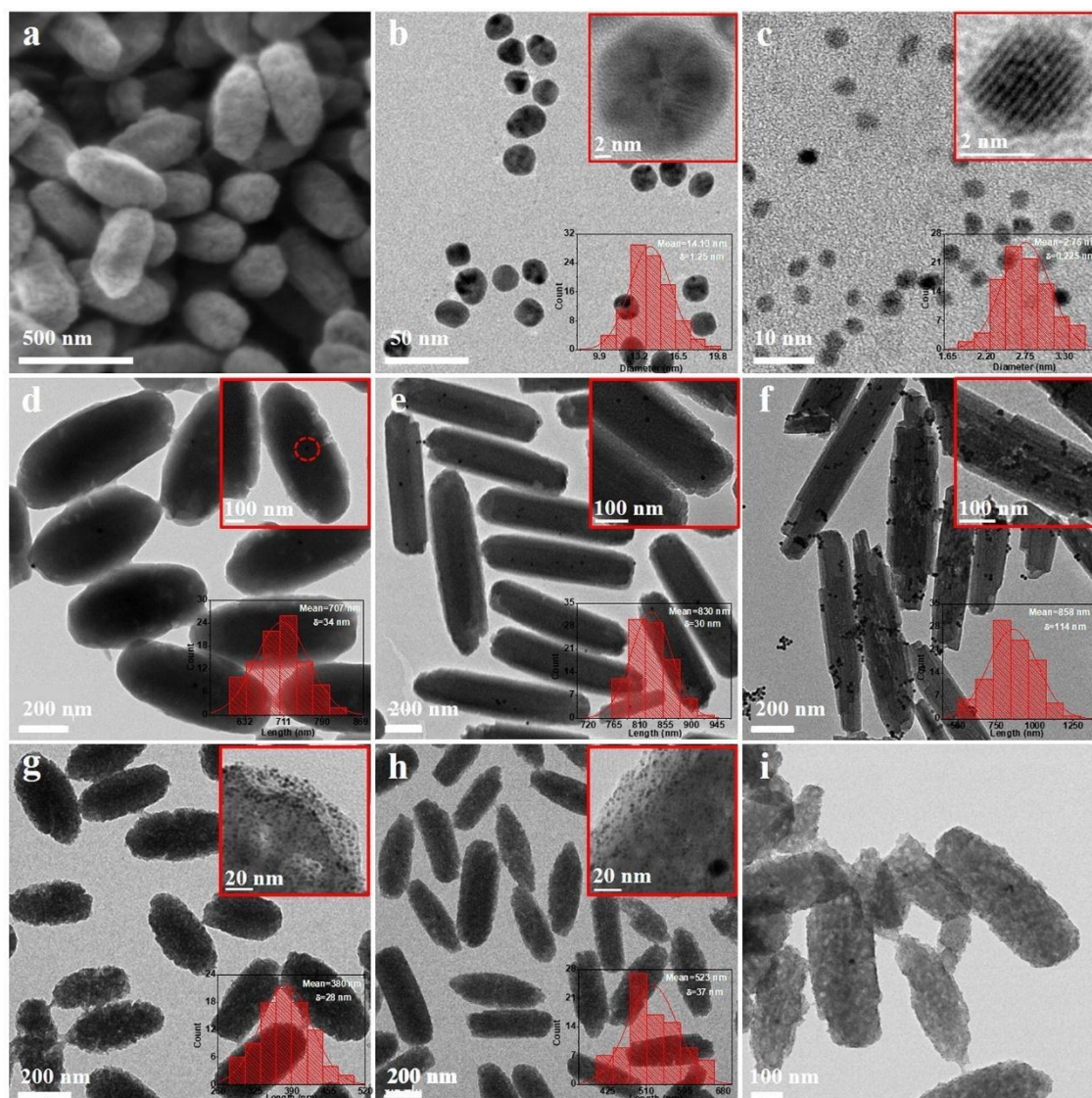


Figura 4-16: Imagens MEV da (a) MOF-74 e TEM das amostras produzidas de (b) Au@Pd NPs, (c) Pt NPs, (d) Au@Pd@MOF-74-5, (e) Au@Pd@MOF-74-20, (f) Au@Pd@MOF-74-100, (g) Pt/MOF-74-24, (h) Pt/Au@Pd@MOF-74, (i) Pt/Au@Pd@MOF-74 após o processo de fotorredução (Retirada de Han et al.71).

Na área de materiais metal orgânicos a técnica de microscopia eletrônica de transmissão é muito utilizada para análises morfológicas e elementares e a técnica tem papel fundamental na análise de compósitos, como o caso de MOFs funcionalizadas com nanopartículas metálicas. Além da alta resolução da técnica que permite a identificação de nanopartículas sobre a superfície das estruturas, também é possível identificar compósitos em estruturas do tipo *core@shell* nos quais as nanopartículas são encontradas dentro das

MOFs. No trabalho de Han *et al.* ⁷¹, nanopartículas de Pd@Au foram incluídas no meio reacional de síntese da MOF-74 se tornando um ponto de nucleação para MOF e fazendo que a estrutura MOF se formasse em torno das nanopartículas. Após a síntese do compósito as Pd@Au@MOF-74 ainda foram decoradas com nanopartículas metálicas de Pt. As amostras produzidas foram testadas na conversão catalítica de CO₂. Na Figura 4-16, são mostradas as imagens de transmissão dos compósitos produzidos.

4.4. A espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)

O fóton, com energia conhecida, incide sobre o átomo que pode absorver sua energia. Em casos, a energia é suficiente para ejetar um elétron das camadas mais internas do átomo, sendo chamados de fotoelétron. A espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS), consiste em associar a energia cinética dos fotoelétrons ejetados dos átomos da superfície de um material à ligação desses elétrons ao átomo⁶³. Essa associação se dá a partir da relação para E_b , a energia de ligação do elétron com relação aos níveis de Fermi, característica do átomo e o orbital do elétron emitido:

$$E_b = h\nu - E_c - \phi \quad (4.3)$$

onde E_c é a energia cinética do elétron emitido, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, e ϕ a função trabalho do espectrômetro. Assim, cada elemento possui energias de ligação características e por isso é possível determinar a concentração dos elementos que compõem a região próxima a superfície dos materiais a partir das análises de XPS. O XPS fornece informações não apenas sobre a composição atômica de uma amostra, mas também sobre a estrutura e o estado de oxidação dos compostos que estão sendo examinados.

O espectro de XPS relaciona a concentração dos elétrons detectados com sua energia cinética. Comumente no espectro de XPS são observados picos característicos referentes às energias de ligação dos elétrons e associados a diferentes orbitais atômicos. No contexto das MOF's essa técnica é muito utilizada para caracterização de compósitos metálicos com MOF's identificando o estado de oxidação de nanopartículas encontradas na superfície das MOF's. Como realizado por Yamauchi *et al.* ⁷², em amostras de Pt depositadas sobre a superfície de Zn-MOF-74 e Mg-MOF-74. Neste trabalho foi investigado o aumento da capacidade catalítica de nanopartículas de Pt suportadas em MOFs, a partir da troca de cargas

entre as MOFs e as nanopartículas em sua superfície. Na Figura 4-17, é mostrado o ajuste das curvas do espectro de XPS das amostras produzidas na região referente à energia ligação das nanopartículas de $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$. Na figura a linha tracejada vertical indica a energia esperada para bulk da Pt^0 e o deslocamento dos picos em torno da energia de referência foi associada à MOFs que atuam como suporte das nanopartículas. O deslocamento para direita, em relação à energia de referência, observadas para as MOF-74 seria justificada por uma possível transferência de carga das Mg-MOF-74 e Zn-MOF-74 para as nanopartículas de Pt. Os autores consideram que o oposto acontece para as amostras suportadas pela MOF UiO-66- NH_2 , onde a transferência de carga aconteceria das nanopartículas de Pt para a MOF de suporte.

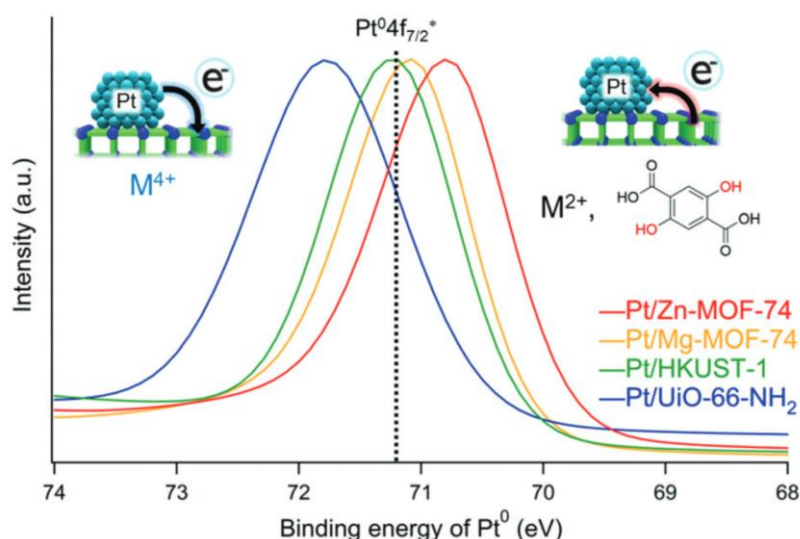


Figura 4-17: Ajuste das curvas do espectro XPS $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ depositados em diferentes MOFs (Yamauchi et al. ⁷²).

5. Produção e Caracterização das Me-MOF-74 (Me = Co, Ni, Zn e Mg)

5.1. Métodos Experimentais

5.1.1. Síntese de Me-MOF-74

A síntese das Me-MOF-74 (Me= Co, Ni, Zn, Mg) acontece por diversas formas, sendo, dentre elas, o processo solvotérmico o mais bem estabelecido^{16,44,73}. A síntese solvotérmica ocorre em meio líquido em condições elevadas de temperatura e pressão, dentro de um reator hermético. Essa técnica tem sido muito empregada na produção de cristais de MOFs, já que as condições ao qual o meio reacional é submetido garantem uma maior cristalinidade, bem como um rendimento elevado dos produtos³⁸. A síntese acontece em pressão superior à atmosférica fazendo com que o solvente seja aquecido acima de sua temperatura de ebulição. Essa condição aumenta a solubilidade dos sais e dos ligantes orgânicos, principalmente quando utilizados os de cadeia estendida, e favorece a eficiência da reação³⁸.

Neste trabalho a produção da Me-MOF-74 (Me= Co, Ni, Zn, Mg) foi realizada pelo método de síntese solvotérmico utilizando como referência o trabalho de Rosi et.al¹³. O procedimento começa com a preparação de duas soluções separadas, cada uma contendo 8 mL da solução de 2,5-dihidroxi-tereftálico (com concentração de 1,26 mmol/L) e 8 mL da solução de nitrato metálico (com concentração de 4,84 mmol/L) em dimetilformamida (DMF). Em seguida, a solução metálica é cuidadosamente adicionada à solução orgânica, e a mistura resultante é mantida sob agitação por 10 minutos. Ao final deste período, 8 µL de água destilada são adicionados à solução.



Figura 5-1: Reator utilizado na síntese da Me-MOF-74.

A solução resultante, totalizando aproximadamente 16 mL, é então transferida para um reator de teflon com capacidade de 50 mL (Figura 5-1), devidamente lacrado para garantir condições controladas de reação. Este reator é então colocado em uma estufa pré-aquecida a 100°C, onde é mantido por um período de 20 horas. Após o tempo de reação estabelecido, o reator é cuidadosamente resfriado até atingir a temperatura ambiente. O processo de síntese da MOF-74 é ilustrado na Figura 5-2.

Após o processo de síntese solvotérmica, é comum encontrar cristais e/ou sólidos policristalinos de Me-MOF-74 precipitados no fundo e nas paredes do reator. No entanto, a síntese solvotérmica é um método que pode resultar em produtos impuros, exigindo um procedimento de limpeza para remover as impurezas residuais.

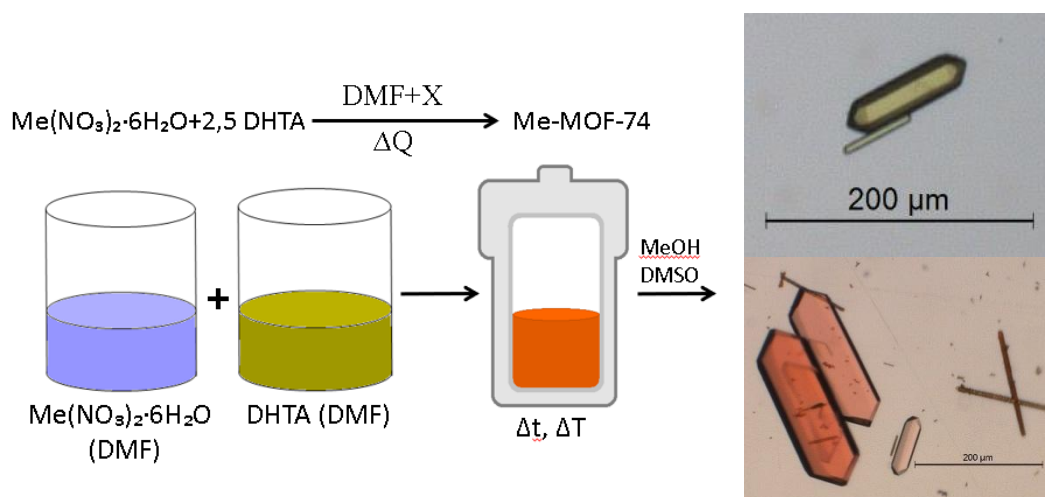


Figura 5-2: Esquema do processo de síntese da Me-MOF-74 e Monocristais de Zn-MOF-74 (esquerda) e Co-MOF-74 (direita) produzidos por síntese solvotérmica.

Para purificar o produto sólido obtido, é necessário lavá-lo em solventes que não interfiram na integridade do composto sólido de interesse. Assim, para a obtenção de Me-MOF-74, a solução original, contendo impurezas, é substituída por dimetilformamida (DMF) e o material é novamente submetido à estufa a 120°C por 24 horas. Esse processo é repetido por três vezes, sendo que em cada etapa, a solução contendo DMF e impurezas diluídas é descartada. Posteriormente, o mesmo procedimento de limpeza é realizado utilizando soluções de metanol (MeOH), onde a amostra é mantida em metanol por 12h. Essa etapa acontece 3 vezes.

Ao final dos processos de limpeza, o produto sólido formado é filtrado e seco à temperatura ambiente. Utilizando esse procedimento, foram sintetizados Zn-MOF-74, Co-MOF-74, Ni-MOF-74 e Mg-MOF-74. Amostras de Zn-MOF-74 e Co-MOF-74 foram obtidos na forma monocristalina e policristalina, enquanto que amostras de Ni-MOF-74 e Mg-MOF-74 foram obtidos apenas na forma policristalina.

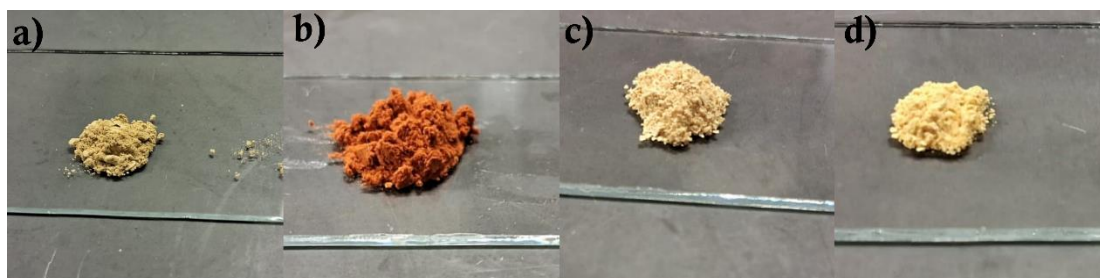


Figura 5-3: Imagens das amostras de Me-MOF-74 (a) Ni-MOF-74, (b) Co-MOF-74, (c) Mg-MOF-74 e (d) Zn-MOF-74.

5.1.2. Difração de Monocristais

Amostras monocristais de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 foram produzidas na forma de monocristais (seção 5.1.1) e foram submetidos a análise por técnicas de difração de raio X de monocristais (SCXRD). Os experimentos de SCXRD foram realizados usando o equipamento GEMINI-Oxford Rigaku. A coleta de dados, refinamentos dos parâmetros de rede e redução de dados foram realizados usando o CrysAlisPro⁷⁴. Foram aplicados correção de absorção de raios X baseada em um método analítico utilizando também o programa CrysAlisPro⁷⁴. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando o programa SHELXT⁷⁵. Os refinamentos foram realizados usando métodos de mínimos quadrados de matriz completa em F^2 usando SHELXL-2018/3⁷⁶. Os átomos de hidrogênio identificados nos mapas de

diferença de Fourier foram incluídos como contribuições fixas de acordo com Riding Model⁷⁷ [$C - H = 0,97 \text{ \AA}$ e $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C)$]. Tensores de deslocamento anisotrópico foram refinados para todos os átomos, com exceção dos átomos de hidrogênio. Moléculas de solvente que ocuparam os poros foram refinadas de duas formas distintas. As moléculas de DMF encontradas dentro dos poros, foram refinadas de forma rígida com tensores de deslocamento isotrópicos. As moléculas de água desordenadas dentro poro foram refinadas levando em conta o fator de ocupação. Em alguns casos, as moléculas de água foram refinadas em duas posições distintas mantendo a ocupação total igual a 1. Mesmo após o refinamento de algumas moléculas de solventes, ainda foi observada uma densidade eletrônica difusa dentro dos poros, resultante da contribuição dos solventes desordenadas/não cristalinos, que foi eliminada do refinamento utilizando a técnica de SQUEEZE^{78,70}, uma rotina do pacote PLATON.

5.1.3. Difração de Policristais

As análises por técnicas de difração dos materiais policristalinos foram feitas com o difratômetro Empyrean Panalytical. Utilizou-se radiação $Cu-K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ ($1,54059$ e $1,54431 \text{ \AA}$) e um porta amostras de silício. Foram realizadas varreduras entre os ângulos $5^\circ < 2\theta < 140^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração por passo igual a 300 segundos.

5.1.4. Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram realizadas no Laboratório multiusuário LCPnano no departamento de física. O equipamento utilizado foi um com Espectrômetro Raman modelo Witec Alpha300 com detector do tipo EMCCD. O ensaio Raman aconteceu em $0,5\text{mW}$ e com o laser de comprimento de onda de 532nm .

5.2. Resultados e Discussão

5.2.1. Estrutura cristalina de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74

Das Me-MOF-74 produzidas a partir da síntese descrita na seção 5.1.1 somente as amostras de Zn-MOF-74 e Co-MOF-74 apresentaram monocristais com dimensões apropriadas (entre 100 à $200\mu\text{m}$) para análise por SCXRD. Nas Figura 5-4 e Figura 5-5, estão a

representação estrutural da Co-MOF-74 e Zn-MOF-74, respectivamente, obtidas pelo refinamento. Informações sobre os cristais, dados sobre a medida e sobre o refinamento são mostradas na Tabela 5-1.

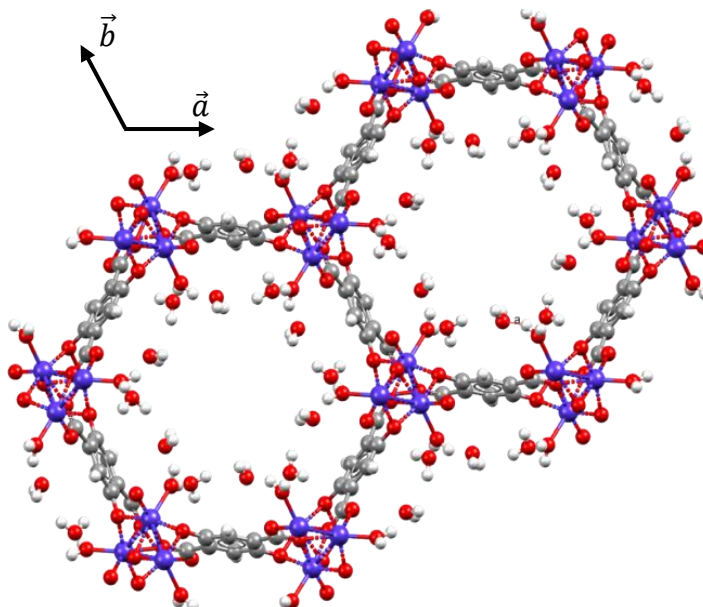


Figura 5-4: Representação da estrutura da Co-MOF-74. Oxigênios em vermelho, carbono em cinza, Cobalto em roxo e hidrogênio em branco.

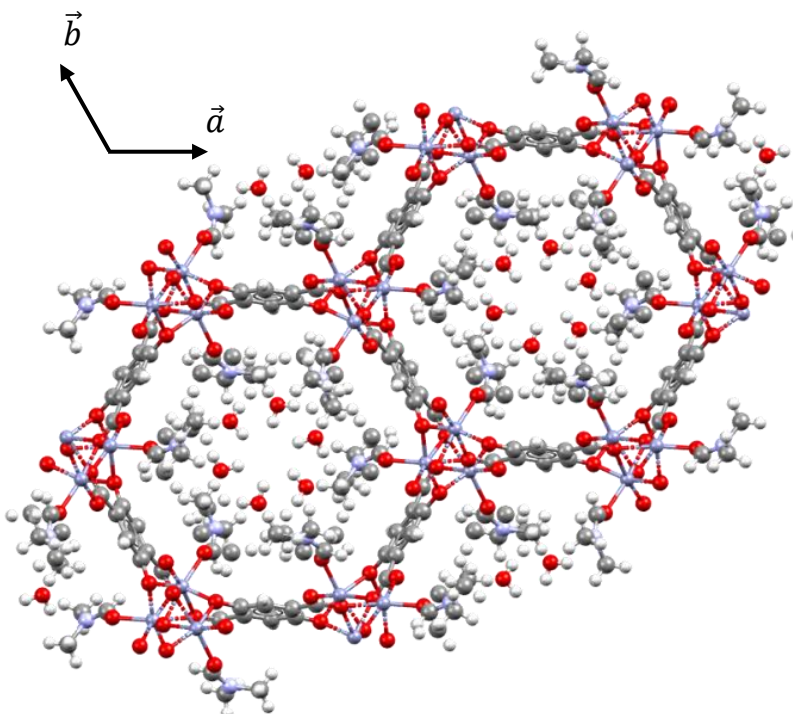


Figura 5-5: Representação da estrutura da Zn-MOF-74. Oxigênios em vermelho, carbono em cinza, Cobalto em roxo e hidrogênio em branco.

Tabela 5-1: Dados cristalográficos e estatísticos para o refinamento das estruturas de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 por técnicas de difração de monocristais.

Amostra	Co-MOF-74	Zn-MOF-74
Composição	[Co-MOF-74] • (3,6 H ₂ O)	[Zn-MOF-74]•(1DMF + 0,53H ₂ O)
Fórmula	C ₄ H _{8,2} Co ₁ O _{6,6}	C ₇ H _{9,06} Zn ₁ O _{4,53}
M. mol./g mol ⁻¹	220,84	238,76
Sist. Crist.	Trigonal	Trigonal
Grupo de espaço	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
a / Å	26,0313(12)	26,0102(9)
b / Å	26,0313(12)	26,0102(9)
c / Å	6,7007(3)	6,8643(2)
β / °	90	90
γ / °	120	120
V / Å ³	3932,3(4)	4021,7(3)
Z	18	18
λ / Å	1,54184	0,71073
T / K	120,05(10)	293(2)
ρ / g cm ⁻³	1,679	1,774
μ / mm ⁻¹	15,459	2,731
T _{min} ; T _{max}	0,178; 0,386	0,684; 0,831
F(000)	1870,0	2174,0
Dimensões /mm ³	0,136 × 0,105 × 0,056	0,252 x0,119 x 0,068
2θ max. / °	6,794 a 133,51	5,426 a 65,686
Ref. Coletadas	3451	43342
Ref. Independ.	1526	3251
Ref. Obs	1526	3251
Parâmetros	110	124
Completeza	0,992	0,977
R _{int} ^a	0,0397	0,1215
R1 (1>2σ(I))	0,0439	0,0499
wR (1>2σ(I))	0,1148	0,1396
S	1,068	1,046
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }; wR = \left[\frac{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2}{\sum w F_o ^2} \right]^{1/2}; S = \left[\frac{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2}{(n_o - n_p)} \right]^{1/2} \text{ onde}$ $w \propto \frac{1}{\sigma}, n_o = \text{número de observáveis e } n_p = \text{número de parâmetros refinados.}$		

As estruturas cristalinas de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 são isomórficas e se cristalizam no grupo espacial $R\bar{3}$, com poros unidimensionais hexagonais (favo de mel) preenchidos por solventes dimetilformamida-DMF ((CH₃)₂NC(O)H) e água (H₂O). Em ambas, o centro metálico Me (Co, Zn) é hexacoordenado por átomos de oxigênios, Me-O₁ⁱ, Me-O₁ⁱⁱ, Me-

O_3 , $Me-O_2^i$, $Me-O_2^{ii}$ e $Me-O_{poro}$, em uma geometria octaédrica distorcida conforme indicado na Figura 5-6⁶⁰. Cinco desses átomos de oxigênio são provenientes de 4 moléculas de ligantes 2,5-dihidroxitereftalato distintos (Figura 5-6a), enquanto o sexto é proveniente da molécula de água ou de DMF de dentro do poro. Na Figura 5-6c, os oxigênios foram denominados de acordo com os grupos funcionais que fazem parte no ligante orgânico, onde o índice 1, indica os oxigênios que compõem o grupo fenol e o índice 2 e 3, indicam os oxigênios que compõem, respectivamente a ligação simples e dupla do grupo carboxilato.

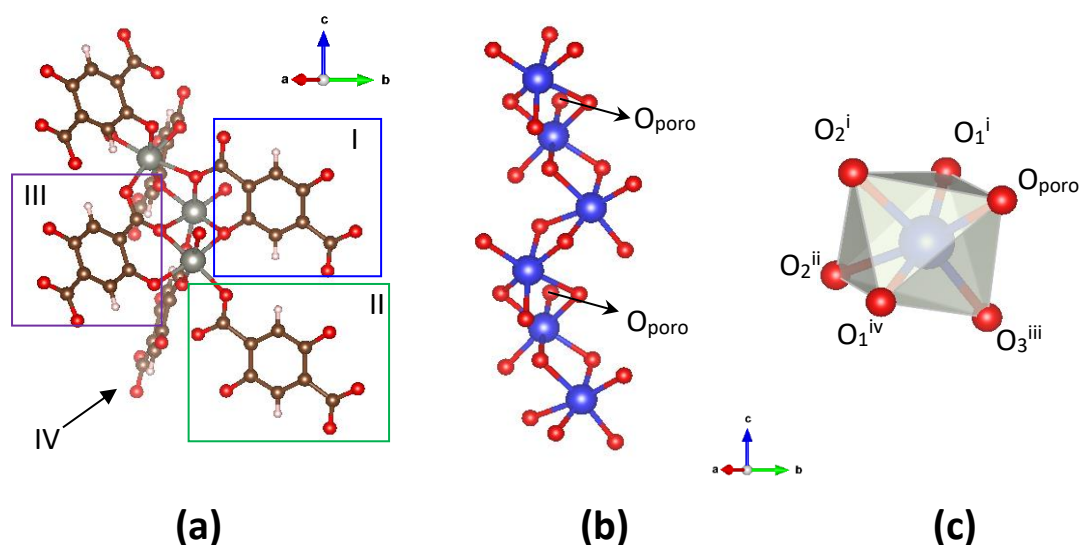


Figura 5-6: (a) Representação da SBU das Me-MOF-74, onde os átomos metálicos são coordenados pelos oxigênios provenientes dos 4 ligantes orgânicos (esquerda). (b) SBU com os oxigênios nomeados de acordo com o grupo funcional do ligante orgânico e (c) a coordenação do sítio metálico coordenação octaédrica. Os oxigênios que coordenam com o metal são de origem de ligantes de 2,5 DHTA distintos, os índices de i à iv são para indicar a origem de cada oxigênio.

Foi observado no refinamento que estrutura que os cristais com sítio metálico de cobalto, possuem poros preenchidos por 3,6 moléculas de água $[Co-MOF-74] \cdot (3,6H_2O)$, sendo que uma molécula de água fecha a coordenação com o sítio metálicos. As demais moléculas de água encontram-se semi-desordenadas dentro do poro (Figura 5-4). Para as amostras com sítios metálicos de zinco os poros são preenchidos por 0,53 molécula de água e 1 molécula de dimetilformamida, sendo a coordenação do sítio metálico fechada por um átomo de oxigênio dessa molécula $[Zn-MOF-74] \cdot (1,0 DMF + 0,53H_2O)$ (Figura 5-5). Assim, como no caso da Co-MOF-74, o poro da Zn-MOF-74 é preenchido por água desordenadas. Na Tabela 5-2, estão exibidas as distâncias entre o centro metálicos e os oxigênios para cada cristal, indicando que os sítios metálicos de ambas as MOFs apresentam coordenação octaédrica distorcida. Os

índices utilizados na primeira coluna da tabela podem ser associados aos indicados na Figura 5-6.

Tabela 5-2: Distâncias interatômicas entre íons metais e oxigênios obtidas por refinamento das estruturas de monocristais de Me-MOF-74 (Me=Zn, Co) .

	[Co-MOF-74]•(3,6H₂O)	[Zn-MOF-74]•(1DMF+0,53H₂O)
Me-O₂ⁱ	2,053(3)	2,156(2)
Me-O₂ⁱⁱ	2,186(3)	2,189(2)
Me-O₁^{iv}	2,037(2)	2,027(2)
Me-O₁ⁱ	2,040(3)	2,038(2)
Me-O₃ⁱⁱⁱ	2,045(3)	2,035(2)
Me-O_{poro}	2,127(3)	2,127(3)

Pela Tabela 5-2 confirmamos que a coordenação metálica das amostras de Me-MOF-74 possui geometria octaédrica distorcida para todas as ambas amostras de Me-MOF-74^{82,83}. Pelas distâncias Me-O obtidas pelo refinamento das amostras de Me-MOF-74, observamos que as distâncias Me-O entre os íons metálicos e os oxigênios do grupo fenol (indicados como O₁), apresentam uma menor distância de ligação quando comparados aos oxigênios do grupo carboxílico (indicado como O₂). Como descrito anteriormente (Figura 5-6), dois oxigênios indicados como O₂ e O₁ coordenam como os íons metálicos da SBU, onde um par desses átomos indicados como O₂ⁱ e O₁ⁱ tem origem de um mesmo ligante. Comparando esses átomos, observamos que as distâncias entre os átomos Me-O₂ possuem um padrão no qual as distâncias do tipo Me-O₂ⁱ são menores que as distâncias do tipo Me-O₂ⁱⁱ, enquanto observamos uma relação inversa quando comparamos as distâncias entre Me-O₁ⁱ e Me-O₁^{iv}. Apesar, dos oxigênios indicados como O₃ compor o grupo carboxilato, observamos que as distâncias Me-O₃ são menores quando comparadas às distâncias Me-O₂. Uma maior distância entre as ligações Me-O₂ pode ser associado ao fato que os oxigênios O₂ coordenam com dois íons metálicos simultaneamente, enquanto que os oxigênios do tipo O₃ se coordenam apenas com um íon metálico⁶⁰.

Apesar da variação das distâncias entre as ligações Me-O observa-se que a distorção do poliedro da Me-MOF-74 é semelhante, sugerindo que a natureza química do íon metálico não interfere significativamente no modo da distorção do poliedro⁴⁴.

5.2.2. Diferenciando Me-MOF-74 (Me=Zn, Co, Ni e Mg) com DRX

Na Figura 5-7, estão mostrados os difratogramas das Me-MOF-74 (Me = Zn, Co, Mg e Ni). Os picos mais intensos localizados a baixo ângulo foram colocados em detalhes enquanto nos *inset* estão os demais picos. Pelos picos à baixo ângulo em $2\theta \sim 6,7^\circ$ e $2\theta \sim 11,7^\circ$ observamos um deslocamento da posição proporcional aos raios iônicos dos íons divalente hexacoordenados na SBU (Tabela 5-3) indicando um rearranjo da célula unitária para comportar os íons metálicos de acordo o tamanho do raio iônico. O deslocamento para direita dos picos, indicam uma diminuição da célula unitária acompanhando a diminuição do raio iônico onde $Zn^{2+} \sim Co^{2+} > Mg^{2+} > Ni^{2+}$ ⁸⁵.

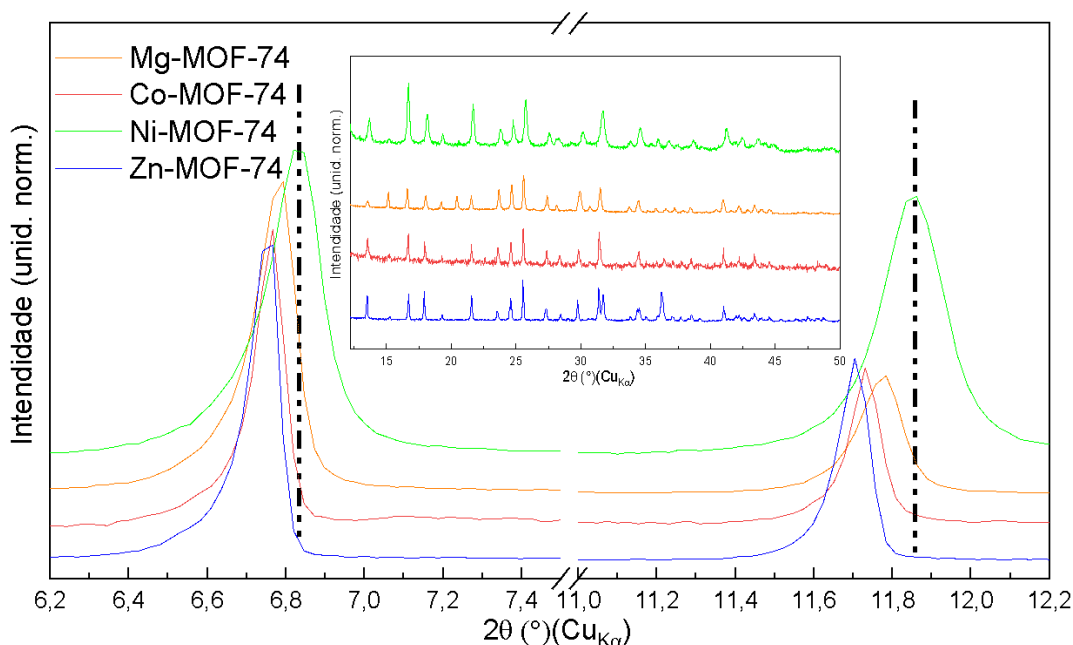


Figura 5-7: Difratogramas em comparativo das Me-MOF-74 (Me=Co, Zn, Mg e Ni). Os picos mais intensos localizados a baixo ângulo foram colocados em detalhes enquanto nos *inset* estão os demais picos.

A Tabela 5-3 mostra os parâmetros de rede e volume da célula unitária das Me-MOF-74 (Me = Zn, Co, Mg e Ni) e sua relação ao raio iônico dos metais divalentes de coordenação VI ⁸⁵. Os dados apresentados na Tabela 5-3 estão de acordo com valores encontrados na literatura ^{59,86,87}. A Figura 5-8 mostra um comparativo dos parâmetros de rede a e c em relação aos diferentes metais que compõem as SBUs das Me-MOF-74 (Me = Zn, Co, Mg e Ni). Observamos que o volume da célula unitária, embora não se relacione proporcionalmente ao raio iônico dos metais que compõem o sítio metálico, muda de acordo

com os íons metálicos que ocupam as SBUs. Resultados semelhantes foram observados em análises realizadas por Yildirim et al.⁵⁹, em amostras de Me-MOF-74 (Me = Zn, Co, Mg e Ni) que passaram por esvaziamento total dos poros.

Tabela 5-3: Parâmetros estruturais obtidos a partir dos difratogramas.

Me	R _{íônico} (Å)	a(Å)	c(Å)	Vol(Å ³)	Ref.
Zn	0,74	26,15(1)	6,83(2)	4042,1(2)	59
Co	0,74	26,10(2)	6,81(1)	4017,7(2)	59,86
Mg	0,72	26,01(1)	6,83(1)	4001,0(2)	59,87
Ni	0,69	25,83 (1)	6,74(2)	3899,5(1)	87

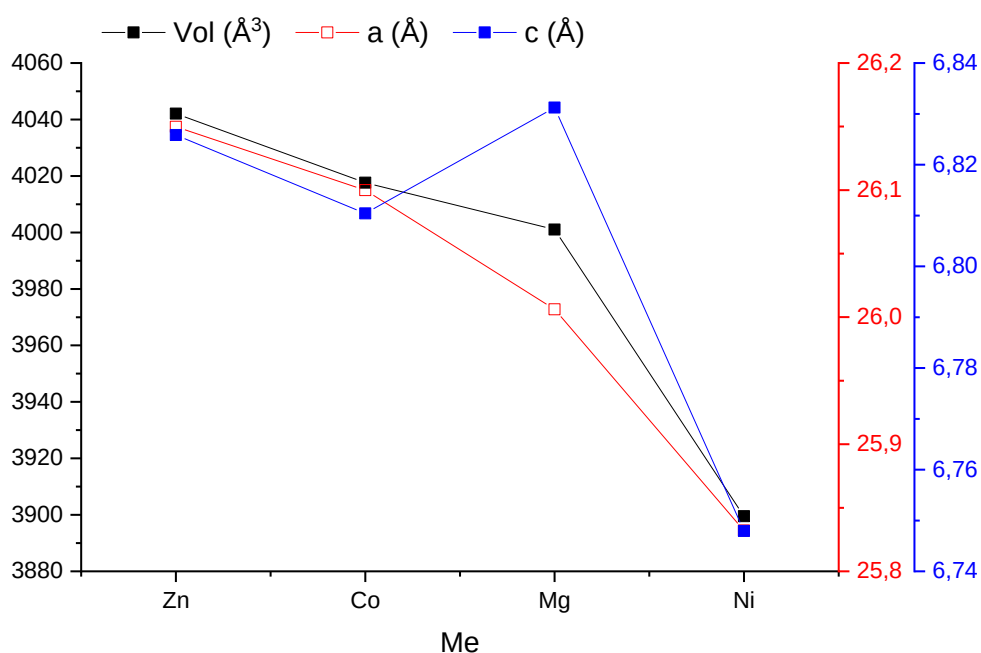
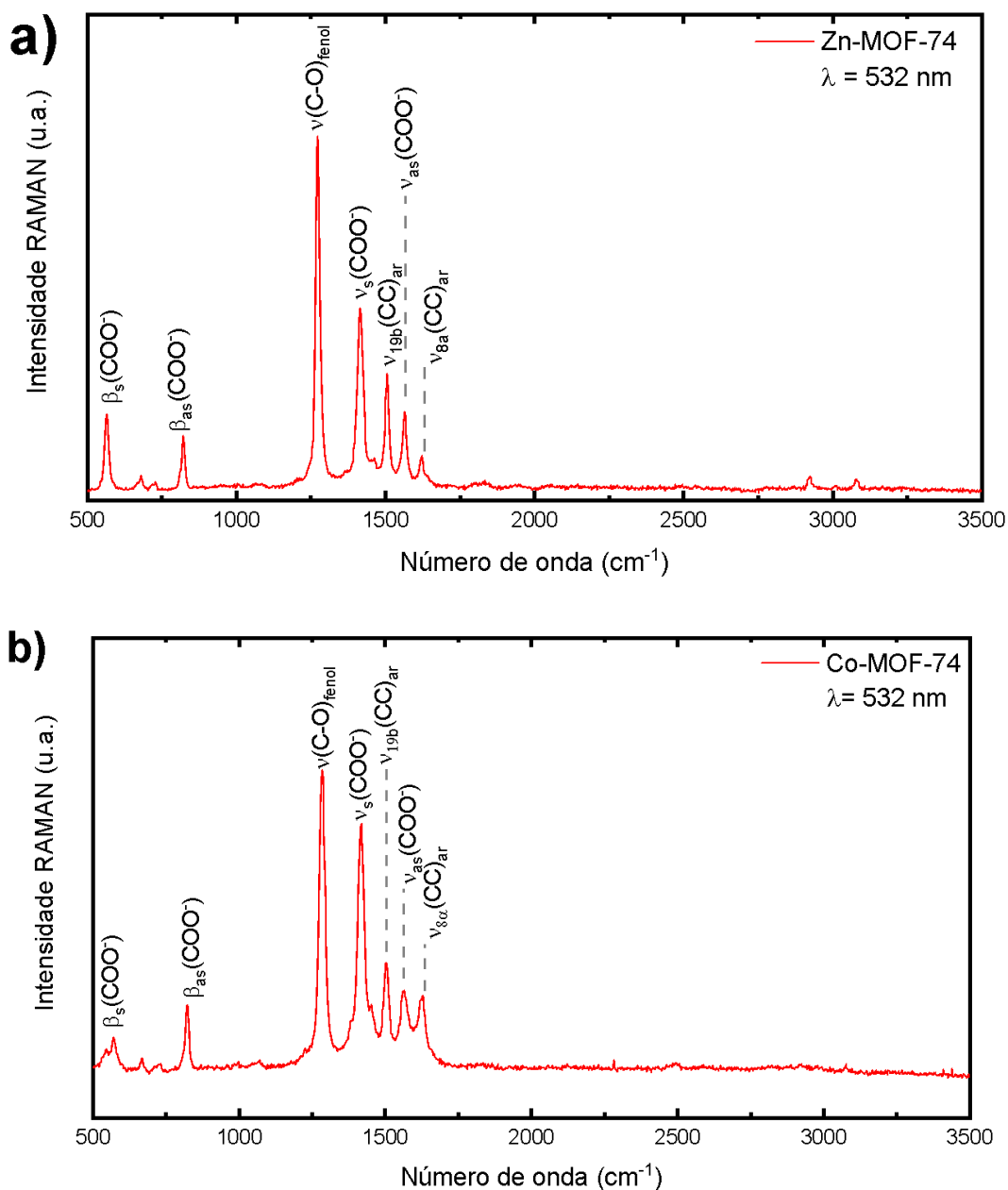


Figura 5-8: Gráfico comparativo das informações dos parâmetros de rede e volume da célula unitária em relação aos metais que compõem as SBU (Me = Zn, Co, Mg e Ni) com seus respectivos raios iônicos.

Os poros da MOF-74 durante a síntese solvotérmica são preenchidos por moléculas de solventes utilizados na síntese ou em processos de lavagem posteriores¹³. A natureza dessas moléculas, a quantidade delas dentro dos poros, tem um efeito sobre os valores de parâmetros de rede do cristal e consequentemente no volume do mesmo^{54,55}. Com isso, observamos pequenos desvios desses valores quando comparamos as literaturas^{13,44,50,55,83,86}.

5.2.3. Análise RAMAN da Me-MOF-74

Na Figura 5-9 são apresentados os espectros Raman da Me-MOF-74 (Me =Zn, Co, Mg e Ni). Os dados espectroscópicos obtidos estão condizentes com a literatura, como reportado por Tan 2014⁶⁴, sendo este utilizado como referência para atribuição das bandas características da Me-MOF-74.



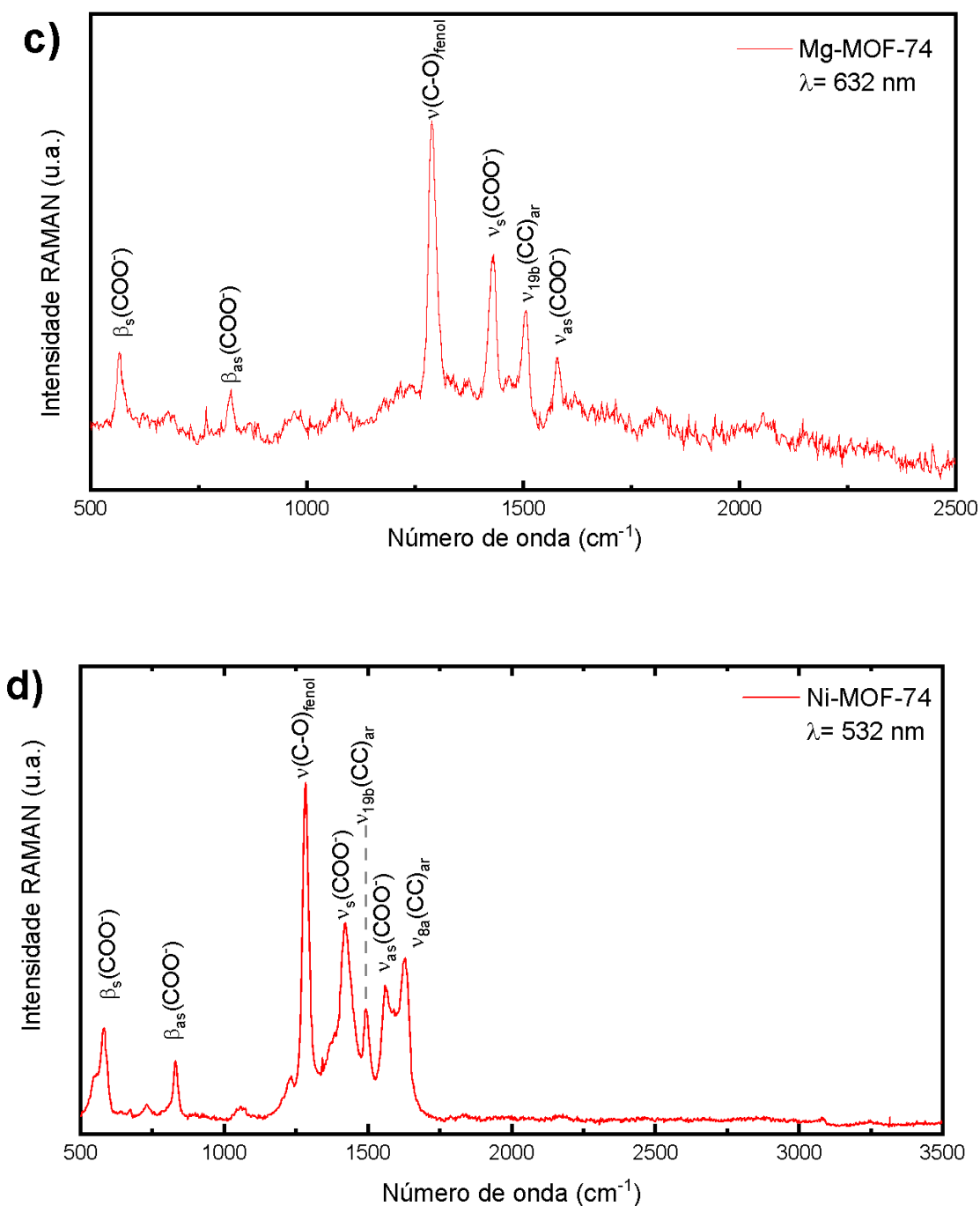


Figura 5-9: Espectros RAMAN das MOFs com diferentes sítios metálicos: (a) Co, (b) Ni, (c) Zn e (d) Mg.

Os espectros obtidos mostram (Figura 5-9) a presença das bandas vibracionais referentes aos grupos carboxilato, fenolato e grupos aromáticos, com frequências próximas àquelas relatados por Tan *et al.* (2014)^{60,64} para Me-MOF-74 com sítios ativados (Tabela 5-4). Os oxigênios presentes nos grupos carboxilato e fenolato coordenam com os cátions metálicos e por isso espera-se que a frequência das bandas vibracionais desse grupo sejam sensíveis aos

diferentes metais na coordenação, justificando a diferença dos mesmos modos vibracionais para diferentes metais⁸⁸. Trabalhos como o de Matzger et al.⁸⁴ relativo aos fatores que influenciam no esvaziamento e troca de solventes que coordenamos sítios insaturados da Me-MOF-74 também indicou que os modos do estiramento $\nu(\text{C-O})$ fenolato e $\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ além de sensíveis à natureza metálica das *SBU*s também são sensíveis aos solventes que estão coordenados aos sítios insaturados, de forma similar Strauss et al.⁸⁹ indicou uma sensibilidade dos modos à presença de moléculas coordenando na *SBU*.

Tabela 5-4: Atribuições das bandas vibracionais de espectro Raman das amostras Me-MOF-74 (Me=Zn, Mg, Ni e Co).

Bandas (cm^{-1})				Atribuições
Zn	Co	Mg	Ni	
1622,57	1625,19	-	1631,5	$\nu_{8a}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1565,07	1563,9	1577,8	1568,03	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1506,46	1504,6	1506,5	1494,23	$\nu_{19b}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1415,86	1417,78	1432,1	1422,1	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1273,28	1283,99	1288,8	1283,7	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$
822,36	822,66	829,31	831,99	$\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
565,13	570,03	570,03	583,89	$\beta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$

Em todos os espectros são observadas bandas diferentes daquelas características das Me-MOF-74, associadas aos modos de vibrações mais evidentes proveniente da molécula do ligante. Os espectros foram comparados com os espectros característicos dos reagentes e solventes utilizados durante a síntese, e não foram observadas combinações que evidenciam a presença desses solventes ou outros resíduos provenientes dos reagentes iniciais da síntese. Considerando complexidade da estrutura das MOFs essas bandas podem ser relacionadas a uma variedade de modos de vibração que acontecem simultaneamente na rede.

5.3. Conclusão

Pelas análises de difração descritas anteriormente, observamos que a diferença dos metais nos sítios metálicos não influencia significativamente na estrutura da Me-MOF-74 para os metais abordados, com a produção de Me-MOF-74 com alta cristalinidade considerável. Observamos que existe uma alta sensibilidade dos grupos carboxilatos e fenolatos na interação Me-O, porém as interações observadas não são significativas para influenciar mudanças geométricas na *SBU*'s. No entanto, a mudança do íon metálico influencia

as distâncias de ligação e os parâmetros de rede afetando também os modos de vibração RAMAN associados às ligações Me-O. Esse resultado é interessante, pois mostra que é possível identificar os metais presentes na SBU das MOF-74 por técnicas físicas distintas. Ele também mostra a estabilidade da *SBU* da MOF-74 para diferentes íons metálicos e a possibilidade de se escolher estes íons de acordo com característica de interação desejada com as moléculas dentro dos poros.

6. Inclusão de Ar, CH₄ e N₂ nos poros da Me-MOF-74 (Me = Co, Zn)

6.1. Métodos Experimentais

6.1.1. Limpeza do poro e inclusão de moléculas de gás nos poros

Como proposta de inclusão de gases dentro do poro da Me-MOF-74, monocristais de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 foram submetidos ao tratamento térmico e baixa pressão para a limpeza do poro e em seguida expostos a gases a alta pressão. Para esse fim, foi utilizado um tubo de quartzo acoplado em uma estrutura de alto vácuo e entrada de gás para simular as condições descritas por Gonzales et al.²⁰, onde todo o tratamento e caracterização aconteceu *in situ*.

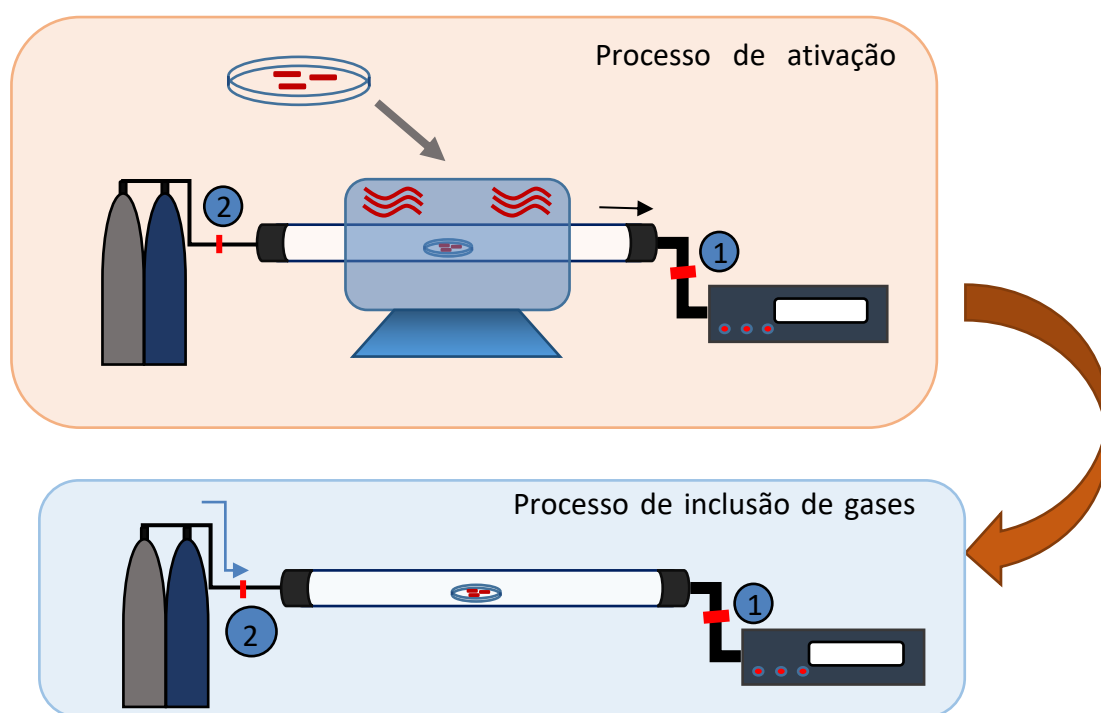


Figura 6-1: Esquema do tratamento térmico ao qual os monocristais de Zn-MOF-74 e Co-MOF-74 foram submetidos: a) Os monocristais foram colocados em um tubo de quartzo e foram submetidos a alta temperatura e baixa pressão, b) O tubo foi resfriado à temperatura ambiente em seguida o tubo foi preenchido de gás até atingir pressão necessária.

No intuito de identificar as moléculas de gases dentro dos poros das Me-MOF-74 via difração de monocristal, foram utilizadas as amostras que resultaram em monocristais, Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 produzidas anteriormente (seção 5.1.1). Todo o processo para a inclusão de gases em monocristais de Zn-MOF-74 e Co-MOF-74 aconteceu na antiga instalação do CT-Nano com o auxílio do técnico Sérgio Luís Lima de Moraes Ramos. O esquema do sistema é apresentado de forma resumida na Figura 6-1.

Inicialmente os monocristais foram colocados em um suporte de pirex que, em seguida, foi colocado no tubo de quartzo acoplado em um sistema de vácuo e gás em suas extremidades e inserido em um forno próprio para o tubo (Figura 6-1a). O sistema de vácuo foi ligado e em seguida o forno ativado para o aquecimento do tubo. Na Tabela 6-1, estão descritas as condições de temperatura e de pressão dessa etapa. O sistema era mantido por algumas horas na temperatura de ativação e posteriormente resfriado a temperatura ambiente ainda em alto vácuo. No fim do processo foi possível observar que os cristais de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 estavam mais escuros quando comparados com a coloração inicial, efeito já havia sido observado por Chmelik *et al.*⁵⁴ para o cobalto e relacionado com a retirada das moléculas de solvente coordenadas aos centros metálicos dentro do poro da Co-MOF-74. A cor dos cristais retorna para um tom mais claro, quando moléculas voltam a se coordenar aos centros metálicos não saturados.

Tabela 6-1: Condições de temperatura e pressão nas quais cristais de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 foram submetidas no processo de inclusão de gases em seus poros.

Gás	Vácuo	Rampa de aquecimento	Temperatura atingida e tempo	Pressão gás e tempo
Ar (ultrapuro)	$9,5 \times 10^{-5}$ bar*	5°C/min	180°C / 4h	1,2 bar / 4 dias
CH₄ (ultrapuro)	$1,5 \times 10^{-5}$ bar	10°C/min	180°C/ 24h	0,1 M Pa / 18h
N₂ (industrial)	$1,9 \times 10^{-6}$ bar	3°C/min	190°C/24h	0,8 Mpa/ 4h

Quando o tubo atinge a temperatura ambiente, o sistema de vácuo é fechado e o sistema de gás é aberto lentamente até o tubo atingir a pressão propícia para inclusão das moléculas de gás nos poros da MOF. Os monocristais permaneceram nessas condições pelo tempo indicado na Tabela 6-1.

Neste experimento tentou-se reproduzir as condições de temperatura e pressão indicadas por Gonzales *et al.*²⁰ para cada gás específico. Porém, devido a limitação do equipamento disponível, não foi possível atingir o vácuo de 10^{-7} bar sugerido e talvez isso

tenha influenciado negativamente na limpeza do poro, não favorecendo a exclusão completa das moléculas de solventes presentes no poro.

6.1.2. Difração de Monocristais

Amostras monocristais de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 foram produzidas na forma de monocristais (seção 5.1.1) e foram submetidos a análise por técnicas de difração de raio X de monocristais (SCXRD) antes e após a tentativa de inclusão de gases nos poros. Os experimentos de SCXRD foram realizados usando o equipamento GEMINI-Oxford Rigaku. A coleta de dados, refinamentos dos parâmetros de rede e redução de dados foram realizados usando o CrysAlisPro⁷⁴. Foram aplicados correção de absorção de raios X baseada em um método analítico utilizando também o programa CrysAlisPro⁷⁴. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando o programa SHELXT⁷⁵. Os refinamentos foram realizados usando métodos de mínimos quadrados de matriz completa em F^2 usando SHELXL-2018/3⁷⁶. Os átomos de hidrogênio identificados nos mapas de diferença de Fourier foram incluídos como contribuições fixas de acordo com Riding Model⁷⁷ [$C - H = 0,97 \text{ \AA}$ e $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C)$]. Tensores de deslocamento anisotrópico foram refinados para todos os átomos, com exceção dos átomos de hidrogênio. Moléculas de solvente que ocuparam os poros foram refinadas de duas formas distintas. As moléculas de DMF encontradas dentro dos poros, foram refinadas de forma rígida com tensores de deslocamento isotrópicos. As moléculas de água desordenadas dentro poro foram refinadas levando em conta o fator de ocupação. Em alguns casos, as moléculas de água foram refinadas em duas posições distintas mantendo a ocupação total igual a 1. Mesmo após o refinamento de algumas moléculas de solventes, ainda foi observada uma densidade eletrônica difusa dentro dos poros, resultante da contribuição dos solventes desordenadas/não cristalinos, que foi eliminada do refinamento utilizando a técnica de SQUEEZE^{78,70}, uma rotina do pacote PLATON.

6.1.3. Espectroscopia Raman

As medidas Raman nos monocristais investigados foram realizadas no Laboratório multiusuário LCPnano no departamento de física. O equipamento utilizado foi um com Espectrômetro Raman modelo Witec Alpha300 com detector do tipo EMCCD. O ensaio Raman aconteceu em 0,5mW e com o laser de comprimento de onda de 532nm.

6.2. Resultados e Discussão

6.2.1. Estrutura cristalina de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74

Informações sobre monocristais Ar@Co-MOF-74 (Figura 6-2) e CH₄@Co-MOF-74 (Figura 6-3) após o tratamento Térmico/Mecânico para retirada/mudança de solvente, dados sobre a medida e sobre o refinamento são mostradas na Tabela 6-2. Informações sobre monocristais Ar@Zn-MOF-74 e N₂@Zn-MOF-74 após o tratamento Térmico/Mecânico para retirada/mudança de solvente, dados sobre a medida e sobre o refinamento são mostradas na Tabela 6-3.

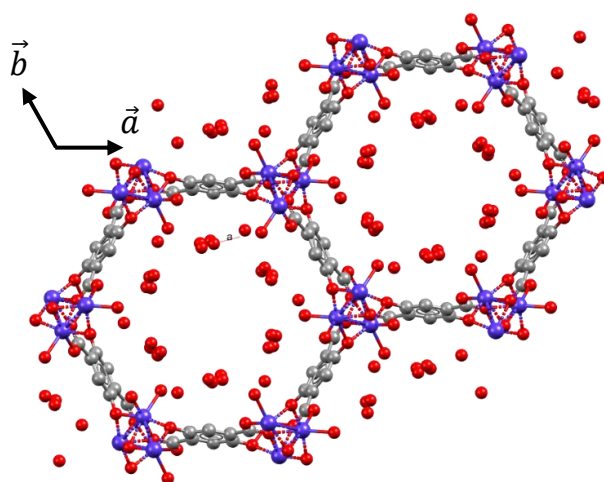


Figura 6-2: Representação da estrutura da Ar@Co-MOF-74. Oxigênios em vermelho, carbono em cinza, Cobalto em roxo. Os hidrogênios foram retirados para uma melhor visualização.

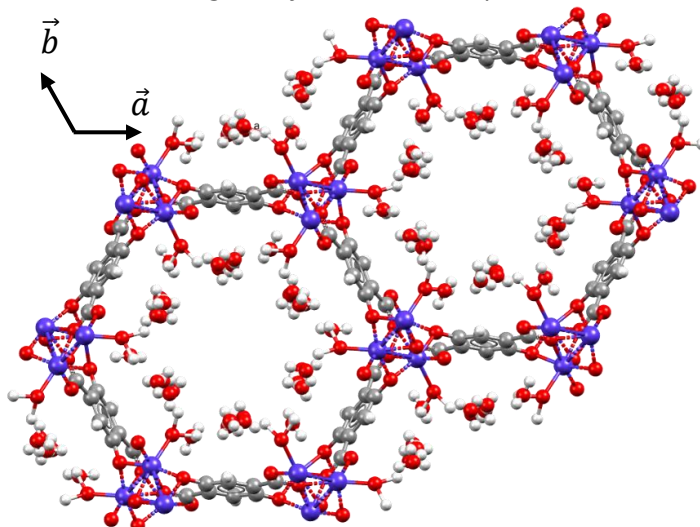


Figura 6-3: Representação da estrutura da CH₄@Co-MOF-74. Oxigênios em vermelho, carbono em cinza, Cobalto em roxo.

Tabela 6-2: Dados cristalográficos e estatísticos para o refinamento das estruturas de Co-MOF-74 após o tratamento Térmico/Mecânico por técnicas de difração de monocristais.

Amostra	Co-MOF-74	Ar@Co-MOF-74	CH ₄ @Co-MOF-74
Composição	[Co-MOF-74] • (3,6 H ₂ O)	[Co-MOF-74] • (4,8H ₂ O)	[Co-MOF-74] • (4,5H ₂ O)
Fórmula	C ₄ H _{8,2} Co ₁ O _{6,6}	C ₄ H _{10,6} Co ₁ O _{7,8}	C ₄ H ₁₀ Co ₁ O _{7,8}
M. mol./g mol⁻¹	220,84	238,42	228,04
Sist. Crist.	trigonal	trigonal	trigonal
Grupo Espacial	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
a / Å	26,0313(12)	26,1162(9)	26,06959(9)
b / Å	26,0313(12)	26,1162(9)	26,06959(9)
c / Å	6,7007(3)	6,74433(2)	6,7257(2)
β / °	90	90	90
γ / °	120	120	120
v / Å	3932,3(4)	3983,1(3)	3958,5(3)
Z	18	18	18
λ / Å	1,54184	1,54184	0,71073
T / K	120,05(10)	293(4)	293(3)
ρ / g cm⁻³	1,679	1,789	1,722
μ / mm⁻¹	15,459	15,426	1,950
T_{min}; T_{max}	0,178; 0,386	0,293; 0,567	0,798; 0,907
F(000)	1870,0	2160,0	2088,0
Dimensões/mm³	0,136 × 0,105 × 0,056	0,13 × 0,064 × 0,048	0,19x0,079x0,059
2θ max. / °	6,794 a 133,51	6,77 a 132,842	5,414 a 58,956
Ref. Coletadas	3451	4212	10122
Ref. Independ.	1526	1536	2221
Ref. Obs	1526	1536	2221
Parâmetros	110	108	126
Completeza	0,992	0,993	0,906
R_{int}	0,0397	0,0336	0,0718
R1 (1>2σ(I))	0,0439	0,0423	0,0489
wR (1>2σ(I))	0,1148	0,1112	0,1292
S	1,068	1,083	1,079
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }; wR = \left[\frac{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2}{\sum w F_o ^2} \right]^{1/2};$ $S = \left[\frac{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2}{(n_o - n_p)} \right]^{1/2}$ onde $w = \frac{1}{\sigma^2}$, n_o= número de observáveis e n_p= número de parâmetros refinados.			

Nas Figura 6-4, Figura 6-5 e Figura 6-6 são apresentadas as estruturas da Co-MOF-74 antes e após o processo Térmico/Mecânico para retirada/mudança de solvente,

respectivamente, junto com os mapas de diferença de densidade eletrônica observados e calculados. Comparando os mapas de densidade eletrônica das amostras de Co-MOF-74 antes e depois do tratamento Térmico/Mecânico para retirada/mudança de solvente e inclusão de gases, observamos que após o processo existe uma maior densidade eletrônica dentro do poro quando comparada às amostras antes do processo. Isso sugere que pode ter havido a entrada de gases (mais densos que água) nos poros da MOF. Apesar da densidade eletrônica residual dentro do poro ser significativa ($0,5 \text{ e\AA}^{-3}$), ela se encontra altamente desordenada não sendo possível a identificação precisa da posição das moléculas no centro do poro. Pelas Figura 6-4b, Figura 6-5b e Figura 6-6b observa-se que essa densidade se estende ao longo do poro da Co-MOF-74. Para o refinamento da estrutura, cujos dados de ajuste estão mostrados na Tabela 6-2, foi utilizado uma máscara para a densidade desordenada observada no centro do poro e foram modeladas apenas moléculas de H_2O dentro da estrutura (Figura 6-2).

A partir dos dados de refinamentos apresentados na Tabela 6-2, observamos que os monocristais de Co-MOF-74 submetidos ao processo de ativação dos poros e inclusão gases, apresentaram um aumento da célula unitária que poderia ser associada ao aumento das moléculas de gases dentro do poro.

Todas as estruturas refinadas apresentam uma desordem das moléculas que preenchem o poro. Tanto para a Ar@Co-MOF-74 (Figura 6-2) quanto para $\text{CH}_4\text{@Co-MOF-74}$ (Figura 6-3) observou-se um aumento do número de moléculas de água desordenados sem uma constatação direta da existência de argônio ou metano dentro do poro. Porém, essa desordem observada para a água pode indicar a presença desses gases dentro do poro, em pequenas quantidades e/ou também desordenado.

Considerando que as medidas realizadas não foram *in situ* e que o argônio apresenta uma interação fraca com os sítios metálicos ativos²⁰, assim como foi relatada para o metano²⁰, é possível que no momento em que os cristais de Co-MOF-74 foram expostos a um ambiente, as moléculas de água presentes na atmosfera foram absorvidas pelo cristal reocupando os poros sem a total eliminação do argônio e metano, respectivamente, o que explicaria o aumento da densidade eletrônica dentro dos poros após o processo de inclusão dos gases.

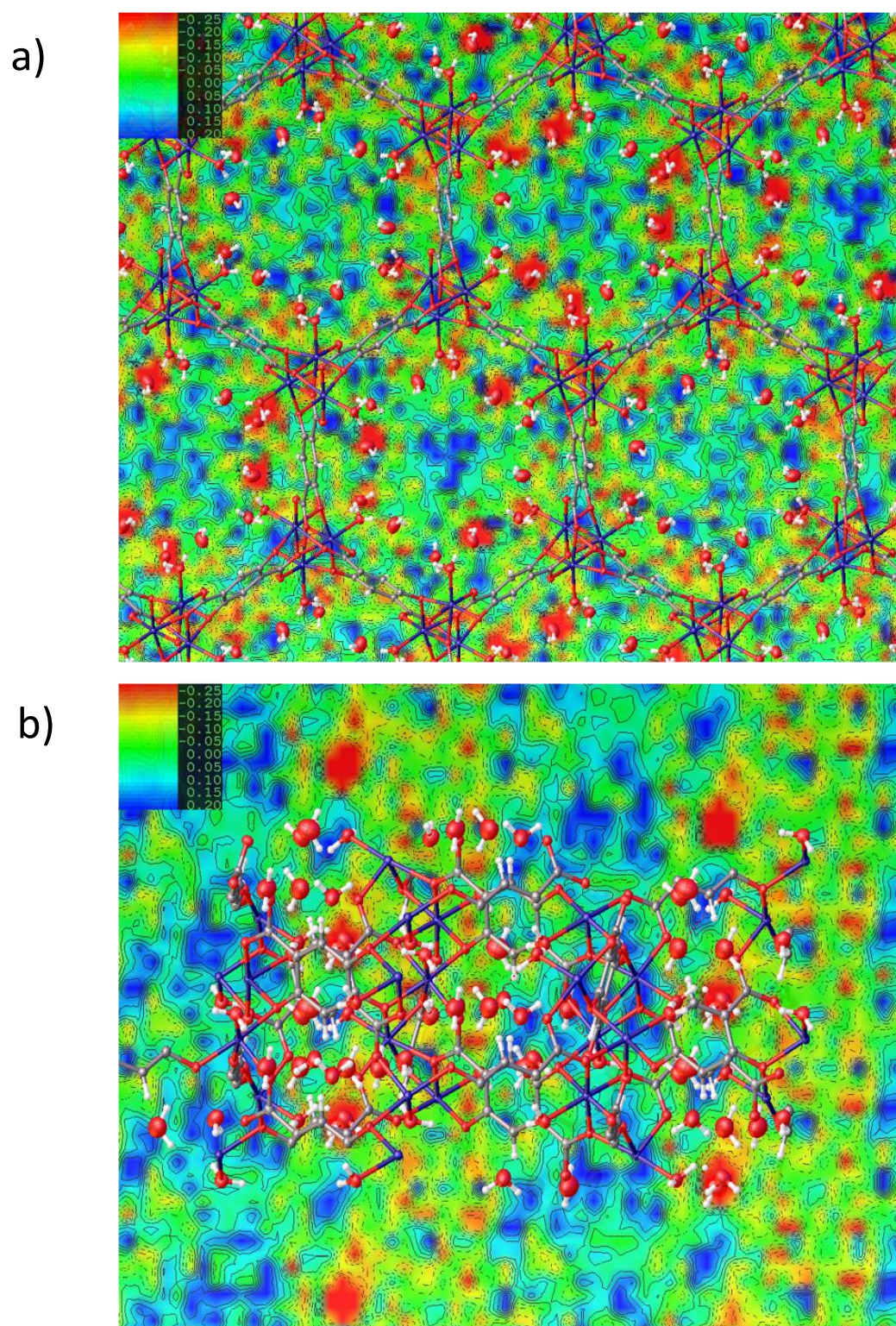


Figura 6-4: Mapa da diferença da densidade eletrônica entre os dados observados e calculados da Co-MOF-74. (a) Observados ao longo do eixo c, (b) observado ao longo do eixo b.

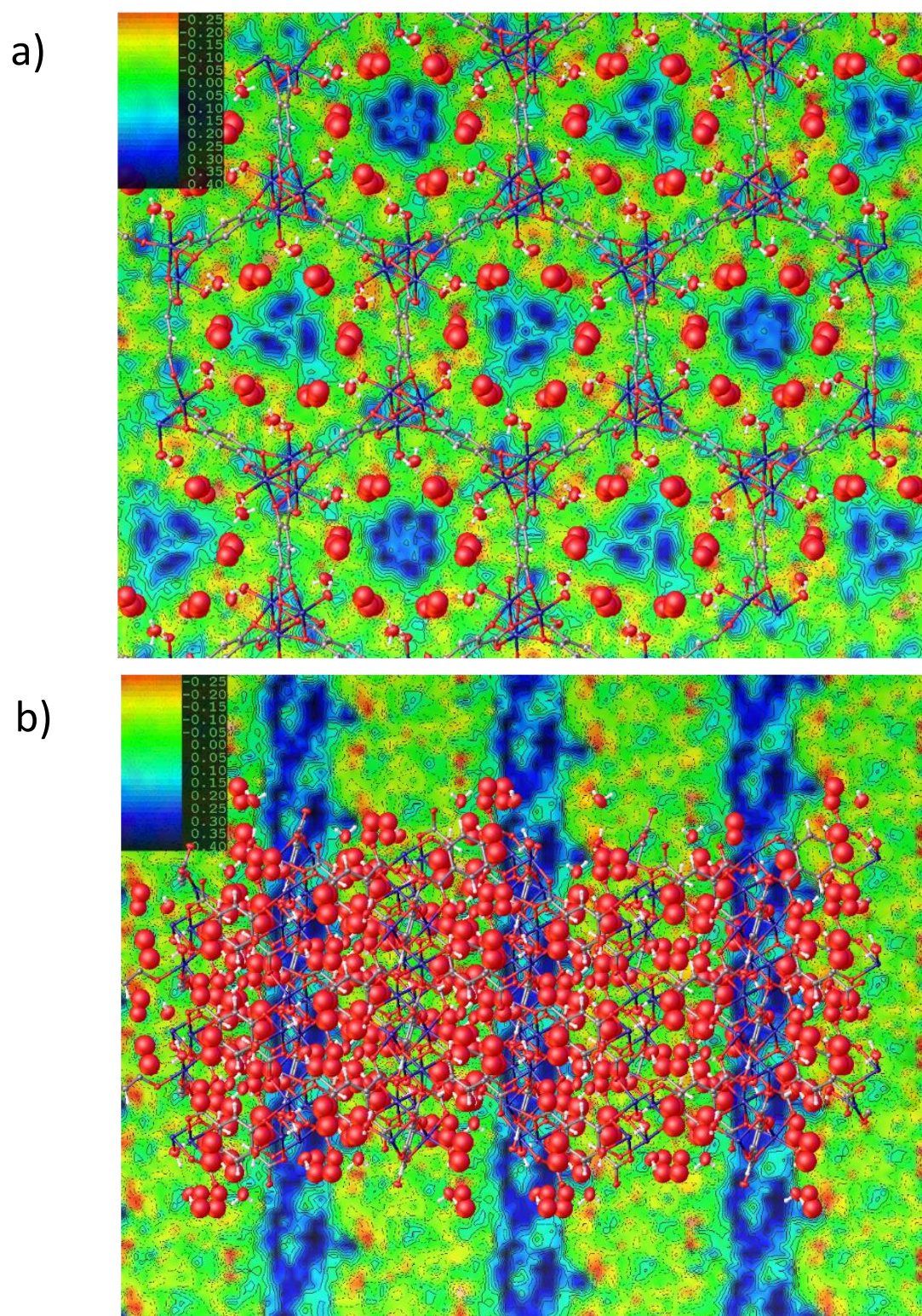


Figura 6-5: Mapa da diferença da densidade eletrônica entre os dados observado e calculados para a Ar@Co-MOF-74. (a) Observados ao longo do eixo c, (b) observado ao longo do eixo b.

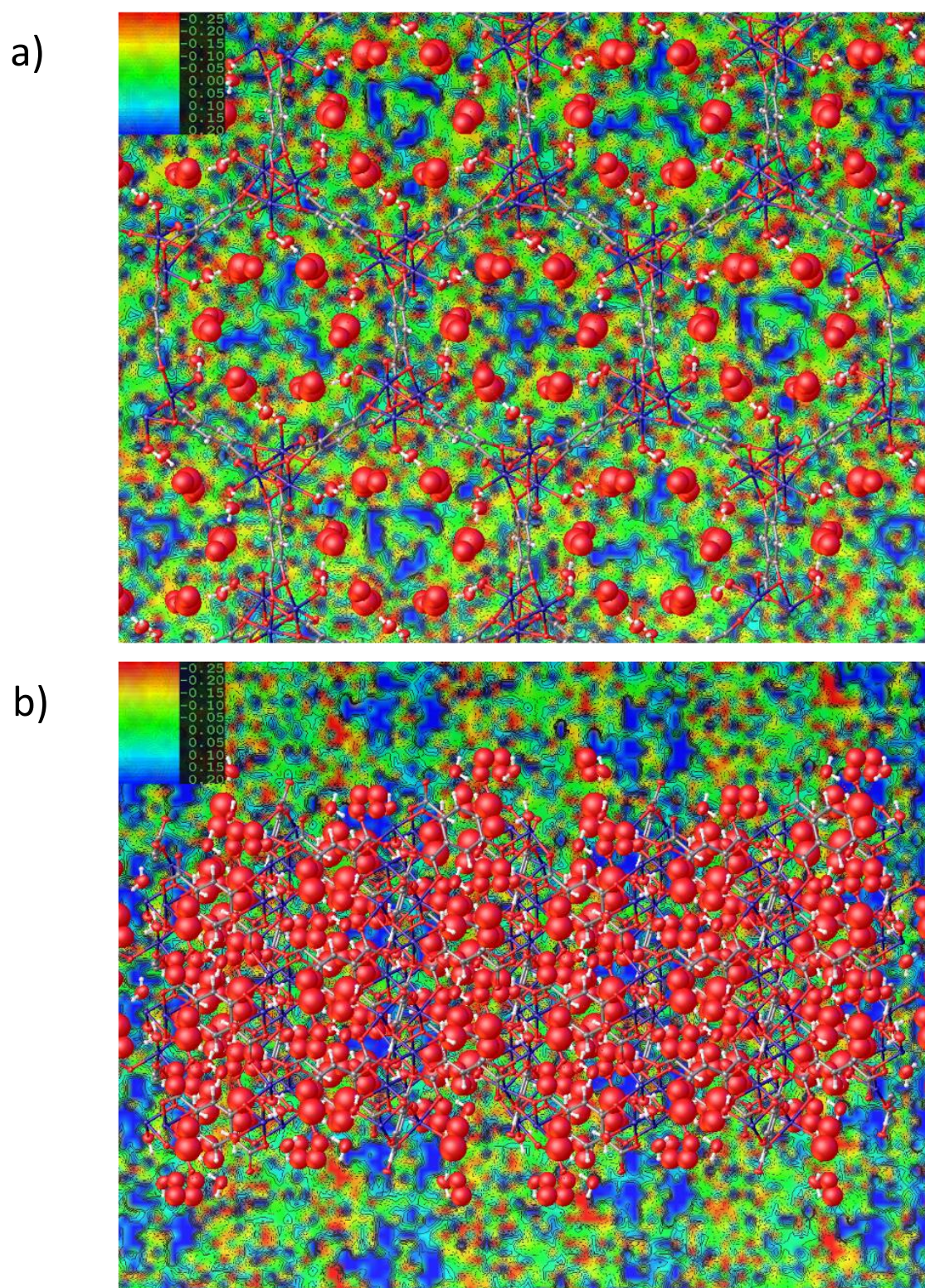


Figura 6-6: Mapa da diferença da densidade eletrônica entre os dados observado e calculados para a $\text{CH}_4@\text{Co-MOF-74}$. (a) Observados ao longo do eixo c , (b) observado ao longo do eixo b .

Na Tabela 6-3, são apresentados os dados cristalográficos e estatísticos para o refinamento das estruturas de Zn-MOF-74 após o tratamento Térmico/Mecânico por técnicas de difração de monocristais.

Tabela 6-3: Dados cristalográficos e estatísticos para o refinamento das estruturas de Zn-MOF-74 após o tratamento Térmico/Mecânico por técnicas de difração de monocristais.

Amostra	Zn-MOF-74	Ar@Zn-MOF-74	N ₂ @Zn-MOF-74
Composição	[Zn-MOF-74]• (1DMF + 0,53H ₂ O)	[Zn-MOF-74]• (1DMF + 1H ₂ O)	[Zn-MOF-74] • (3,816 H ₂ O)
Fórmula	C7 H9,06 Zn1 O4,53	C7 H10 Zn1 O5	C4 H8,63 Zn1 O6,82
M. mol./g mol⁻¹	238,76	223,46	231,08
Sist. Crist.	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Grupo Espacial	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
a / Å	26,0102(9)	26,0295(8)	26,1880(10)
b / Å	26,0102(9)	26,0295(8)	26,1880(10)
c / Å	6,8643(2)	6,857(2)	6,6055(3)
β / °	90	90	90
γ / °	120	120	120
v / Å	4021,7(3)	3922,9(3)	3923,2(3)
Z	18	18	18
λ / Å	0,71073	0,71073	1,54184
T / K	293(2)	150(1)	150
ρ / g cm⁻³	1,774	1,705	1,761
μ / mm⁻¹	2,731	2,800	4,003
T_{min}; T_{max}	0,684; 0,831	0,675; 0,754	0,788; 0,0842
F(000)	2174,0	2004,0	2108,0
Dimensões/mm₃	0,252x0,119x0,068	0,237x0,089x0,067	0,083x0,071x0,06
2θ max. / °	5,426 a 65,686	5,422 a 58,988	6,75 a 132,694
Ref. Coletadas	43342	14025	4586
Ref. Independ.	3251	2254	1485
Ref. Obs	3251	2254	1485
Parâmetros	124	115	135
Completeza	0,977	0,929	0,970
R_{int}	0,1215	0,0456	0,044
R1 (1>2σ(I))	0,0499	0,0427	0,0509
wR (1>2σ(I))	0,1396	0,1141	0,1345
S	1,046	1,115	1,096
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }; wR = \left[\frac{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2}{\sum w F_o ^2} \right]^{1/2};$ $S = \left[\frac{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2}{(n_o - n_p)} \right]^{1/2} \text{ onde } w = \frac{1}{\sigma}, n_o = \text{número de observáveis e } n_p = \text{número de parâmetros refinados.}$			

Comparando os dados da Tabela 6-3, observamos que o processo pelo o qual a Zn-MOF-74 foi submetida, resultou na variação das moléculas que ocupavam o poro. No caso da Ar@Zn-MOF-74 (Figura 6-7) observamos que o processo a qual os cristais Zn-MOF-74 foram submetidos, não foram suficientes para remover a molécula de DMF que coordena com o sítio metálico. Porém, o processo de esvaziamento do poro causou uma desordem nas moléculas ao ponto dos átomos de nitrogênio que compõem o solvente, serem encontrados em duas posições distintas, sendo refinadas com a soma da ocupação igual a 1. Consequentemente, os carbonos que compõem o grupo metila não foram refinados. Para o caso da N₂@Zn-MOF-74 (Figura 6-8), todo o solvente que coordena com os sítios metálicos foi removido. Essa situação provavelmente está relacionada às condições do processo de ativação dos sítios, uma vez que durante o processo o sistema atingiu uma condição de vácuo favorável para a remoção dos solventes do poro. Em todos os casos, não foi observado diretamente a presença dos gases N₂ ou Ar e assim como descrito para as Co-MOF-74, acreditamos que uma melhor observação seria possível caso a medida houvesse acontecido *in situ*.

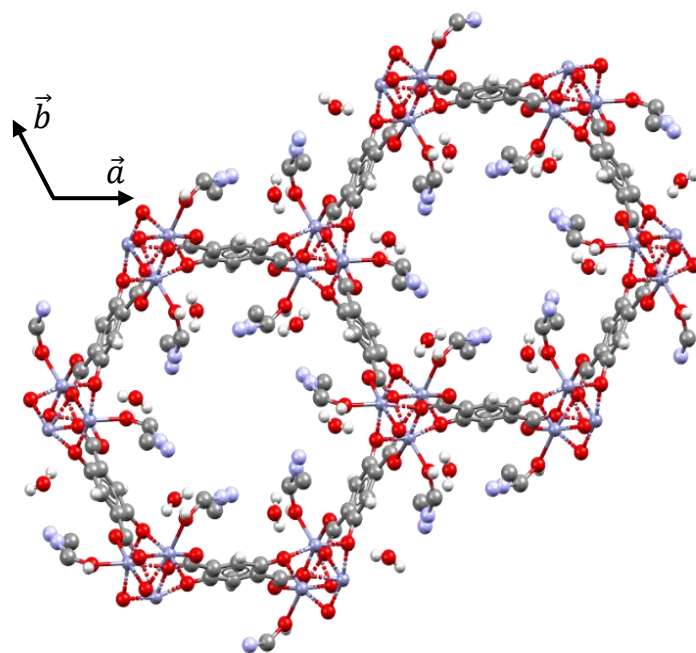


Figura 6-7: Representação da estrutura da Ar@Zn-MOF-74. Oxigênios em vermelho, carbono em cinza, Zinco em roxo.

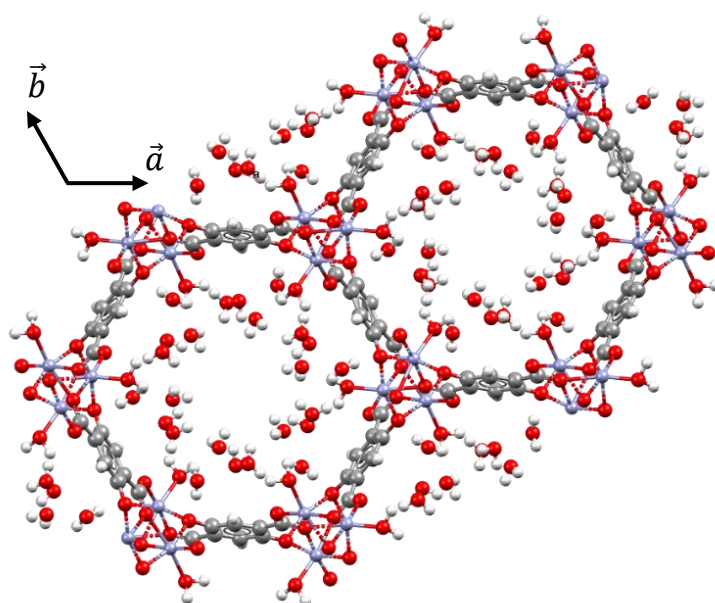


Figura 6-8: Representação da estrutura da N2@Zn-MOF-74. Oxigênios em vermelho, carbono em cinza, Zinco em roxo.

6.2.2. Espectroscopia Raman

As Figura 6-9 e Figura 6-10 mostram a caracterização Raman, das amostras Ar@Co-MOF-74 e Ar@Zn-MOF-74 sua comparação com duas respectivas amostras de referência Co e Zn-MOF-74.

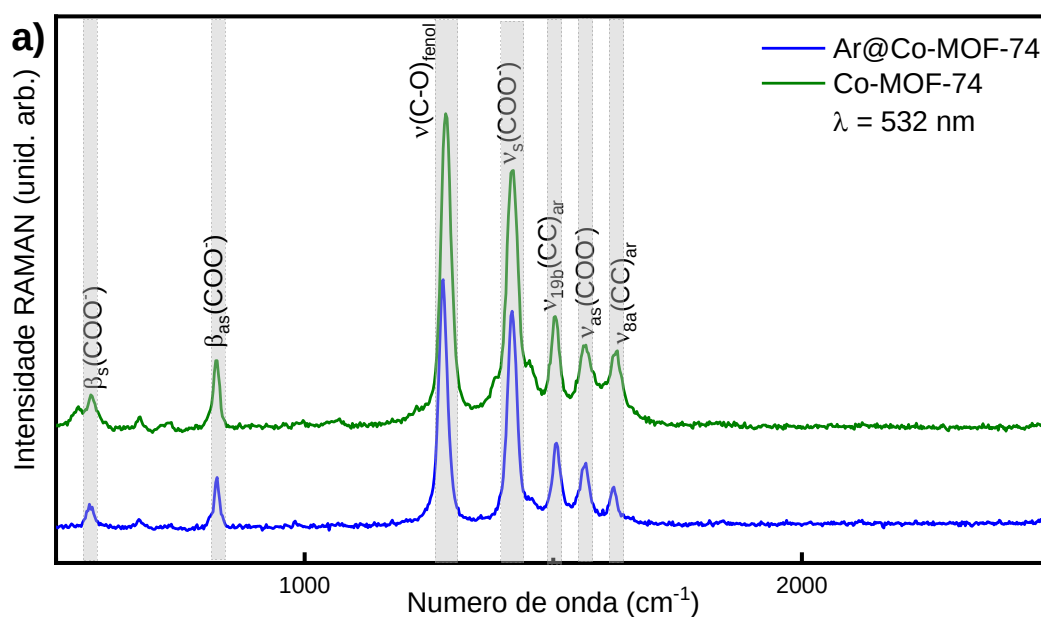


Figura 6-9: Espectros Raman do Co-MOF-74 (verde) e o cristal depois de submetido a limpeza do poro e inclusão de Argônio (azul).

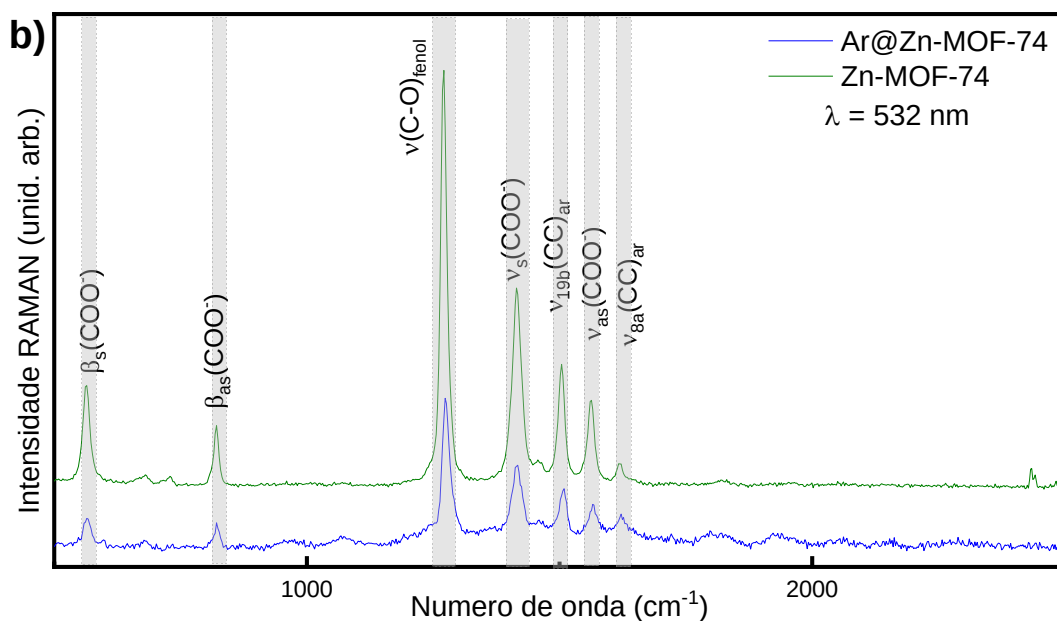


Figura 6-10: Espectros Raman do Zn-MOF-74, o cristal depois de submetido a limpeza do poro e inclusão de Argônio (azul) e o cristal antes de submetido ao processo de limpeza do poro (vermelho)..

Como descrito em Strauss et al.⁸⁹, o argônio apresenta uma fraca interação com os sítios metálicos, porém, quando comparado à poros preenchidos por moléculas com maior interação no poro tais como DMF ou H₂O, é observado uma mudança da frequência dos modos. Importante destacar que em seu experimento, Strauss submeteu monocristais de Co-MOF-74 às condições de tratamento e em seguida, expôs os monocristais a uma atmosfera de diferentes gases *in situ*. Em nossos experimentos os cristais foram analisados *ex-situ*. *i.e*, as amostras foram retiradas do ambiente de pressão e temperatura controladas antes de serem usadas nos experimentos. Mesmo assim, foi observado uma mudança das frequências dos modos de vibrações dos grupos fenol e carboxilato, assim como nos modos de vibrações do anel aromático (Tabela 6-4), sugerindo que a inclusão de argônio aconteceu durante o processo.

Porém, Chmelik et al.⁵⁴ apresenta dados que demonstram que após a limpeza, os monocristais absorvem água da atmosfera. É possível que o deslocamento observado, seja devido ao processo de esvaziamento dos poros seguidos pela ocupação com grau de desordem por H₂O presente na atmosfera, uma vez que o argônio apresenta fraca interação com os átomos da superfície do poro⁸⁹ não impedindo a absorção de água quando o monocristal entra em contato com atmosfera fora do tubo de quartzo. Porém, como discutido

anteriormente, existe a possibilidade da existência de argônio desorganizado dentro do poro que contribui para o deslocamento dos modos de vibração.

Matzger et al.⁸⁴ realizou um estudo sobre a dinâmica envolvida na troca de solventes dentro dos poros de Me-MOF-74 (Zn, Co e Mg). Nesse estudo, ficou evidenciado a sensibilidade dos modos de estiramento do grupo fenol em 1282-1277 cm^{-1} e de modos de deformação assimétricos do grupo carboxílico em $\sim 822\text{-}825\text{ cm}^{-1}$ sensíveis a presença do solvente DMF dentro do poro. No trabalho publicado, o deslocamento dos picos associados aos modos $\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$ quando a troca do solvente acontece de DMF para EtOH e MeOH é de aproximadamente de $\sim 18\text{cm}^{-1}$. De forma comparativa, a difração de monocristal das amostras de Zn-MOF-74 e Ar@Zn-MOF-74 (Tabela 6-4) mostraram que o processo de esvaziamento do poro não foi bem sucedido, e assim, não observamos uma mudança significativa nos modos $\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$ pois em ambos os cristais estão ocupados por DMF. Porém, apesar de não tão significativa como as observadas pelo Matzger et al.⁸⁴, observamos um deslocamento do modo $\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$ para amostras de Co-MOF-74 após o processo ativação dos sítios metálicos e inclusão de gases de $\sim 5\text{ cm}^{-1}$. Como apontado por Gonzales *et al.*²⁰, os átomos de Ar, além de se coordenar fracamente com o sítio metálicos ativo de Co^{2+} , foram encontrados ligados à sítios secundários de ligação que seriam o oxigênio do grupo fenol e ainda ao oxigênio do grupo carboxílico não associado à ligação de ponte entre dois íons metálicos próximos. Com isso, é possível que apesar da forte interação entre as moléculas de água e os sítios ativos da Co-MOF-74, alguns átomos de Ar tenham permanecido nos poros, ligados fracamente aos sítios insaturados e aos oxigênios dos grupos fenol e carboxílico. A presença de átomos de Ar também é sugerida devido ao aumento da densidade eletrônica dentro dos poros depois do processo de esvaziamento dos poros e inclusão dos casos quando comparada às amostras que não foram submetidas ao procedimento.

Tabela 6-4: Atribuições das bandas vibracionais de espectro Raman das amostras Co e Zn-MOF-74, puro e o submetido a uma atmosfera de argônio.

Bandas (cm ⁻¹)						Atribuições
Zn	Ar@Zn	≠	Co	Ar@Co	≠	
1619,14	1622,24	-3,1	1625,19	1621,32	3,87	$\nu_{8a}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1562,29	1566,55	-4,26	1563,99	1564,32	-0,33	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1504,06	1508,71	-4,64	1504,16	1505,71	-1,55	$\nu_{19b}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1415,55	1414,57	0,98	1417,78	1417,08	0,7	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1271,37	1274,75	-3,38	1283,99	1277,79	6,2	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$
820,84	822,04	-1,2	822,66	823,21	-0,55	$\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
563,43	563,96	-0,53	571,29	568,67	2,62	$\beta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$

6.3. Conclusão

Durante as tentativas de inclusão de gases nas amostras monocristalinas de Me-MOF-74 (Co e Zn), não foram identificadas evidências diretas da presença das moléculas de gases nos poros. No entanto, a análise dos dados obtidos por difração de raios X por monocristais revelaram uma maior desordem das moléculas de água que ocupam os poros depois da tentativa de inclusão de gases. Como as medidas não foram realizadas *in situ* existem algumas hipóteses relacionadas a este modelo. É possível que as moléculas de água presentes na atmosfera tenham sido absorvidas assim que os cristais de Co-MOF-74 e Zn-MOF-74 foram colocados fora de ambiente controlado. Esta hipótese está de acordo com resultados ⁵⁴ que sugerem que os sítios ativos da Me-MOF-74 apresentam grande afinidade por água. Outra hipótese é a presença de moléculas de gases residuais desordenadas na cavidade, conforme sugerido pela densidade eletrônica residual dentro dos poros. Estas moléculas ocupariam posições que impactam na estrutura de todas os átomos dentro do poro, inclusive das moléculas de H₂O na coordenação dos metais. Apesar do processo de inclusão de gases dentro dos poros da MOF não terem sido eficientes, dentro das condições experimentais descritas, e então não ter resultado em quimissorção das moléculas de gases, observamos que é possível o esvaziamento e preenchimento dos poros das Me-MOF-74, com manutenção da estrutura tridimensional das mesmas.

7. Síntese dos nanocompósitos Pt/Zn-MOF-74

7.1. Métodos Experimentais

7.1.1. Decoração de PtNPs na superfície da Zn-MOF-74

A incorporação de nanopartículas metálicas, como Pt, nos poros do MOF-74 pode oferecer uma série de benefícios, incluindo maior eficiência catalítica e seletividade em reações específicas. A escolha do NaBH_4 como agente redutor para a síntese desses compósitos é crucial devido à sua eficácia na formação controlada de nanopartículas metálicas uniformes, enquanto as PtNPs são conhecidas por suas propriedades catalíticas excepcionais.

Nesse processo preparou-se uma solução do agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4) a 0,1 M, que foi deixada em banho de gelo até o seu uso. O acetilacetato de platina $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0,018 g; 0,047 mmol/L) foi solubilizado em 4 mL de acetona. Então adicionou-se 0,03 g da Zn-MOF-74, sintetizado anteriormente (Seção 5.1.1) em um béquer e adicionou-se a solução de $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Essa mistura foi colocada sob agitação intensa e então adicionou-se 938 μL de solução de NaBH_4 0,1 M. Essa mistura foi deixada sob agitação durante 30 minutos. O produto obtido foi lavado com água e acetona e filtrado à vácuo. Obteve-se 12 mg desse compósito.

7.1.2. Difração de Policristais

As análises por técnicas de difração dos materiais policristalinos foram feitas com o difratômetro Empyrean Panalytical. Utilizou-se radiação $\text{Cu-K}\alpha_1$ $\text{K}\alpha_2$ (1,54059 e 1,54431 Å) e um porta amostras de silício. Foram realizadas varreduras entre os ângulos $5^\circ < 2\theta < 140^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração por passo igual a 300 segundos.

7.1.3. Espectroscopia Raman

As medidas Raman nos monocristais investigados foram realizadas no Laboratório multiusuário LCPnano no departamento de física. O equipamento utilizado foi um com Espectrômetro Raman modelo Witec Alpha300 com detector do tipo EMCCD. O ensaio Raman aconteceu em 0,5mW e com o laser de comprimento de onda de 532nm.

7.1.4. Microscopia eletrônica

As imagens por Microscopia eletrônica de Transmissão foram obtidas pelo microscópio Tecnai G2 – FEI SuperTwin 200kV.

7.2. Resultados e Discussão

7.2.1. Caracterização de Pt/Zn-MOF-74 por DRX

Na Figura 7-1, são apresentados de forma comparativa os difratogramas de difração de raios X de policristais de amostras de Zn-MOF-74 e do compósito Pt/Zn-MOF-74 obtido após tentativa da inclusão de íons/nanopartículas de platina reduzidos por NaBH_4 .

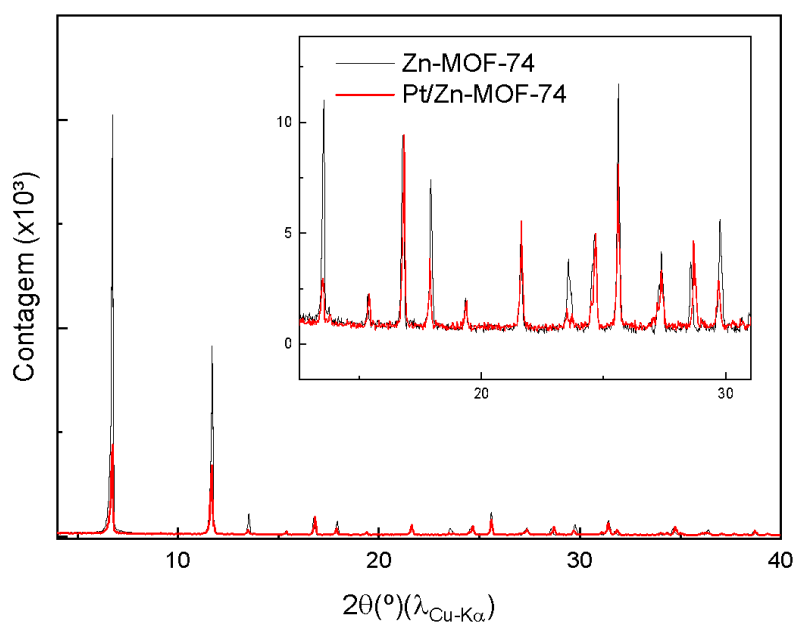


Figura 7-1: Difratogramas das amostras Zn e Pt@Zn-MOF-74, no quadro estão apresentados uma aproximação dos picos menos intensos.

Os dados de difração não revelam picos de uma segunda fase referente à platina, possivelmente devido ao tamanho das nanopartículas. Não foi observado uma diferença significativa nos padrões observados. Entre 2θ de 12° a 31° observamos pequenos deslocamentos dos picos, essa relação pode ser associada troca de componentes dentro do poro, porém não é possível associá-los a entrada do Platina no poro. Observamos uma

diminuição da intensidade das reflexões em $2\theta=6,74^\circ$ e $2\theta=11,56^\circ$ para Pt@Zn-MOF-74 quando comparada a Zn-MOF-74, essa diminuição foi observada na literatura para MOF-74 decoradas com Platina ^{126,127}.

7.2.2. Caracterização de Pt@Zn-MOF-74 por Raman

Na Figura 7-2, são apresentados os espectros Raman da Zn-MOF-74 e a Pt/Zn-MOF-74 e em seguida na Tabela 7-1 as bandas e atribuições dos espectros Raman obtidos pelo experimento.

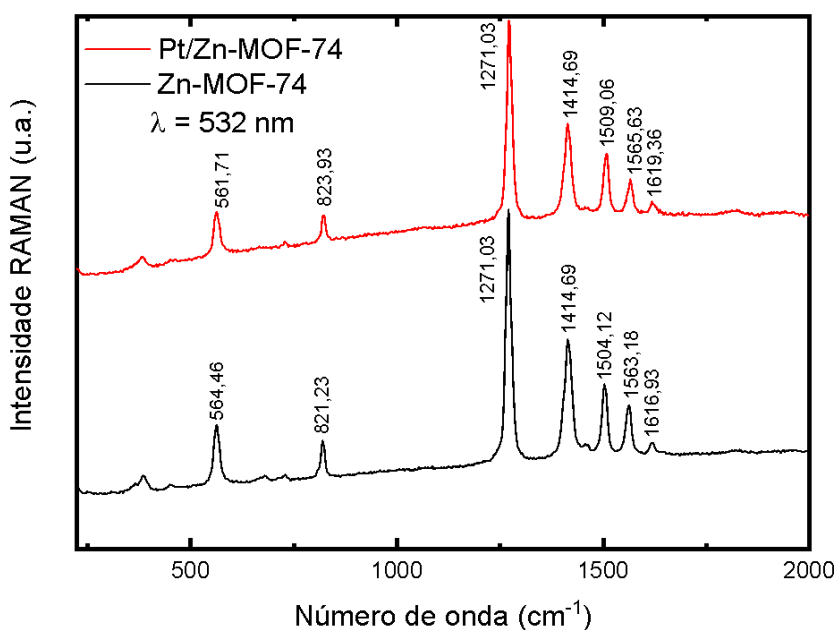


Figura 7-2: Espectros Raman do Zn-MOF-74 (Preto) e Pt@Zn-MOF-74(vermelho).

Tabela 7-1: Atribuições das bandas vibracionais de espectro Raman das amostras Zn-MOF-74 e Pt@Zn-MOF-74.

Bandas (cm ⁻¹)		≠	Atribuições
Zn	Zn@Pt		
1616,93	1619,36	-2,43	$\nu_{8a}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1563,18	1565,63	-2,45	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1504,12	1509,06	-4,94	$\nu_{19b}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1414,69	1414,69	0	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1271,03	1271,03	0	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$
821,23	823,93	-2,7	$\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
564,49	561,71	2,78	$\beta_s(\text{COO}^-)$

Observamos que o comportamento da Zn-MOF-74 se assemelha a amostra Pt/Zn-MOF-74, indicando que o processo de inclusão/decoração de Platina na Zn-MOF-74 não afetou significativamente a interação ligante e sítio metálico. Considerando as discussões anteriormente (seção 6.2.2) abordadas, por mais que não fosse esperado indicação direta da presença de PtNPs dentro dos poros da Zn-MOF-74, a presença das PtNPs interagindo com os sítios metálicos poderiam influenciar em algum descolamento dos modos de vibração relacionado à ligação Zn-O.

7.2.3. Caracterização de Pt/Zn-MOF-74 por espectroscopia de Transmissão

Na Figura 7-3 é apresentado a imagem em campo claro e a baixo ângulo da amostra Pt/Zn-MOF-74. Apesar de ser possível observar o contraste na amostra, não é visível observar nessa figura a presença de nanopartículas de platina. Com isso, foi feita uma imagem em campo escuro da mesma amostra para a localização da platina na amostra Figura 7-4e foram evidenciados pontos claros, associados à presença de nanopartículas de PtNPs distribuídas por toda a amostra.

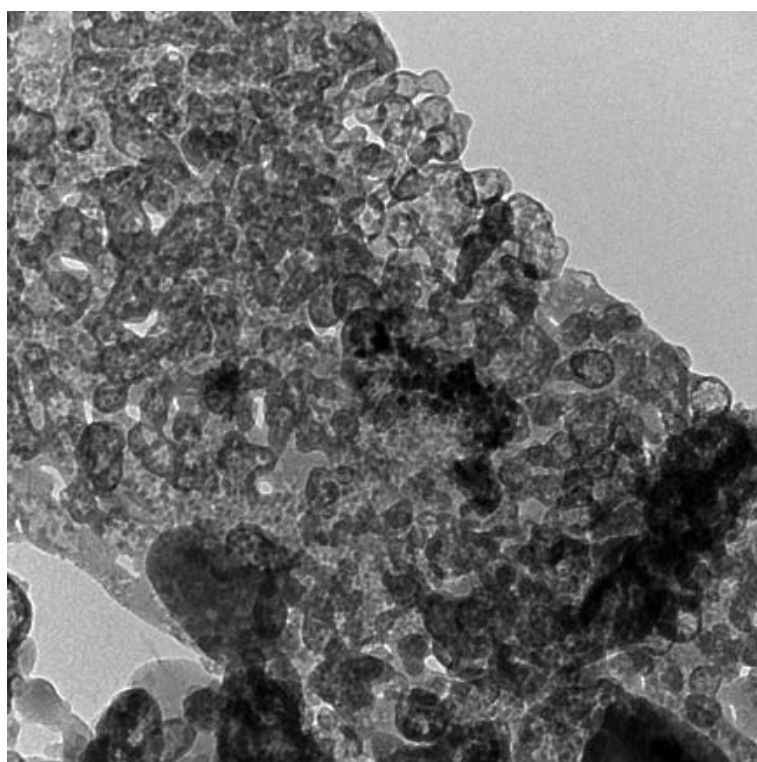


Figura 7-3: Imagem da microscopia eletrônica de transmissão da Pt/Zn-MOF-74 em campo claro.

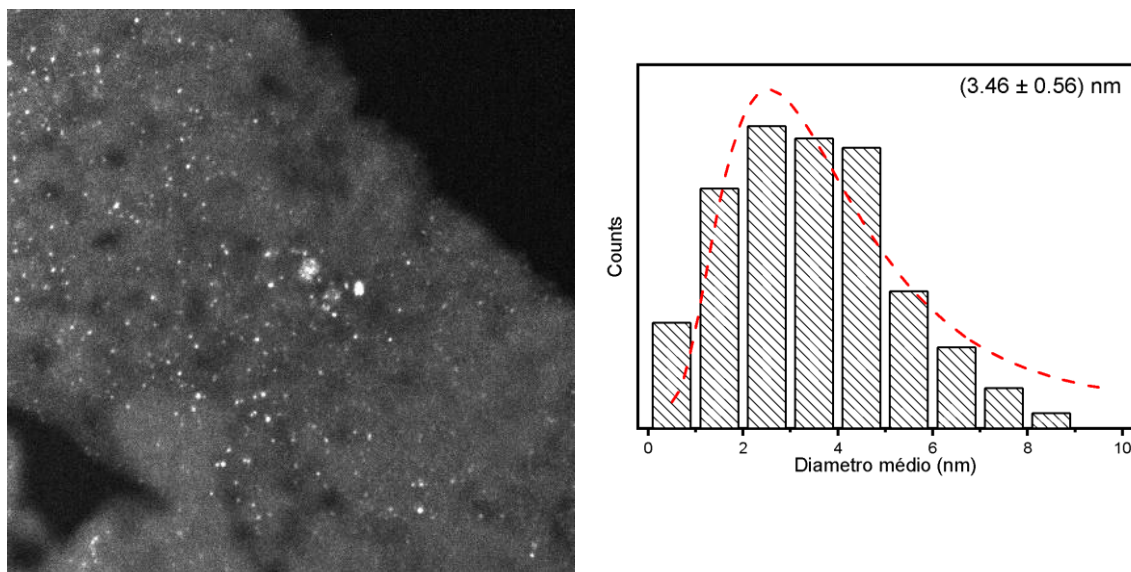


Figura 7-4: Imagem da microscopia eletrônica de transmissão da Pt@Zn-MOF-74 de campo escuro em alto ângulo (esquerda). Os pontos mais intensos representam as nanopartículas de Pt distribuídas pela amostra. Histograma do diâmetro das partículas encontradas (direita).

O tratamento das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro mostradas em Figura 7-4, permitiu observar as nanopartículas de Platina de diferentes tamanhos distribuídas pela amostra de Zn-MOF-74. Por meio delas, foram obtidas as curvas de distribuição do diâmetro das nanopartículas de platina, considerando partículas esféricas, e com base nestas foi calculado o diâmetro médio das nanopartículas, utilizando uma função lognormal, $(3,46 \pm 0,56) \text{ nm}$. O resultado sugere que a Zn-MOF-74 foi decorada por platina, uma vez que o poro da MOF-74 tem em média $1,2 \text{ nm}$ ^{13,44} e a inclusão de nanopartículas de platina dentro do poro parece menos provável.

7.3. Conclusão

Os dados obtidos pela análise por técnicas de difração de Raios X, reforçam a estabilidade da Zn-MOF-74 no processo de inclusão/decoração de nanopartículas de Pt produzidas em fase líquida com ajuda do agente redutor borohidreto de sódio. Não foram observadas no difratograma fases relacionadas nanopartículas metálicas, o que pode ser devido à baixa cristalinidade das nanopartículas de Pt presentes nas amostras. Porém, como observado no MET em campo escuro, um grande número das nanopartículas de Pt observadas possuem dimensão maior que 2 nm o que torna improvável que as mesmas se encontrem dentro dos poros da Zn-MOF-74, que possui dimensão de apenas $1,2 \text{ nm}$. Os dados Raman

obtidos, indicam pequenos deslocamentos nos modos de vibração o que sugere uma pequena interação da estrutura Zn-MOF-74 com a Platina, sendo provável que essa interação esteja acontecendo apenas na superfície do cristal de Zn-MOF-74. Assim, apesar de não podermos avaliar a posição de nanopartículas menores, o mais provável é que as nanopartículas de Pt estejam decorando externamente a estrutura formando compósitos do tipo PtNP/Zn-MOF-74.

8. Nanocompósitos de MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Pt, Au e Ag) por impregnação química via fotorredução

Sistemas compostos por nanopartículas metálicas (NPs) de Pt, Au e Ag suportadas em MOFs, conhecidas como NPs/MOF, tem atraído grande atenção da comunidade científica já que eles combinam as propriedades catalíticas únicas das nanopartículas metálicas com a seletividade física e química dos poros abertos das estruturas^{90,91}. As pesquisas nesse tema são focadas no controle do tamanho, composição, dispersão, distribuição espacial e confinamento das nanopartículas em meio a matrizes MOFs^{11,92}. Inúmeros sistemas NPs/MOF estão sendo usados em ensaios catalíticos, sendo os mais comuns o sistema core-shell^{10,11,71,93–95}, nanopartículas encapsuladas^{10,96} e sistemas com nanopartículas suportadas em MOFs^{71,95}. Em muitos casos, os metais que compõem a unidades de construção secundária (SBU) da estrutura das MOFs se comportam como centros de seletividades: os poros das MOFs selecionam as propriedades geométricas das moléculas hospedeiras dentro da cavidade e as nanopartículas metálicas que compõem o sistema e contribuem com propriedades eletrônicas e catalíticas adicionais ao compósito^{10,95}.

Compósitos de estruturas core@shell NPs@MOF e NPs suportadas em MOFs (NPs/MOF)^{71,92} têm sido produzidas para investigar como a interação entre as MOFs e as nanoestruturas plasmônicas podem contribuir para o aumento de propriedades quando comparadas a cada componente separadamente⁹⁶. Na maioria dos casos reportados, cátions metálicos são reduzidos por redutores *in situ* na presença dos cristais de MOF, resultando em nanopartículas metálicas impregnadas na superfície das MOFs. Em muitos casos, estabilizantes são necessários para o controle do tamanho e forma das nanopartículas depositadas. McGilvray *et al.*⁹⁷, reportou a síntese de nanopartículas de Au usando o processo de fotoredução, que resultou em nanopartículas suspensas em uma solução sem a necessidade de um estabilizador. Nesse trabalho, também apresenta a relação entre a intensidade e tempo de exposição da luz UV e o tamanho das nanopartículas produzidas. Nos anos seguintes, Narain *et al.*⁹⁸, demonstrou que o mesmo processo se mostrou eficiente em

decorar nanotubos de carbono funcionalizados com nanopartículas metálicas, garantindo uma boa cobertura e agregação das nanopartículas na superfície em nanotubos de carbono.

8.1. Métodos Experimentais

8.1.1. Síntese

As sínteses das MeNPs/Zn-MOF-74 (Me= Pt, Au e Ag) foram realizadas na presença de Zn-MOF-74 previamente preparadas (Seção 5.1.1) e por Fotoiniciador Irgacure™ 2959³ (I-2959) em diferentes concentrações de precursores metálicos, distinguidas como UVI para ambientes com baixa concentração e UVII para concentrações mais altas. Quando a solução é excitada da luz UVA (350nm), o I-2959 produz radicais cetil via α -clivagem Norrish tipo I. Esses radicais cetil atuam como agentes redutores e são capazes de reduzir os cátions metálicos de Pt^{2+} , Au^{3+} e Ag^{1+} levando à formação de nanopartículas⁹⁷ sobre a superfície das Zn-MOF-74. O I-2959 é ativado na presença de luz UV e por isso, todas as soluções com esse reagente foram preparadas em ambientes com pouca luz.

De forma geral, o processo de decoração acontece preparando paralelamente uma solução aquosa de I-2959, em um ambiente com pouca luz, e uma solução aquosa com o precursor metálicos (HAuCl_4 , AgNO_3 ou $\text{Pt}(\text{acac})_2$). Nesta é adicionada a Zn-MOF-74 e em seguida, a mistura heterogênea é colocada em um reator UV e exposta a uma luz ultravioleta de 350 nm. Assim que a solução de I-2959 é adicionada na solução, a reação de redução é iniciada. Na Figura 8-1 está apresentada uma imagem do processo de impregnação de forma simplificada, enquanto em seguida, esses processos estão descritos de forma discriminada.

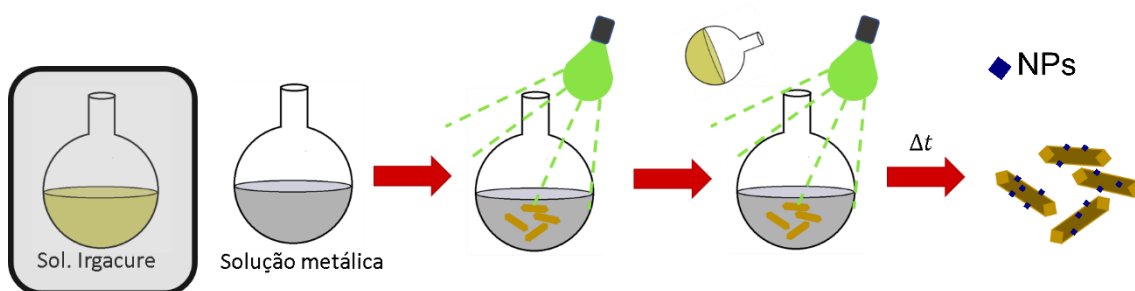


Figura 8-1: Esquema geral do processo de impregnação química via fotoredução.

³ 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone

Pt/Zn-MOF-74 (UVI): O precursor metálico $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0,013 g, 0,033 mmol) foi solubilizado em 10 mL de água Milli-Q e o redutor I-2959 (0,008 g, 0,036 mmol) foi dissolvida em 10 mL de água Milli-Q em um ambiente com pouca luz. 10 mg de Zn-MOF-74 e a solução de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (metal/Zn-MOF-74, razão em massa $\sim 0,7$) foram transferidas para um reator de ultravioleta permanecendo sob agitação e sendo exposta da luz UV. Em seguida, a solução de I-2959 foi adicionada ao reator. A solução foi mantida por 15 minutos sob agitação e iluminação UV, então removida do reator e filtrada. O filtrado foi lavado com água Milli-Q e acetona por algumas horas, filtrado e seco por toda a noite. Ao final foram obtidas 4mg de Pt/Zn-MOF-74 (rendimento 40%) (Figura 8-2a).

Pt/Zn-MOF-74 (UVII): O precursor metálico $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0,027 g, 0,069 mmol) foi solubilizado em 700 μL de água Milli-Q e o redutor I-2959 (0,017 g, 0,076 mmol) foi dissolvida em 2,5 mL de água Milli-Q em um ambiente com pouca luz. 40 mg de Zn-MOF-74 e a solução de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (metal/Zn-MOF-74, razão em massa $\sim 1,4$) foram transferidas para um reator de ultravioleta permanecendo sob agitação e sendo exposta da luz UV. Em seguida, a solução de I-2959 foi adicionada ao reator. A solução foi mantida por 15 minutos sob agitação e iluminação UV, então removida do reator e filtrada. O filtrado foi lavado com água Milli-Q e acetona por algumas horas, filtrado e seco por toda a noite. Ao final foram obtidas 19 mg de Pt/Zn-MOF-74 (rendimento 48%) (Figura 8-2b).

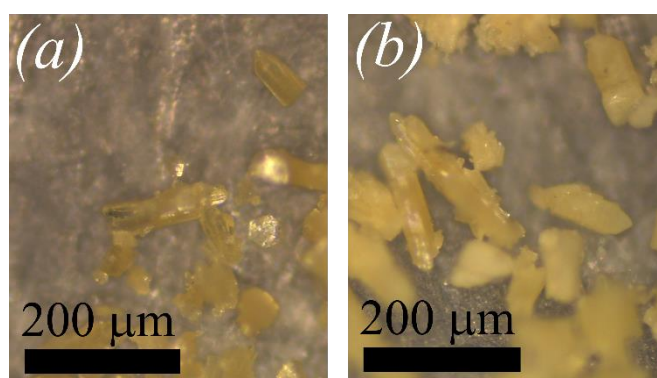


Figura 8-2: (a) Pt/Zn-MOF-74 (UVI) e (b) Pt/Zn-MOF-74 (UVII). Imagem obtida utilizando uma Microscópio óptico LEICA DM 4500 P LED.

Au/Zn-MOF-74 (UVI): A solução de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (0,1 M) foi gotejado em 330 μL de solução HAuCl_4 (0,1 M) (0,033 mmol) até atingir o $\text{pH} = 12$. O I-2959 (0,008 g, 0,036 mmol) foi dissolvido em 10 mL de água Milli-Q em ambiente com pouca luz. 10 mg de Zn-MOF-74 e a solução de HAuCl_4 (metal/Zn-MOF-74, razão em massa $\sim 0,7$) foram transferidas para um reator de ultravioleta,

permanecendo sob agitação e sendo exposta da luz UV. Em seguida, a solução de I-2959 foi adicionada ao reator. A solução foi mantida por 15 minutos sob agitação e iluminação UV, então removida do reator e filtrada. O filtrado foi lavado com água Milli-Q e acetona por algumas horas, filtrado e seco por toda a noite. Ao final foram obtidas 5 mg de Au/Zn-MOF-74 (rendimento 50%) (Figura 8-3a).

Au/Zn-MOF-74 (UVII): A solução de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (0,1 M) foi gotejado em 700 μL de solução HAuCl_4 (0,1 M) (0,069 mmol) até atingir o $\text{pH} = 12$. O I-2959 (0,017 g, 0,076 mmol) foi dissolvido em 2,5 mL de água Milli-Q em ambiente com pouca luz. 40 mg de Zn-MOF-74 e a solução de HAuCl_4 (metal/Zn-MOF-74, razão em massa $\sim 1,4$) foram transferidas para um reator de ultravioleta permanecendo sob agitação e sendo exposta da luz UV. Em seguida, a solução de I-2959 foi adicionada ao reator. A solução foi mantida por 15 minutos sob agitação e iluminação UV, então removida do reator e filtrada. O filtrado foi lavado com água Milli-Q e acetona por algumas horas, filtrado e seco por toda a noite. Ao final foram obtidas 28 mg de Au/Zn-MOF-74 (rendimento 68%) (Figura 8-3b).

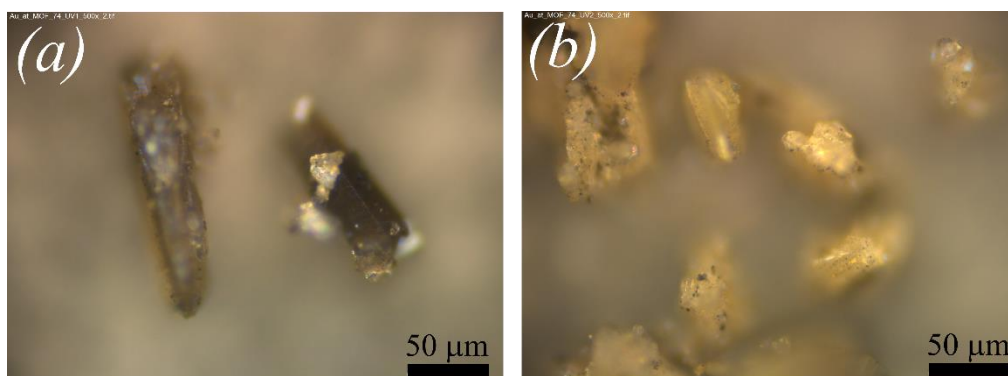


Figura 8-3: (a) Au/Zn-MOF-74(UVI) e (b) Au/Zn-MOF-74 (UVII). Imagem obtida utilizando um microscópio óptico LEICA DM 4500 P LED.

Ag/Zn-MOF-74 (UVI): O precursor metálico AgNO_3 (0,0056 g, 0,033 mmol) foi solubilizado em 10 mL de água Milli-Q e o redutor I-2959 (0,008 g, 0,036 mmol) foi dissolvida em 10 mL de água Milli-Q em um ambiente com pouca luz. 10 mg de Zn-MOF-74 e a solução de AgNO_3 (metal/Zn-MOF-74, razão em massa $\sim 0,7$) foram transferidas para um reator de ultravioleta permanecendo sob agitação e sendo exposta da luz UV. Em seguida, a solução de I-2959 foi adicionada ao reator. A solução foi mantida por 15 minutos sob agitação e iluminação UV, então removida do reator e filtrada. O filtrado foi lavado com água Milli-Q e acetona por

algumas horas, filtrado e seco por toda a noite. Ao final foram obtidas 5mg de Ag/Zn-MOF-74 (rendimento 50%) (Figura 8-4a).

Ag/Zn-MOF-74 (UVII): O precursor metálico AgNO_3 (0,012 g, 0,069 mmol) foi solubilizado em 700 μL de água Milli-Q e o redutor I-2959 (0,017 g, 0,076 mmol) foi dissolvida em 2,5 mL de água Milli-Q em um ambiente com pouca luz. 40 mg de Zn-MOF-74 e a solução de AgNO_3 (metal/Zn-MOF-74, razão em massa $\sim 1,4$) foram transferidas para um reator de ultravioleta permanecendo sob agitação e sendo exposta da luz UV. Em seguida, a solução de I-2959 foi adicionada ao reator. A solução foi mantida por 15 minutos sob agitação e iluminação UV, então removida do reator e filtrada. O filtrado foi lavado com água Milli-Q e acetona por algumas horas, filtrado e seco por toda a noite. Ao final foram obtidas 28 mg de Ag/Zn-MOF-74 (rendimento 70%) (Figura 8-4b).

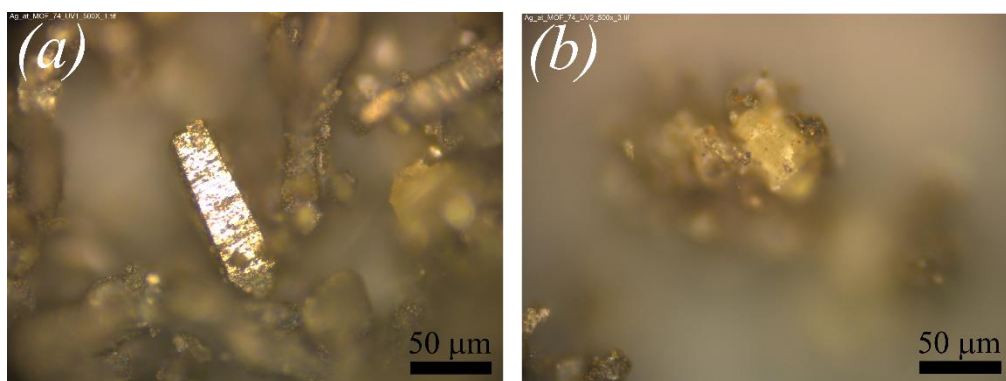


Figura 8-4: (a) Ag/Zn-MOF-74 (UVI) e (b) Ag/Zn-MOF-74 (UVII). Imagem obtida utilizando um microscópio óptico LEICA DM 4500 P LED.

8.1.2. Difração de Policristais

As análises por difração dos materiais policristalinos foram feitas com o difratômetro Empyrean Panalytical. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro com fonte de cobre ($\text{CuK}\alpha$ 45kV e 40mA) utilizando tempos de integração distintos para diferentes intervalos de varreduras 2θ de 4 a 70° da seguinte forma, 1x para 4- 13° , 5x para 13- 33° e 10x para 33- 70° .

8.1.3. Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram realizadas no Laboratório multiusuário LCPnano no departamento de física. O equipamento utilizado foi um com Espectrômetro Raman modelo

Witec Alpha300 com detector do tipo EMCCD. O ensaio Raman aconteceu em 0,5mW e com o laser de comprimento de onda de 532 nm.

8.1.4. Microscopia eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio Hitachi TM4000Plus com detector EDS Oxford EDS para análise química. As imagens por Microscopia eletrônica de Transmissão em alta resolução (HRTEM) foram obtidas pelo microscópio Tecnai G2 – FEI SuperTwin 200kV.

8.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons por raios X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons por raios X foram realizadas usando uma fonte de radiação em raios X monocromática Al K α (1486,6 eV) em um sistema de ultra alto vácuo usando o espectrômetro de fotoelétron Thermo Scientific ESCALAB™ QXi X-ray.

8.2. Resultados e Discussão

8.2.1. Difração de raios X

Na Figura 8-5 são mostrados os difratogramas da Zn-MOF-74 antes de ser submetida ao processo de impregnação metálica (sendo definida aqui como Zn-MOF-74 pura), e os nanocompósitos, PtNPs/Zn-MOF-74, AgNPs/Zn-MOF-74 e AuNPs/Zn-MOF-74, produzidos das sínteses definidas como UVI e UVII. Na imagem também foram destacados o perfil simulado para MOF-74 e as fases metálicas referente à rede cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$) das nanopartículas metálicas de Pt (243678-ICSD)⁹⁹, Au (64701-ICSD)¹⁰⁰ e Ag (163723-ICSD)¹⁰¹. A análise dos difratogramas mostraram que a cristalinidade da Zn-MOF-74 foi preservada depois de ser submetida ao processo de impregnação/decoração e lavagens sucessivas, sendo esse comportamento observado em todas os compósitos NPs/Zn-MOF-74 (Np= Pt, Au e Ag).

Os picos característicos das fases das nanopartículas metálicas foram evidenciados na maioria das amostras, porém não foram observadas nas amostras PtNPs/MOF-74 (UVII) os picos referentes a Pt metálica. Apesar disso, a presença das nanopartículas metálicas foi confirmada na superfície da Zn-MOF-74 através das técnicas de HTEM e EDS.

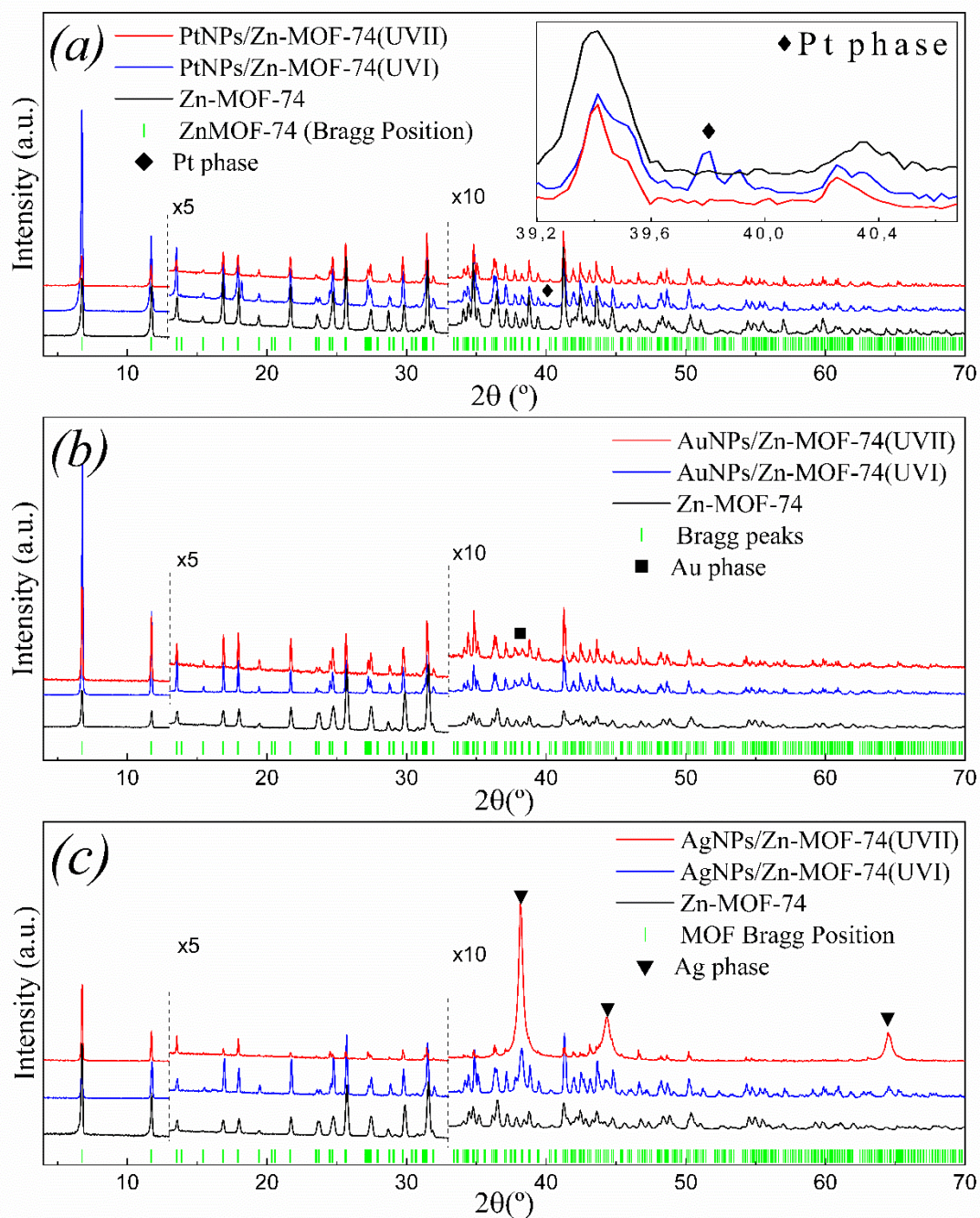


Figura 8-5: Difratoigramas de (a) Zn-MOF-74 (Preto) e dos nanocompósitos Pt/Zn-MOF-74 (UVI) (Azul) e Pt/Zn-MOF-74 (UVII); (b) nanocompósitos Au/Zn-MOF-74 (UVI) (azul) e Au/Zn-MOF-74 (UVII) e (c) nanocompósitos Ag/Zn-MOF-74 (UVI) (Azul) e Ag/Zn-MOF-74 (UVII). Tempos de integração entre $4^\circ < 2\theta < 12^\circ$ a 1x, $12^\circ < 2\theta < 32^\circ$ a 5x e $2\theta > 32^\circ$ a 10x. As posições relativas de Bragg para a Zn-MOF-74 são mostradas em barras verdes. Os picos assinalados com o símbolo $\blacklozenge$ são relativos às fases das nanopartículas metálicas (Pt, Ag e Au).

Pequenas mudanças nas intensidades e deslocamentos da posição de alguns picos foram observadas em todas os padrões referentes aos nanocompósitos UVI e UVII quando

comparadas a Zn-MOF-74 pura, observadas na Figura 8-6. Podemos notar que as amostras UVI e UVII referentes aos compósitos NPs/Zn-MOF-74 (Au, Ag e Pt) apresentam comportamento similar quando comparadas. Isso indica que o deslocamento dos picos, bem como sua intensidade, pode estar relacionado com o processo de lavagem ao qual as amostras foram submetidas e eventualmente à mudança das moléculas que estão hospedadas dentro dos poros da Zn-MOF-74⁵⁵.

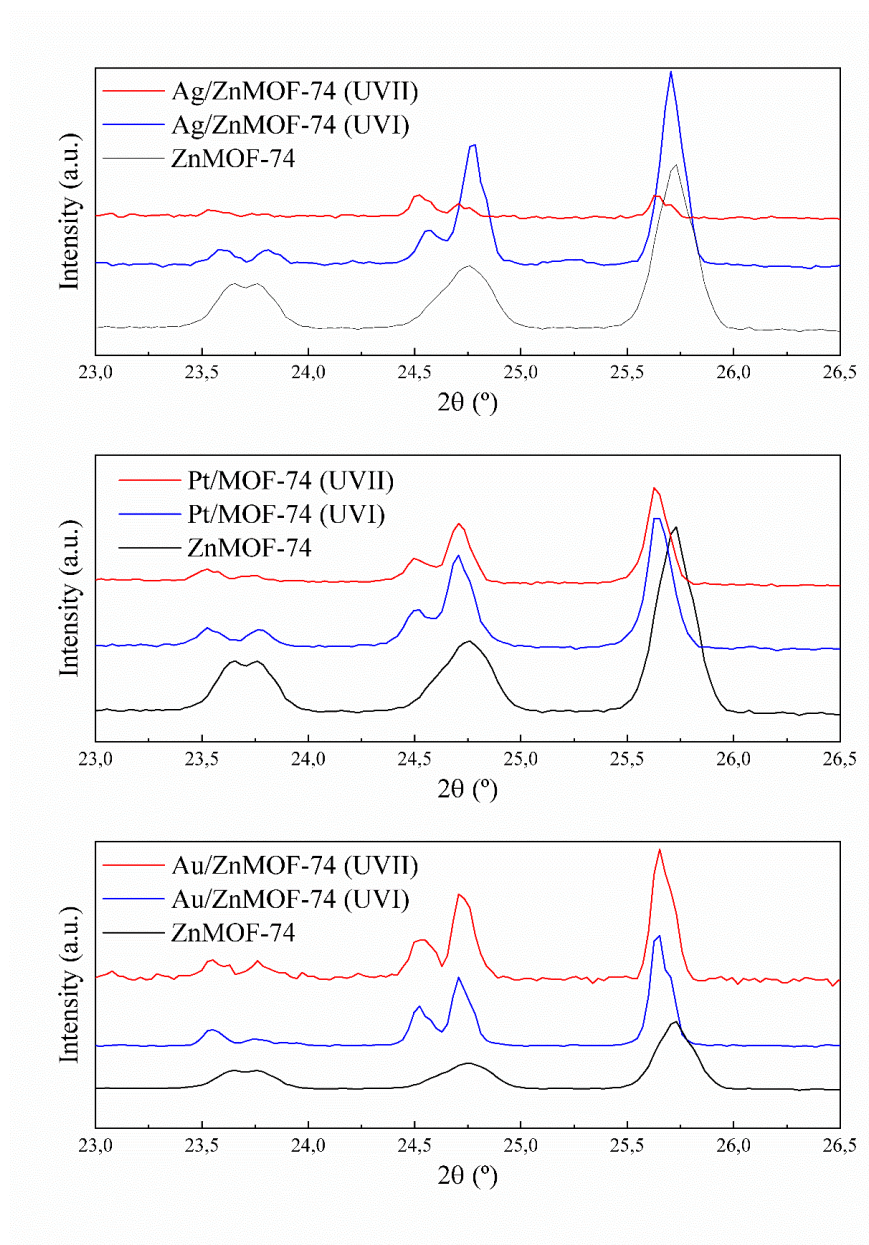
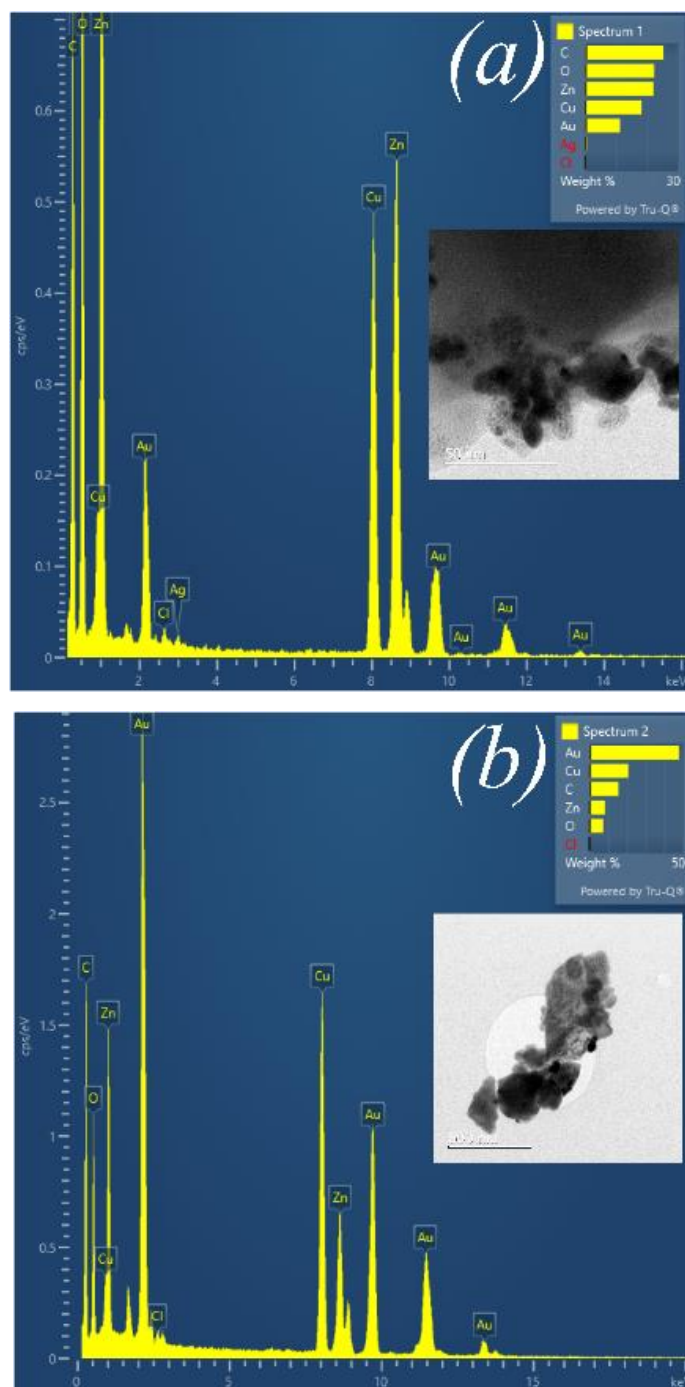
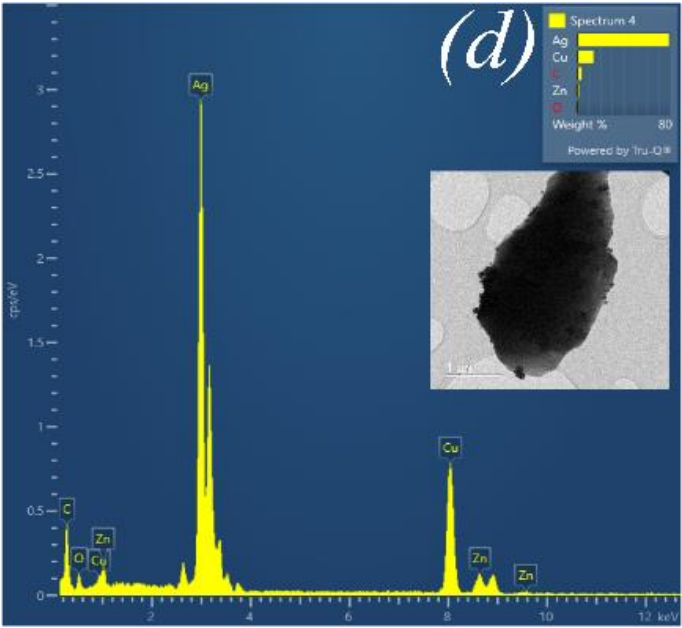
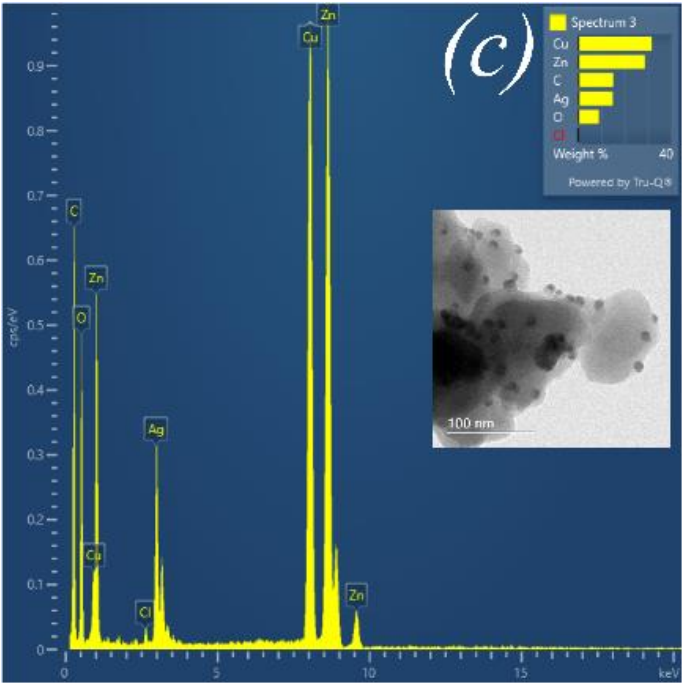


Figura 8-6: Quando comparadas à amostra de Zn-MOF-74 pura é possível observar deslocamento da posição de alguns picos bem como uma mudança de intensidade observadas para as amostras de (a) Pt/MOF-74, (b) Au/MOF-74 e (c) Ag/MOF-74.

8.2.2. Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

A presença de nanopartículas metálicas nas amostras de MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Pt, Au e Ag) foi verificada pela análise de EDS. Os metais adicionados em cada processo de decoração foram detectados em todas as amostras UVI e UVII, conforme mostrado na Figura 8-7.





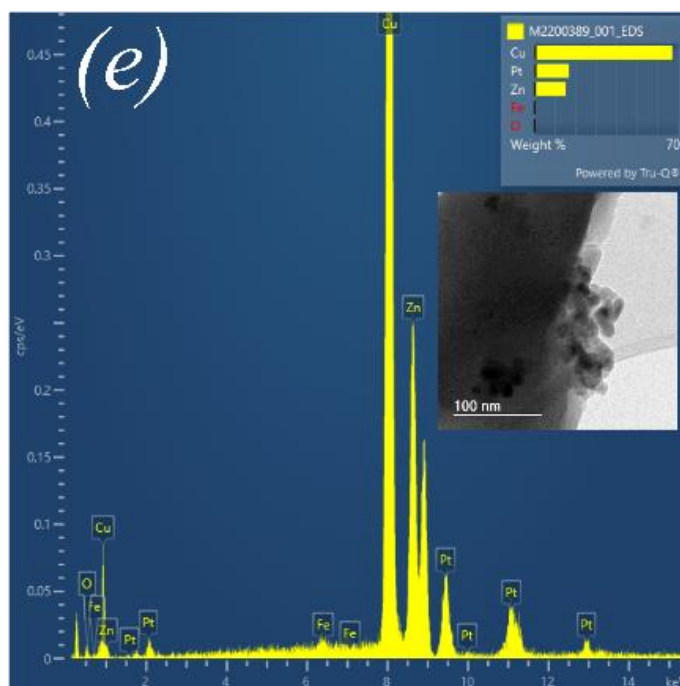


Figura 8-7: Espectro EDS de compósitos MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Ag, Au, Pt). Foi possível identificar a presença de metal em todos os casos; (a) AuNPs/Zn-MOF-74 (UVI), (b) AuNPs/Zn-MOF-74 (UVII), (c) AgNPs/Zn-MOF-74 (UVI), (d) AgNPs/Zn-MOF-74 (UVII) e (e) PtNPs/Zn-MOF-74 (UVII).

Para confirmar a decoração bem-sucedida da superfície de Zn-MOF-74 com nanopartículas de Pt, Au e Ag, também foram realizadas medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A Figura 8-8 exibe os espectros de pesquisa XPS para os MOFs originais e decorados.

No Zn-MOF-74 puro, observamos os picos de fotoemissão esperados associados aos elementos Zn, C e O. Notavelmente, após o processo de decoração metálica, as assinaturas características do Zn-MOF-74⁶⁸ permanecem intactas, indicando que o processo de decoração não comprometeu a integridade estrutural do MOF. Na amostra AgNPs/Zn-MOF-74, os picos de fotoemissão Ag-3d e Ag-3p são claramente visíveis, fornecendo evidência clara de decoração de nanopartículas de prata. A concentração de nanopartículas de Ag na área sondada por XPS foi estimada a partir do espectro da pesquisa e encontrada em aproximadamente 5%. Para a amostra AuNPs/Zn-MOF-74, a presença dos picos Au-4f e Au-3d confirma a deposição bem-sucedida de nanopartículas de ouro, com uma concentração de nanopartículas de aproximadamente 4%. No caso da amostra PtNPs/Zn-MOF-74, apenas o pico Pt-4f é observado no espectro de pesquisa. Este resultado está alinhado com as

expectativas, uma vez que a concentração de nanopartículas de Pt na área sondada por XPS é notavelmente baixa, apenas 0,2% do respectivo conteúdo metálico.

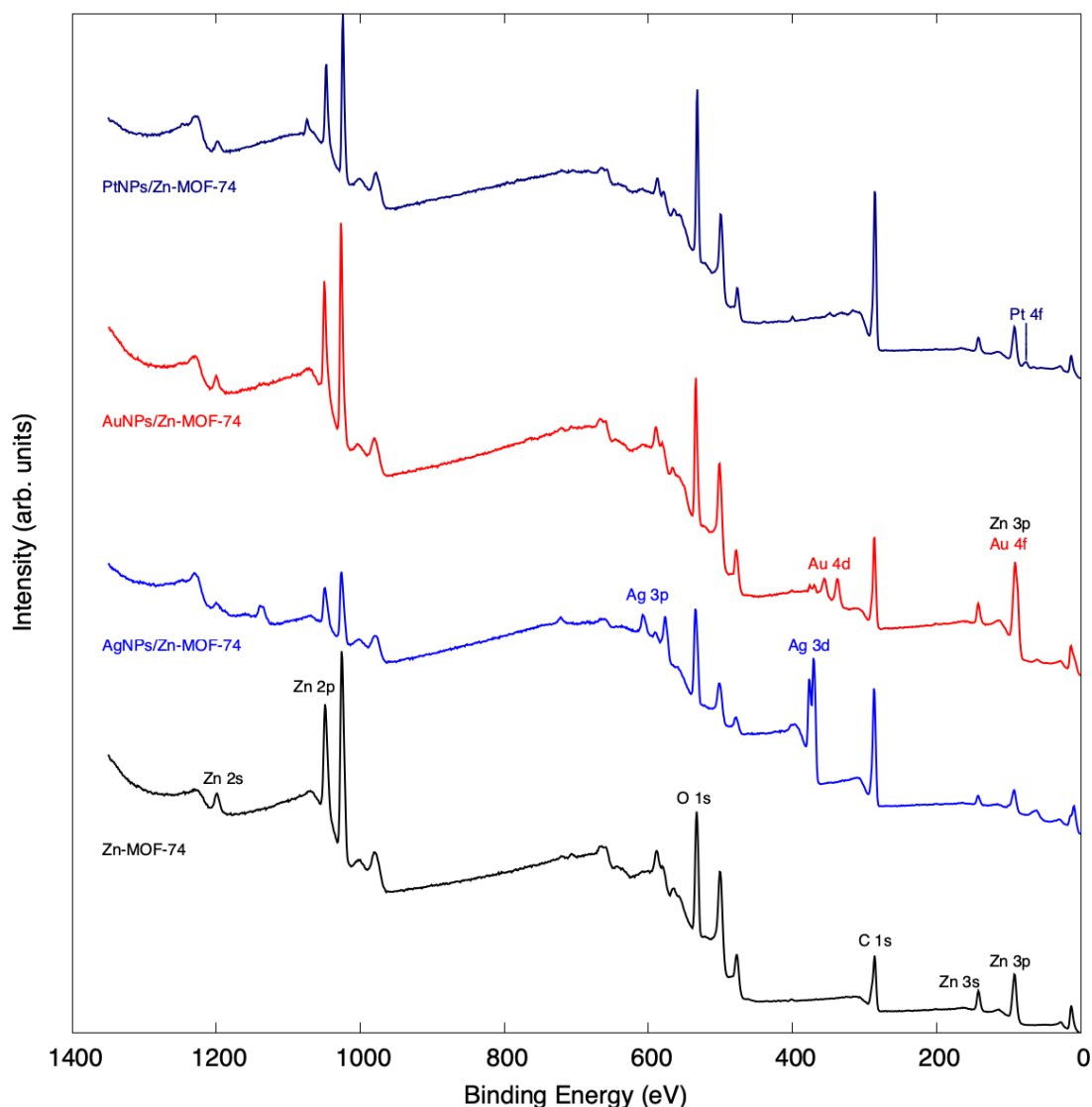


Figura 8-8: Espectro de XPS das MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Pt, Au e Ag).

8.2.3. Espectroscopia Raman

Na Figura 8-9 mostram os espectros Raman da Zn-MOF-74 pura e dos compósitos MeNPs/MOF-74 (Me = Pt, Au e Ag) obtidos das sínteses UVI e UVII. Os modos de vibração observados nos espectros Raman são os modos característicos da estrutura da Zn-MOF-74 e esses picos são referentes aos modos de vibração dos grupos carboxilatos $\nu(\text{COO}^-)$, grupos fenolatos $\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$ e os grupos dos aromáticos $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ ^{60,64}. Na estrutura da Zn-MOF-74, os oxigênios que compõem os grupos fenolato e carboxilatos estão coordenados com os cátions

metálicos da unidade de secundária de construção (SBU) e assim sensíveis a qualquer modificação estrutural na Zn-MOF-74⁶⁴.

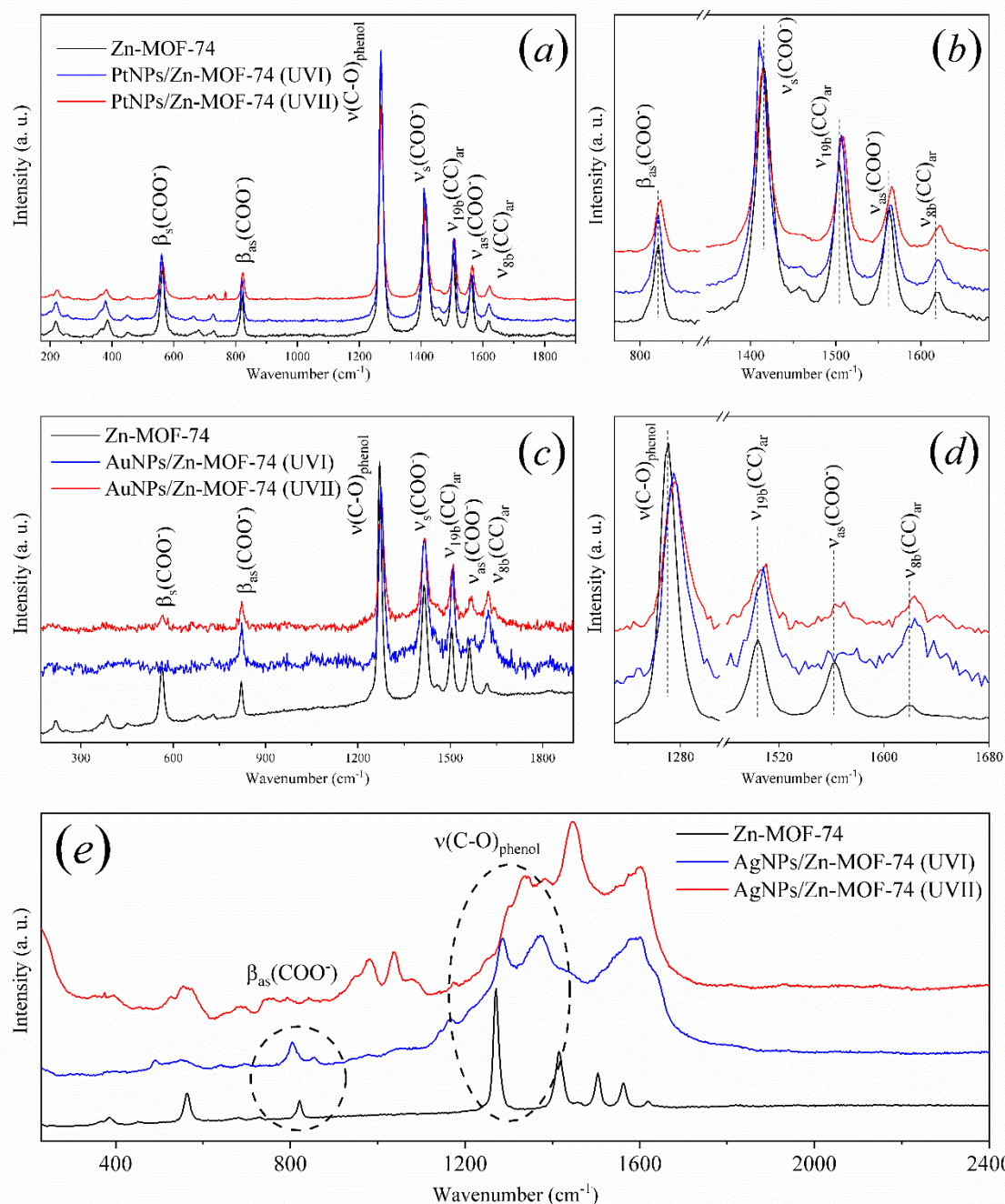


Figura 8-9: Espectros Raman da Zn-MOF-74 (preto) e as amostras NPs/Zn-MOF-74 UVI e UVII (azul e vermelho). (a) Pt/Zn-MOF-74.

Quando comparamos os espectros da Zn-MOF-74 e dos compósitos PtNPs/Zn-MOF-74, não são observadas mudanças marcantes das posições e nas intensidades dos picos Raman (Figura 8-9a). Os pequenos *shifts* (Tabela 8-1) observados para os modos $\nu_s(\text{COO}^-)$,

$\nu_{19b}(\text{CC})_{\text{ar}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{8b}(\text{CC})_{\text{ar}}$ mostrados em destaque na Figura 8-9b, sugerem um rearranjo da estrutural do volume da amostra sondado pelo laser durante o experimento. Ou seja, esses *shifts* podem ser relacionados em rearranjo da superfície dos compósitos PtNPs/Zn-MOF-74 causada pela presença das nanopartículas na superfície das Zn-MOF-74 ou pela mudança de solventes nas cavidades das Zn-MOF-74 durante o processo de lavagem. É importante enfatizar que esses rearranjos estruturais não afetaram a estrutura tridimensional de forma geral. Como destacamos anteriormente (seção 8.1.2), o processo de impregnação/decoração não afeta a cristalinidade das Zn-MOF-74. Além do mais, não são observadas diferenças significativas nos espectros Raman dos compósitos PtNPs/Zn-MOF-74 produzidos pelos processos UVI e UVII. Assim, não foram observadas relação entre os *shifts* dos modos de frequência vibração e a concentração de precursores metálicos usados na síntese.

Tabela 8-1: Atribuições dos modos de vibração do espectro Raman da Zn-MOF-74 e dos compósitos Pt/Zn-MOF-74.

Zn-MOF-74 (cm^{-1})	Pt/MOF-4 (UVI) (cm^{-1})	Pt/MOF-4 (UVII) (cm^{-1})	Atribuição
563,43	563,03	560,67	$\beta_s(\text{COO}^-)$
820,84	826,06	820,96	$\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1270,37	1271,83	1270,32	$\nu(\text{C-O})_{\text{phenolate}}$
1415,55	1413,89	1411,91	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1504,06	1507,84	1506,14	$\nu_{19b}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1562,29	1565,74	1564,21	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1619,14	1622,34	1620,38	$\nu_{8a}(\text{CC})_{\text{ar}}$

Nos espectros Raman dos compósitos AuNPS/Zn-MOF-74 (c) são observados os mesmos picos característicos para o caso dos compósitos com platina, com pequenos deslocamentos para alguns modos vibracionais característicos (Tabela 8-2). Entretanto, é verificado uma redução da intensidade para os modos $\beta_s(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ nas amostras AuNPS /Zn-MOF-74 (UVI) e (UVII). Obviamente, presença da camada de Au na superfície do cristal da Zn-MOF-74 (Figura 8-9), afeta a estrutura no volume sondado pelo laser durante o experimento Raman (Figura 8-9d).

Tabela 8-2: Atribuições dos modos de vibração do espectro Raman da Zn-MOF-74 e dos compósitos AuNPs/Zn-MOF-74.

Zn-MOF-74 (cm^{-1})	Au/MOF-4 (UVI) (cm^{-1})	Au/MOF-4 (UVII) (cm^{-1})	Atribuição
563,43	564,35		$\beta_s(\text{COO}^-)$
820,84	823,54	822,35	$\beta_{as}(\text{COO}^-)$
1270,37	1275,41	1275,14	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenolato}}$
1415,55	1415,96	1415,61	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1504,06	1508,33	1507,39	$\nu_{19b}(\text{CC})_{ar}$
1562,29	1567,04	1575,67	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1619,14	1622,83	1623,69	$\nu_{8a}(\text{CC})_{ar}$

A Figura 8-9 apresenta os espectros Raman relativos às amostras AgNPs/Zn-MOF-74. Nesse caso, diferentes dos demais apresentados até aqui, os espectros Raman dos compósitos AgNPs/Zn-MOF-74 foram significativamente afetados pelo processo de decoração/impregnação (Figura 8-9), com o alargamento dos picos referentes aos modos de vibração $\nu_s(\text{COO}^-)$, $\nu_{19b}(\text{CC})_{ar}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{8b}(\text{CC})_{ar}$. Esses resultados sugerem um rearranjo estrutural significativo da Zn-MOF-74 do volume sondado pelo laser durante o experimento Raman, apesar dos difratogramas apresentados anteriormente (Figura 8-5c) mostrarem que a estrutura cristalina da Zn-MOF-74 não foi afetada pelo processo de decoração/impregnação por Ag.

Os dados apresentados indicam que as superfícies cristalinas passaram por um processo de reorganização na decoração metálica. A reorganização da superfície foi mais pronunciada nas amostras AgNPs/Zn-MOF-74 em comparação com os compósitos AuNPs/Zn-MOF-74 e PtNPs/Zn-MOF-74. Esta diferença é provavelmente devido ao menor potencial de redução padrão do Ag^+ (0,8 V) quando comparado ao de Pt^{2+} (1,2 V) e Au^{3+} (1,7 V) resultando em uma maior quantidade de AgNPs depositadas na superfície das amostras. Isto ficou evidente a partir da mudança de cor de amarelado (Zn-MOF-74 puro) para metálico (AgNPs/Zn-MOF-74) como mostrado na Figura 8-4.

8.2.4. Microscopia Eletrônica

A análise morfológica dos compósitos MeNPs/Zn-MOF-74 (Me= Pt, Au e Ag) foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de

varredura (MEV). Na imagem de MEV mostrada na Figura 8-10, observamos que a MOF produzida possui morfologia bastão, típica para MOF-74¹⁰²⁻¹⁰⁴.

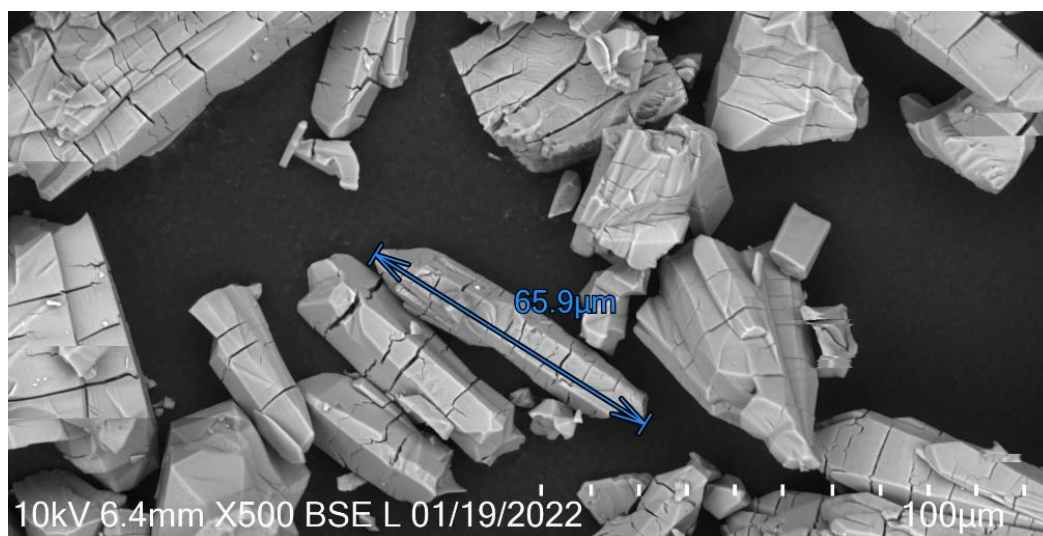


Figura 8-10: Imagem MEV da amostra de Zn-MOF-74.

Pela microscopia eletrônica de alta-resolução (HRTEM) é possível observar as nanopartículas metálicas nas amostras de MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Pt, Au e Ag) produzidas usando o fotoiniciador I-2959 e a exposição ao UV. A caracterização elemental das nanopartículas foi realizada usando espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês *energy dispersive spectroscopy*). Em ambos os casos, baixa concentração (UVI) e alta concentração (UVII), as nanopartículas que decoram os cristais de Zn-MOF-74 apresentam formato esférico e não estão uniformemente distribuídas pela superfície do mesmo⁹⁷. Podemos observar as nanopartículas dispersas na superfície da Zn-MOF-74, nas figuras 8-11 e 8-12.

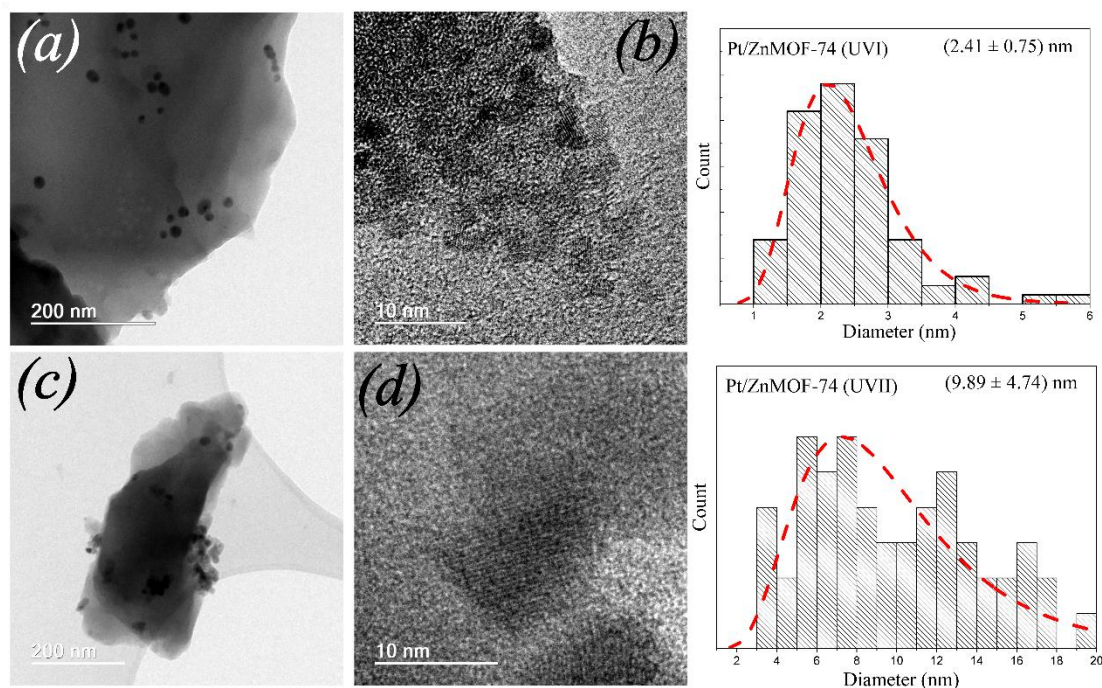


Figura 8-11: Imagens HRTEM dos compósitos Pt/Zn-MOF (UVI) (a,b) e Pt/Zn-MOF-74 (UVII) (c,d). A distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de Pt foi calculado a partir da função lognormal.

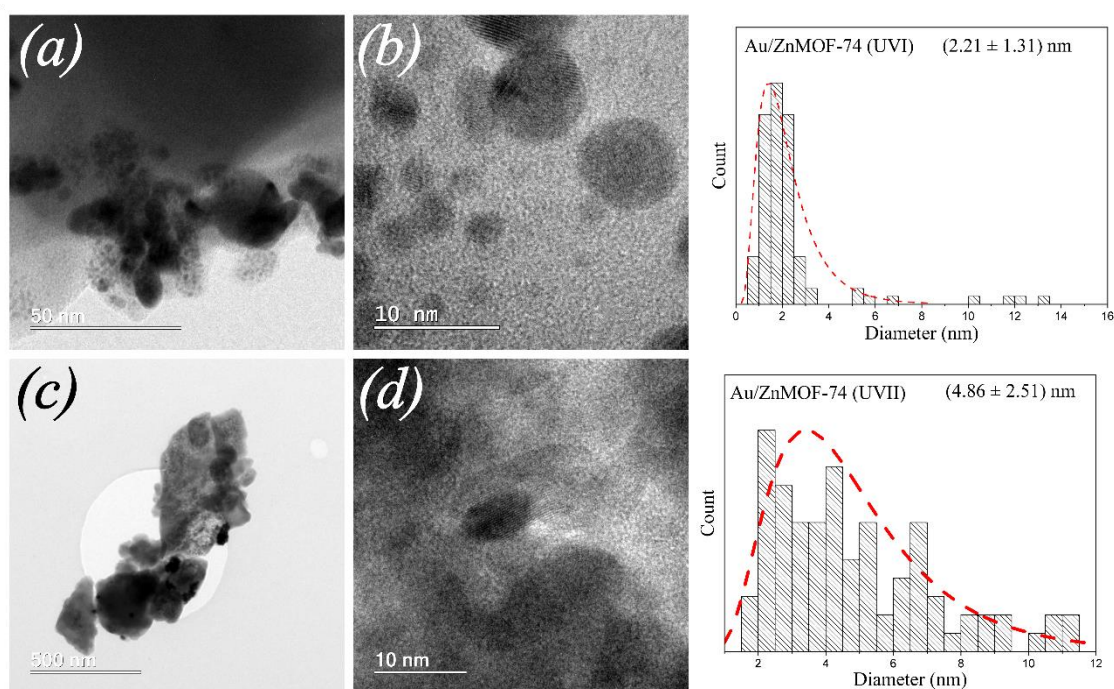


Figura 8-12: Imagens HRTEM dos compósitos Au/Zn-MOF (UVI) (a,b) e Au/Zn-MOF-74 (UVII) (c,d). A distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de Pt foi calculada a partir da função lognormal.

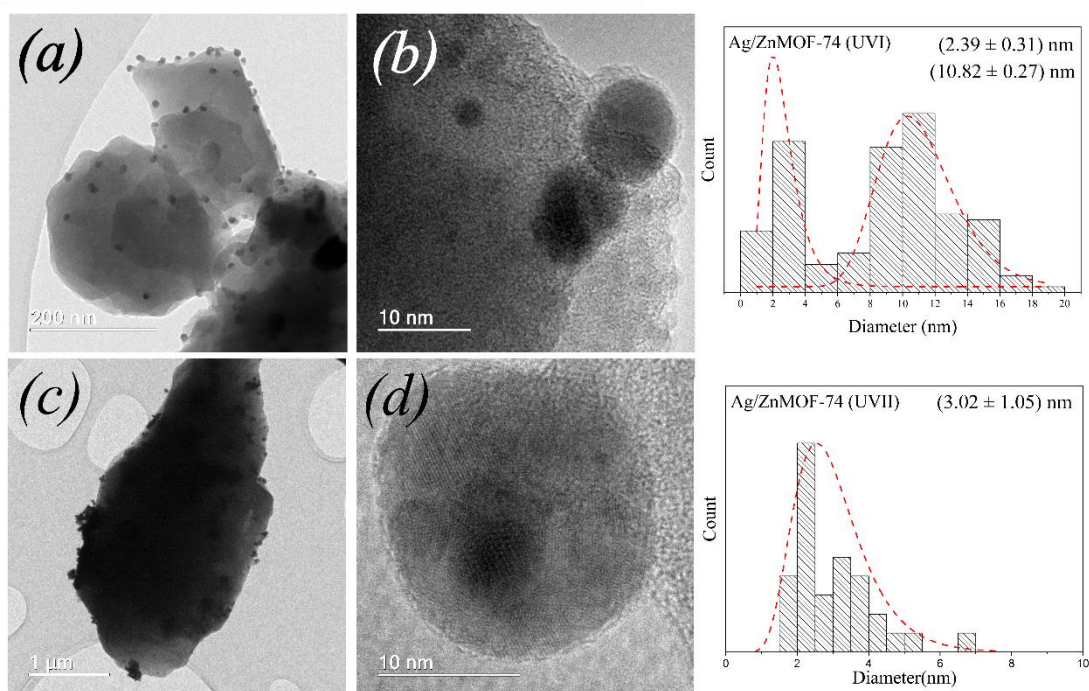


Figura 8-13: Imagens HRTEM dos compósitos Ag/Zn-MOF (UVI) (a, b) e Ag/Zn-MOF-74 (UVII) (c, d). A distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de Pt foi calculada a partir da função lognormal.

A partir de uma análise estatística das imagens de MET, utilizando uma função lognormal, foi possível calcular o diâmetro das nanopartículas na superfície das Zn-MOF-74. As amostras de Pt/Zn-MOF-74 e Au/Zn-MOF-74 produzidas pelo processo UVI, apresentaram diâmetro médio de nanopartículas entre $(2,4 \pm 0,8)$ nm e $(2,2 \pm 1,3)$ nm, respectivamente. Enquanto que para com nanocompósitos de Pt/Zn-MOF-74 e Au/Zn-MOF-74 produzidos pelo processo UVII, as nanopartículas na superfície da Zn-MOF-74 apresentaram diâmetro médio de $(9,8 \pm 4,7)$ nm e $(4,8 \pm 2,5)$ nm, respectivamente. Isso demonstra que a alta concentração dos precursores metálicos na síntese, levaram a observação de nanopartículas de diâmetros maiores sobre a superfície da MOF-74. Dados similares foram reportados por Quintana et al.¹⁰⁵, que identificou uma relação direta entre o aumento da concentração do precursor metálico durante a síntese e o aumento médio das nanopartículas metálicas de AuNPs produzidas. Esses resultados evidenciam que o aumento da concentração dos precursores metálicos no meio reacional promove a agregação e ao aumento do diâmetro médio das nanopartículas em um processo de fotoredução por luz ultravioleta, sem a necessidade do controle do tamanho da nanopartícula via surfactantes¹⁰⁶.

Para as amostras de Ag/Zn-MOF-74 obtidas no processo com baixa concentração de precursores metálicos (UVI), observamos que a distribuição do tamanho das partículas apresentou um comportamento bimodal com partículas com diâmetros médios de $(2,39 \pm 0,31)$ nm e $(10,82 \pm 0,27)$ nm. Enquanto para as amostras produzidas em um meio reacional com maior concentração de precursores metálicos UVII, o diâmetro médio das partículas sintetizadas foi de $(4,36 \pm 2,32)$ nm.

Na Figura 8-14, são mostradas o FFT das partículas demarcadas indicando a simetria das nanopartículas destacadas, estando de acordo com os planos (111) e (110) da rede cúbica de face centrada, característico das nanopartículas metálicas de Pt, Au e Ag.

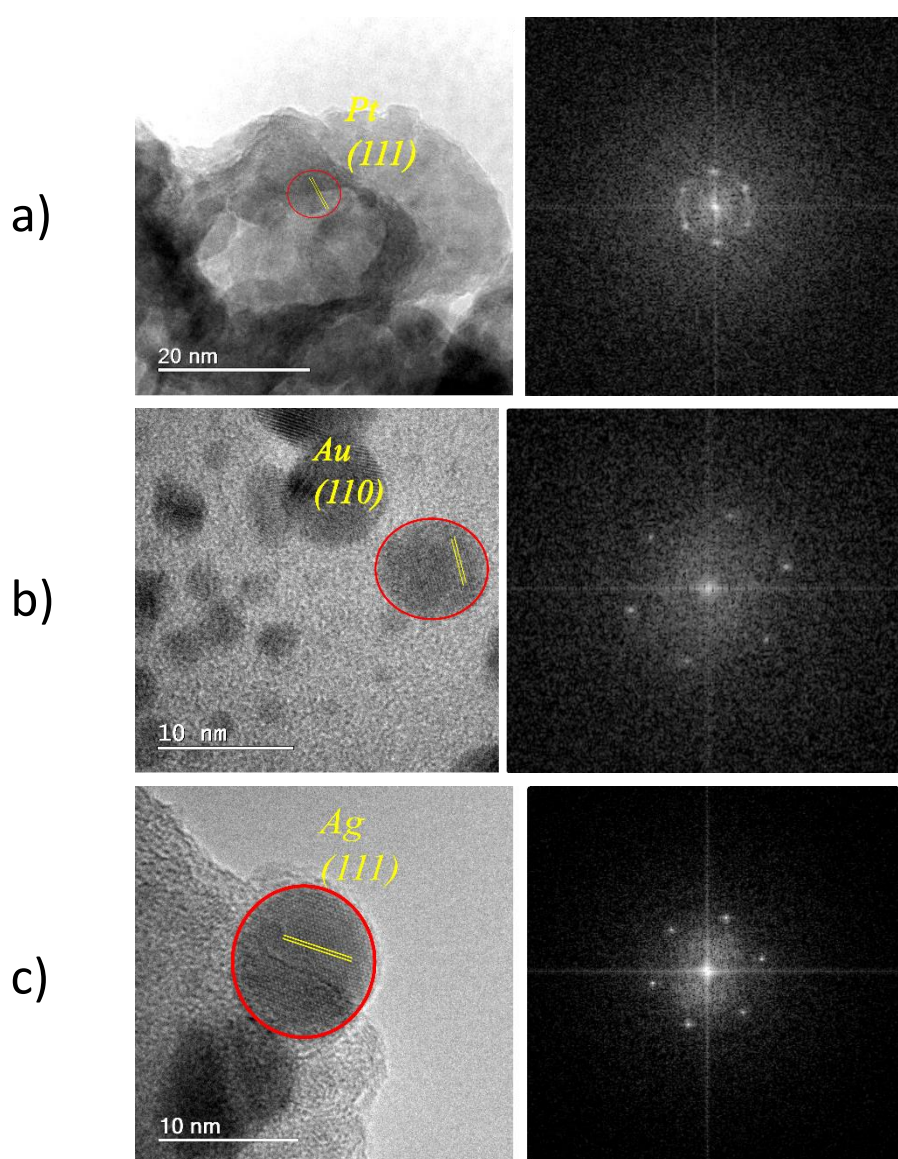


Figura 8-14: HTEM e FFT dos compósitos (a) PtNPs/Zn-MOF-74, (b) AuNPs/Zn-MOF-74 e (c) AgNPs/Zn-MOF-74.

8.3. CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentamos uma metodologia nova e robusta para decorar cristais de Zn-MOF-74 com nanopartículas de Ag, Au e Pt. Isto foi conseguido através da fotorredução de precursores metálicos em uma solução contendo cristais de Zn-MOF-74, que são expostos à luz ultravioleta na presença do fotoiniciador Irgacure™ 2959. Análises de raios X e Raman confirmaram a capacidade dos cristais Zn-MOF-74 de suportar o crescimento e a decoração das nanopartículas Ag, Au e Pt. XPS e EDS forneceram evidências adicionais sobre a composição química dos compósitos MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Ag, Au, Pt). As imagens HRTEM dos compósitos MeNPs / Zn-MOF-74 (Me = Ag, Au, Pt) revelaram a presença de nanopartículas cristalinas esféricas de Ag, Au e Pt sobre a superfície dos cristais de Zn-MOF-74. A análise da distribuição de tamanho das nanopartículas indica que os compósitos MeNPs/Zn-MOF-74 (Me = Ag, Au, Pt) obtidos durante a síntese com maior concentração do precursor metálicos apresentam nanopartículas metálicas maiores e mais aglomerados em com o procedimento de síntese com baixa concentração de precursores metálicos sob as mesmas condições de iluminação UV. Notavelmente, embora nanopartículas de aproximadamente 1 nm tenham sido identificadas na superfície do Zn-MOF-74, nenhuma nanopartícula metálica foi encontrada dentro dos poros dos cristais de Zn-MOF-74.

9. Nanocompósitos de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74 com nanopartículas de Au.

Diferentes íons metálicos podem ser incorporados na estrutura de MOF's (MeMe-MOFs). Um exemplo notável ocorre na MeMe-MOFs-74, na qual a interação entre íons metálicos e os pontos de coordenação dos ligantes orgânicos possibilita a inclusão de íons com diferentes raios atômicos na unidade de construção secundário (SBU), resultando em MeMe-MOF-74 multimetálicas em fase única¹⁰⁷. Este avanço não apenas promove a síntese de MOFs com novas funcionalidades ou desempenho superior às variantes monometálicas existentes^{108,109}, mas também aborda desafios como a sensibilidade estrutural ao meio reacional, frequentemente observada em MOFs monometálicas utilizadas em aplicações catalíticas^{107,108,121}.

Em certos cenários, como aplicações catalíticas, as MOFs monometálicas podem exibir seletividade ou potencial catalítico desejável, porém são suscetíveis a alterações estruturais sob condições adversas. Um exemplo recente é a produção das ZnMg -MOF-74, onde a forte interação Mg-O confere estabilidade à estrutura sob altas temperaturas⁶². No entanto, a estabilidade dessa estrutura é comprometida em ambientes com elevadas concentrações de água, o que restringe suas aplicações em certos contextos. Nesses casos, as MOFs multimetálicas emergem como uma solução viável, aproveitando a estabilidade estrutural conferida pela interação forte entre os íons metálicos e oxigênio (Me-O), enquanto incorporam propriedades desejáveis de outros metais na mesma SBU^{62,110}. Além disso, as MeMe-MOFs têm despertado interesse como matrizes para a síntese de nanopartículas dentro dos poros, embora as dimensões desses poros possam limitar a entrada de nanopartículas metálicas⁶².

9.1. Métodos Experimentais

9.1.1. Síntese das $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74

As sínteses das amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74 seguiram a rota já descrita anteriormente (seção 5.1.1), onde ácido 2,5-dihidróxitereftálico (0,083 g, 0,4 mmol) foi

adicionado a 8 mL de DMF e paralelamente os nitratos metálicos hexahidratados (1,6 mmols) foram adicionados a outros 8 mL de DMF. Em seguida, a solução metálica foi adicionada à solução orgânica e a solução resultante foi mantida sob agitação magnética por 10 min. A solução resultante de aproximadamente 16 mL foi então transferida para um reator de teflon de 50 mL e sobre a solução adicionou-se 8 mL água DI. O reator foi devidamente lacrado e colocado em uma estufa à 100°C por 20h. Após esse tempo o reator foi resfriado até temperatura ambiente. Uma relação molar de 1:3,35 entre o ligante e o precursor metálico foi mantida para todas as amostras de acordo com a Tabela 9-1.

Como produto, obtivemos amostras de MeMe-MOF-74 cristalinas na forma de pó amarelado. Para a confirmação da relação molar (Me:Me) das amostras produzidas, testes de Espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado (ICP-OES)⁴ foram realizados e apresentados na Tabela 9-1. De acordo com a tabela, foi observado que a estequiometria dos metais utilizados na síntese não se manteve nas amostras produzidas, revelando uma maior presença de Zn na estrutura do que de Mg. Esse fato pode ser relacionado à temperatura de 100°C utilizada na síntese, o que favorece o crescimento de cristais de Zn-MOF-74, uma vez que produção de amostras monocristalinas de Mg-MOF-74 é favorecida em temperaturas próximas a 120°C ¹¹¹.

Tabela 9-1: Tabela da proporção em mols utilizada nas sínteses das MOF's-74 bimetálicas.

Amostra	Zn_x(mmols)	Mg_x(mmols)	2,5DHTA (mmols)	Razão molar (Zn:Mg)%	m (g)
Zn	1,6	0	0,4	(100:0)	0,1294
Zn₇₅Mg₂₅	1,2	0,4	0,4	(87:13)	0,1485
Zn₅₀Mg₅₀	0,8	0,8	0,4	(67:33)	0,1129
Zn₂₅Mg₇₅	0,4	1,2	0,4	(85:15)	0,0517
Mg	0	1,6	0,4	(0:100)	0,0354

⁴ A técnica ICP-OES baseia-se na análise multielementar da composição da amostra através da radiação visível característica emitida por átomos e íons excitados. Grades de difração são os componentes responsáveis pela monocromatização da radiação.

9.1.2. Síntese de nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas são estruturas termodinamicamente instáveis que possuem a tendência de se aglomerarem e crescerem. Essa característica dificulta o controle do tamanho das nanopartículas e exige um cuidado nas condições durante o processo de síntese, tais como o controle da temperatura e o controle de impurezas no meio reacional, uma vez que a presença de partículas externas pode contribuir para a aglomeração das nanopartículas. A metodologia de síntese adotada neste trabalho foi desenvolvida pelo grupo Turkevich 1951^{112,113} através da rota química conhecida como *bottom up*. Nesta rota as nanopartículas metálicas são produzidas a partir de precursores atômicos que se ligam quimicamente em meio aquoso. O resultado do processo é uma solução coloidal das nanopartículas metálicas dispersas homogeneamente em um meio líquido.

Em um béquer fechado, 49,875 mL de água (Milli-Q) e 0,125 mL uma solução de aquosa de HAuCl_4 0,1M foram agitados e aquecidos até 90°C. Em seguida, 5 mL da solução aquosa (Milli-Q) (38,8 mmol/L) de citrato de sódio tribásico di-hidratado (0,193 mmol/L) foram adicionados. A mistura permaneceu sob aquecimento em um béquer fechado até observarmos a mudança de cor da solução. Assim que a solução atingiu uma coloração vermelha, característico para soluções coloidais de nanopartículas de ouro, ela foi mantida por mais 20 min sob agitação antes de finalizar o processo. Em seguida, a solução é resfriada até a temperatura ambiente e guardada em um recipiente de plástico dentro de uma geladeira (mostra não concentrada). Em seguida, as amostras passaram por um processo de concentração por centrifugação em duas etapas de acordo com a Tabela 9-2.

Tabela 9-2: Tabela relação da velocidade de rotação e tempo de rotação utilizada em cada processo de purificação das AuNPs.

Etapas	Rotação (rpm)	Tempo (min)
1ª etapa	13mil	10 min
2ª etapa	13mil	7 min

Os espectro UV-vis característicos das amostras concentradas e não concentradas sintetizadas são mostrados (Figura 9-1). O pico de absorção da curva se relaciona com o tamanho médio das partículas sintetizadas enquanto que a largura da curva se relaciona com

a distribuição das partículas na solução. Pelas medidas de *Dynamics Light Scattering* (DLS)⁵ foi estimado que o tamanho das nanopartículas produzidas são de 10 a 30 nm de diâmetro, sendo encontradas algumas partículas entre 2 a 5 nm. Utilizando equação de *Lamber-Beer* ($A = \epsilon bc$), onde A é a absorbância, ϵ a absorbtividade molar da substância e c a concentração de substância absorvente no meio, estima-se que a concentração da solução concentrada¹¹⁴ seja de $3,67 \times 10^{-9} M$.

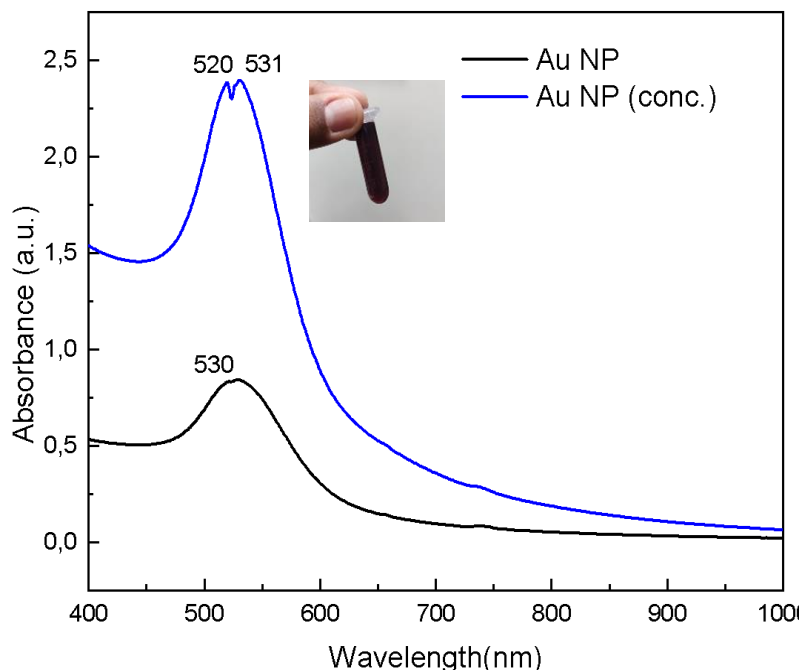


Figura 9-1: UV-vis da solução coloidal das Au NP antes da purificação (preto) e depois do processo de purificação (azul).

9.1.3. Síntese dos nanocompósitos Au@Zn_xMg_(1-x)-74

A síntese dos nanocompósitos de Au@Zn_xMg_(1-x)-MOF-74 aconteceram de acordo com as sínteses descritas na seção 9.1.1 com a adição da solução de nanopartículas de Au sintetizadas e concentradas conforme descrito na seção 9.1.2. A Figura 9-2 mostra o esquema de síntese dos compósitos.

⁵ DLS, *Dynamic Light Scattering*, é uma técnica usada para medir o tamanho de partículas em solução. Ela se baseia na análise da luz espalhada. A intensidade da luz dispersa flutua devido ao movimento Browniano das partículas. O sistema DLS analisa essas flutuações para determinar a distribuição do tamanho das partículas.

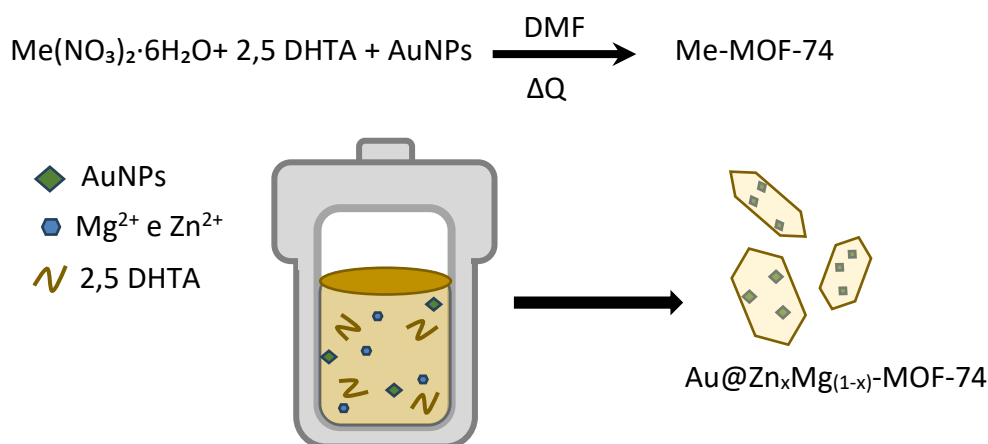


Figura 9-2: Esquema do processo de síntese dos compósitos $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$.

De forma mais específica, o ácido 2,5-dihidróxitereftálico (0,083g, 0,4mmol) foi adicionado a 8 mL de DMF e paralelamente os nitratos metálicos hexahidratados (1,6 mmols) foram adicionados a 8mL de DMF. Em seguida, a solução metálica foi adicionada à solução orgânica e a solução resultante foi mantida sob agitação por 10min. A solução resultante de aproximadamente 16 mL foi transferida para um reator de teflon de 50mL e sobre a solução adicionou-se 8 mL de água à solução concentrada de $\text{AuNP}_{(\text{aq})}$. O reator foi devidamente lacrado e colocado em uma estufa à 100°C por 20h. Após esse tempo o reator é resfriado até temperatura ambiente. A relação molar entre o ligante e o precursor metálico também foi mantida em 1:3,5 em mols. Na Tabela 9-3, estão apresentadas as relações estequiométricas dos reagentes utilizados nas sínteses, bem como a relação (%) molar entre os metais Zn:Mg presentes nas MOFs produzidas. Na análise de ICP-OES realizadas constatou-se a presença de 0,1 a 0,2% de Au em massa nas amostras produzidas. Assim como para as amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ puras observamos que as estequiometrias dos metais de Zn e Mg utilizados na síntese dos compósitos $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$, não foi mantida¹¹⁵.

Tabela 9-3 : Tabela da relação estequiométrica em mols dos reagentes utilizados nas sínteses dos compósitos Au@MeMe-MOF-74 bimetálicas.

Amostra	$\text{Zn}_x(\text{mmols})$	$\text{Mg}_x(\text{mmols})$	2,5DHTA (mmols)	Razão molar (Zn:Mg)(%)	m (g)
Au@Zn	1,6	0	0,4	(100:0)	0,1264
Au@Zn₇₅Mg₂₅	1,2	0,4	0,4	(81:19)	0,1610
Au@Zn₅₀Mg₅₀	0,8	0,8	0,4	(77:23)	0,0579
Au@Zn₂₅Mg₇₅	0,4	1,2	0,4	(60:40)	0,0701
Au@Mg	0	1,6	0,4	(0:100)	0,0489

9.1.4. Tratamento Térmico

As amostras produzidas passaram por um processo de limpeza de poros a fim de retirar dos poros solventes remanescentes do processo da síntese com forte interação com o sítio metálicos, como DMF e água. Para isso, as amostras passaram por um tratamento térmico a pressão negativa com base em condições já descritas na literatura ^{20,55}.

Em um forno cilíndrico de cerâmica foi acoplado um sistema gás verde (Ar + 5%N₂) e a um sistema de vácuo turbo molecular. Com as amostras posicionadas dentro formo, a bomba de vácuo foi acionada e assim que se estabilizou em $5,7 \times 10^{-3}$ Torr o sistema foi aquecido até 160°C. As amostras permaneceram sob essas condições de temperatura e pressão por 24h. Após esse período, o tubo foi resfriado e em seguida o um fluxo de gás verde preencheu o tubo em uma taxa de 1.000 cm³/min. As amostras permaneceram sob essas condições por mais 18h. Em seguida, as amostras foram colocadas em um porta amostras ainda em ambiente de argônio.

9.1.5. Caracterização de Raio X

As amostras foram caracterizadas usando o difratômetro Empyrean, equipado com tubo de Cobre, modo foco de linha, BBHD (Bragg-Bretano High Resolution) não monocromatizado (CuK α) para óptica incidente, com fendas divergentes de 1/8° e fendas anti-espalhamento de 1/16°, máscara de 10 mm e fendas Soller de 0,02 rad. Estágio de amostra utilizando tipo spinner, medida no modo reflexão e período de rotação da amostra igual a 2 segundos. No feixe difratado, fendas anti-espalhamento de 16,8 mm, Soller de 0,02 rad. e filtro de Níquel para Kbeta e detector utilizando tipo bidimensional PIXcel3D 2x2. Passo 0,02°.

9.1.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos pelo método de reflexão total atenuada (ATR) utilizando um Espectrofotômetro IR Prestige-21, Shimadzu. A faixa de trabalho estabelecida foi de 4000 a 240 cm⁻¹, com 40 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução. Os dados dos espectros foram normalizados a fim de fornecerem os principais modos de vibração dos grupos funcionais existentes nas amostras.

As medidas foram realizadas no laboratório de caracterização do Departamento de Engenharia dos Materiais (DEMAT) no CEFET-MG.

9.1.7. Microscopia Eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica da Unidade de Materiais Avançados do GraNioTer/CDTN utilizando o microscópio eletrônico Zeiss Sigma VP 30kV com detector Bruker de EDS para análise química. As imagens por Microscopia eletrônica de Transmissão foram obtidas pelo microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - FEI SpiritBiotwin 120 kV, realizada no Centro de Microscopia da UFMG.

9.2. Resultados e Discussões

9.2.1. Difração de raios X

Nas imagens a seguir são apresentados o comparativo dos difratogramas das amostras de MOFs bimetálicas $Zn_xMg_{(1-x)}$ -MOF-74 (Figura 9-3) e compósitos bimetálicos $Au@Zn_xMg_{(1-x)}$ -MOF-74 (Figura 9-4). Para uma melhor visualização dos difratogramas, picos mais intensos foram colocados em destaque, enquanto os picos menos intensos são mostrados em *insets*.

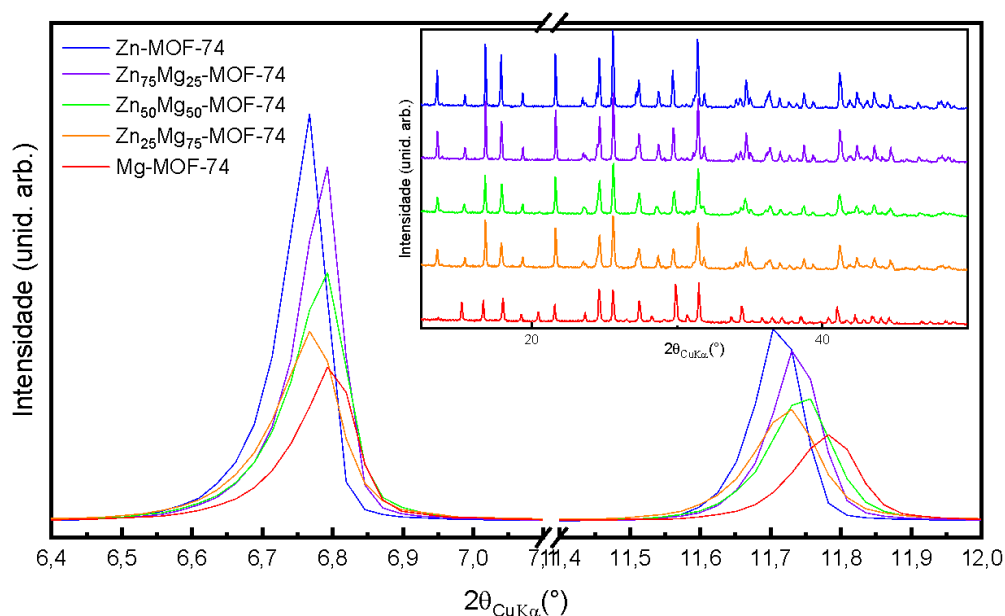


Figura 9-3: Difratogramas dos compósitos $Zn_xMg_{(1-x)}$ -MOF-74.

Na Figura 9-4, são apresentados os difratogramas dos compósitos $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$. Em comparativo com os difratogramas apresentados anteriormente Figura 5-8, observamos que a tentativa de inclusão das nanopartículas metálicas não afetou a cristalinidade das $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$. Devido à baixa concentração de ouro na solução, 0,1 a 0,2% em massa (seção 9.1.3), também não são observados os picos característicos desse metal nos difratogramas. Assim como observado anteriormente, os picos característicos das ZnMg-MOF-74 estão deslocados devido à ocupação de íons de Mg^{2+} na SBUs.

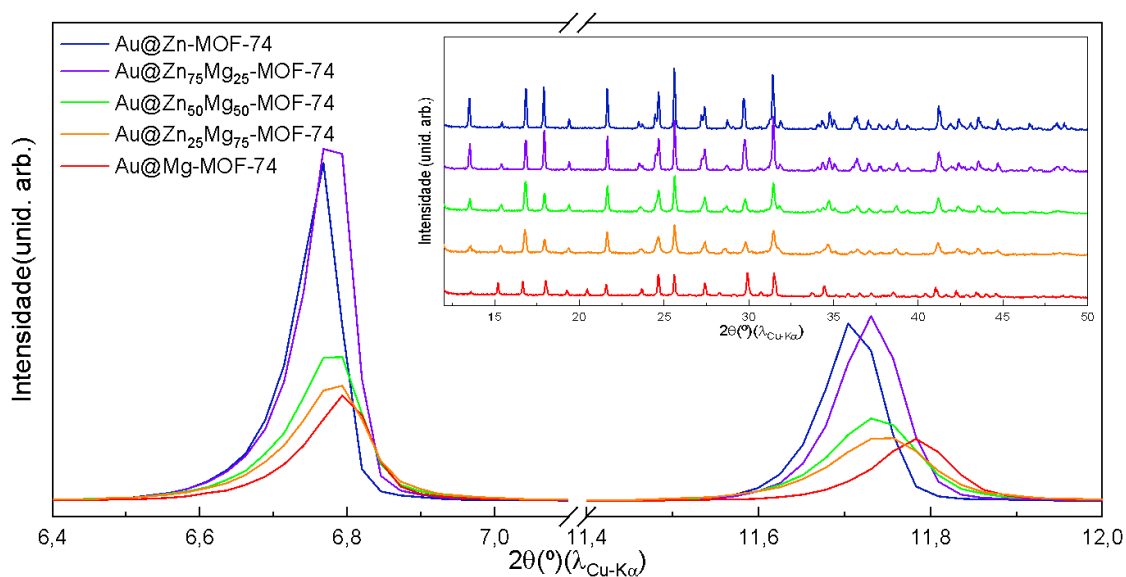


Figura 9-4: Difratogramas dos compósitos $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$.

Apesar do aumento da concentração dos íons de Mg^{2+} no meio reacional não influenciar de forma linear no aumento desses íons na SBUs, observamos que as amostras sintetizadas em um meio com menor concentração de Mg^{2+} apresentaram maior cristalinidade do que as amostras sintetizadas em meio reacional com maior concentração de Mg . Esse dado fica mais significativo quando comparamos as amostras bimetálicas $\text{Au@Zn}_{75}\text{Mg}_{25}\text{-74}$ e $\text{Au@Zn}_{25}\text{Mg}_{75}\text{-MOF-74}$, pois como observado pelo ICP-OES as amostras apresentam uma razão Zn:Mg próximas, porém a amostra $\text{Au@Zn}_{25}\text{Mg}_{75}\text{-MOF-74}$, sintetizada em um meio reacional com maior concentração de Mg^{2+} , apresentaram menor cristalinidade e menor rendimento de síntese.

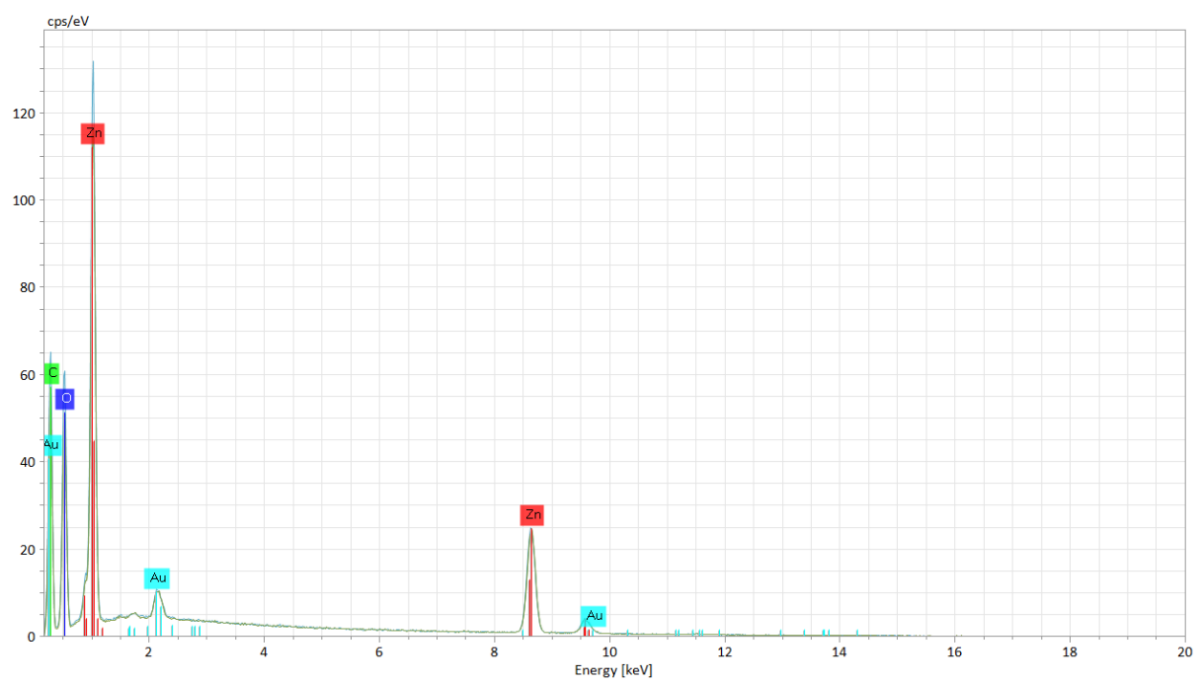
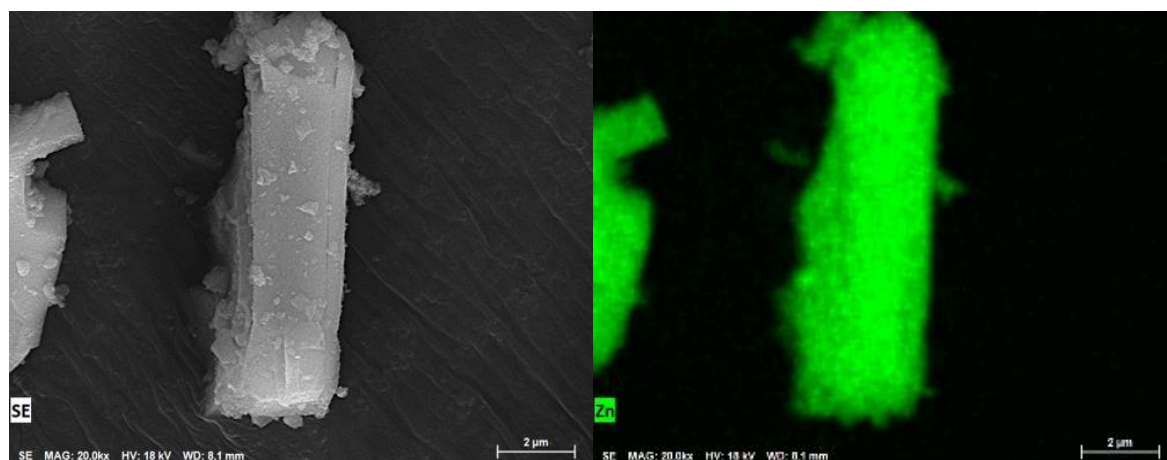
9.3. Microscopia eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva

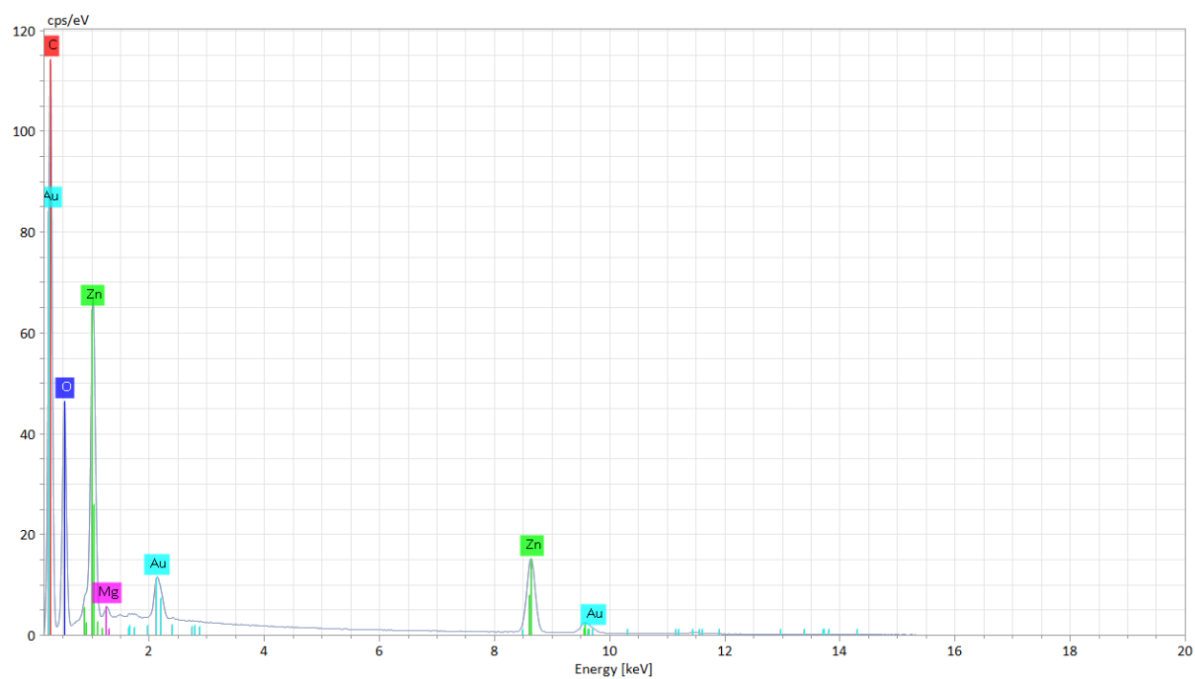
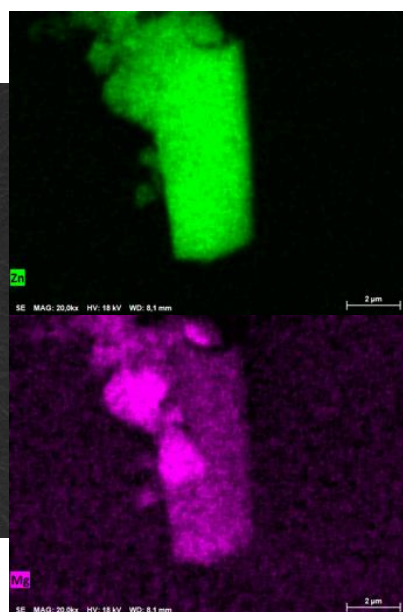
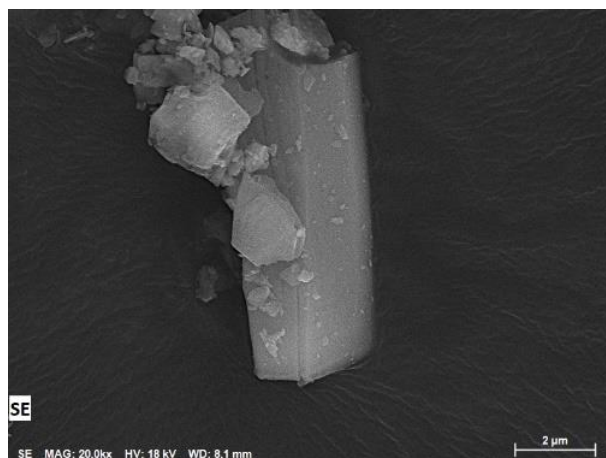
Como apresentado na seção 9.1, a técnica de ICP-OES foi utilizada para a quantificação dos elementos presentes nas amostras produzidas. Apesar das concentrações não estarem de acordo com a estequiometria utilizada na síntese, foi possível afirmar a presença dos átomos de Mg e Zn nas amostras bimetálicas. Para um maior entendimento de como esses átomos estão distribuídos dentro da estrutura das amostras bimetálicas produzidas foi utilizado a técnicas de microscopia eletrônica de varredura associada à técnica de espectroscopia por energia dispersiva.

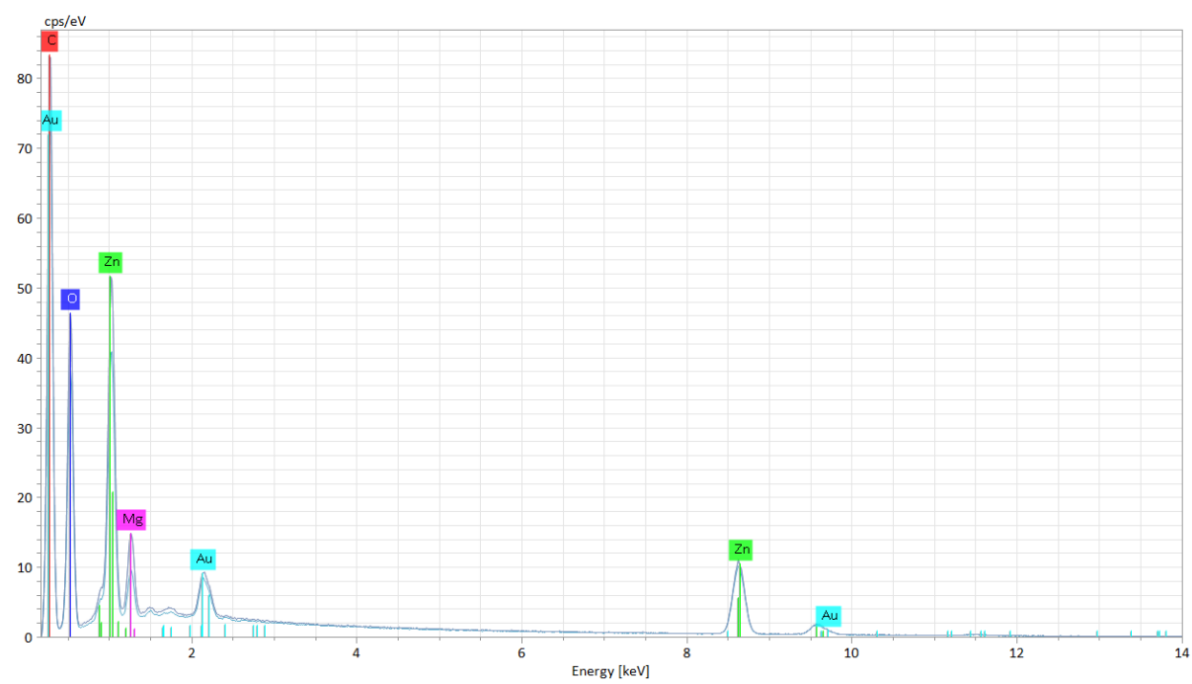
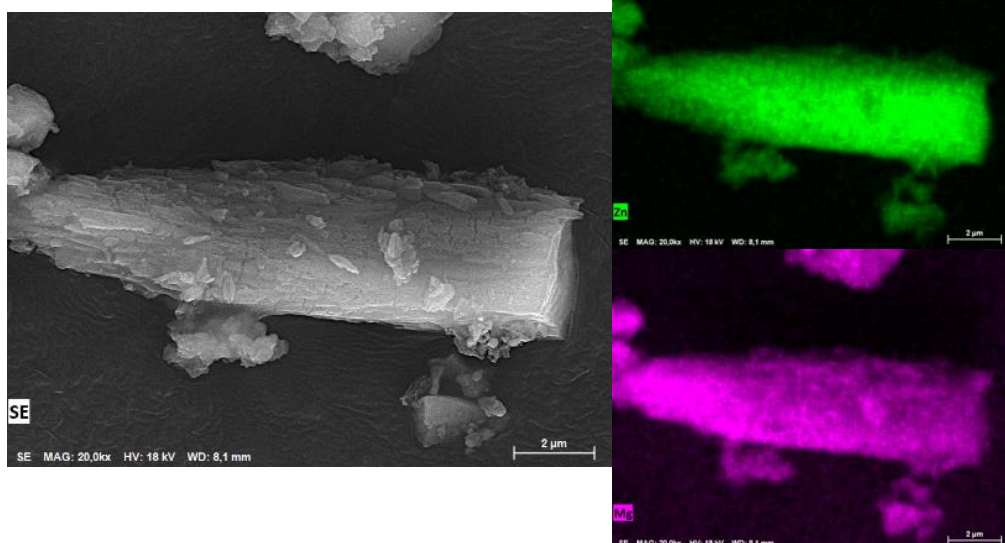
A Figura 9-5a seguir mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o detector de elétrons secundários, e os mapas associados aos espectros de energia dispersiva das amostras de $Zn_xMg_{(1-x)}MOF-74$ ($x = 1, 0,75, 0,5, \text{ e } 0$). Nas figuras os mapas de EDS nas cores verde e magenta são referentes aos espectros associados aos elementos zinco e magnésio respectivamente. As amostras foram preparadas sobre o filme de carbono e devido a isso tem se a impressão que existe uma maior concentração de carbono no substrato do que na amostra.

Em todas as imagens são mostradas amostras que melhor representavam monocristais para que fossem observados a relação de concentração dos elementos no cristal. As Figura 9-5(a e d) são referentes às MOFs monometálicas de Zn-MOF-74 e Mg-MOF-74 com a distribuição uniforme dos átomos de Zn e Mg por todo o cristal. As amostras bimetálicas de $Zn_{75}Mg_{25}$ -MOF-74 e $Zn_{50}Mg_{50}$ -MOF-74 também mostram a presença de Zn e Mg em todo o cristal. Indicando que as condições de síntese utilizadas para produzir as amostras de MOF-74 bimetálicas, apesar de favorecer uma maior concentração de zinco nas SBUs, resultaram em MOF-74 bimetálicas com distribuição uniforme dos metais em toda a estrutura e não em uma mistura de MOF-74 monometálicas.

a) Zn-MOF-74



b) $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{25}\text{-MOF-74}$ 

c) $\text{Zn}_{50}\text{Mg}_{50}\text{-MOF-74}$ 

d) Mg-MOF-74

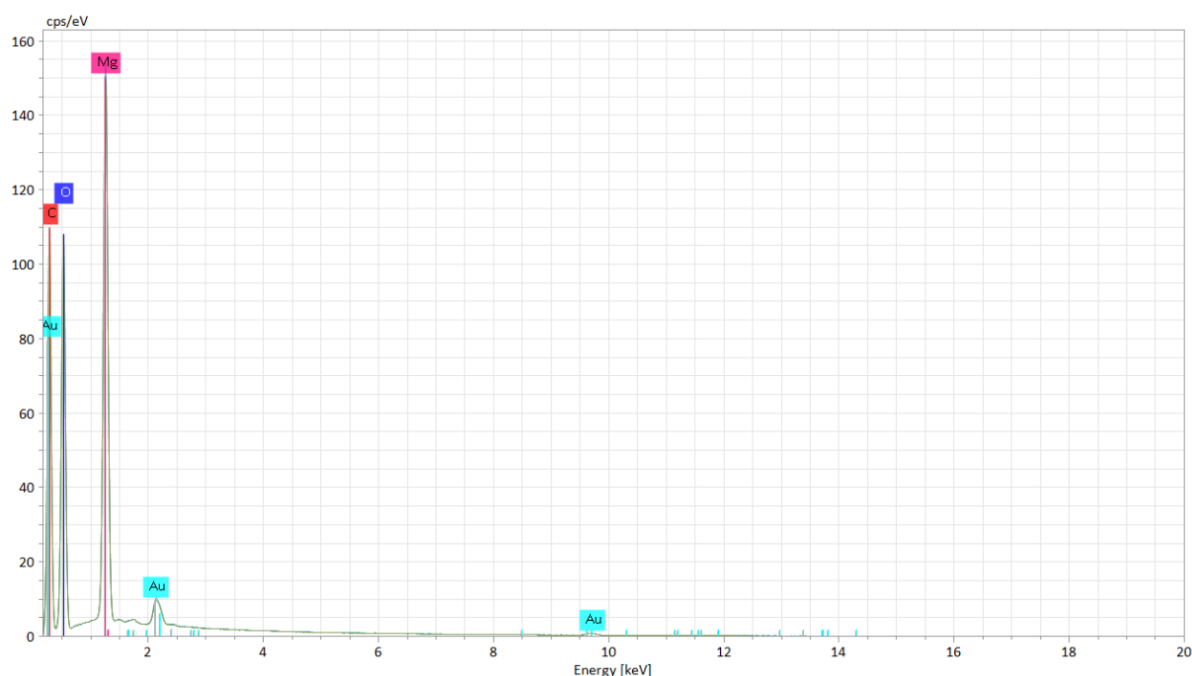
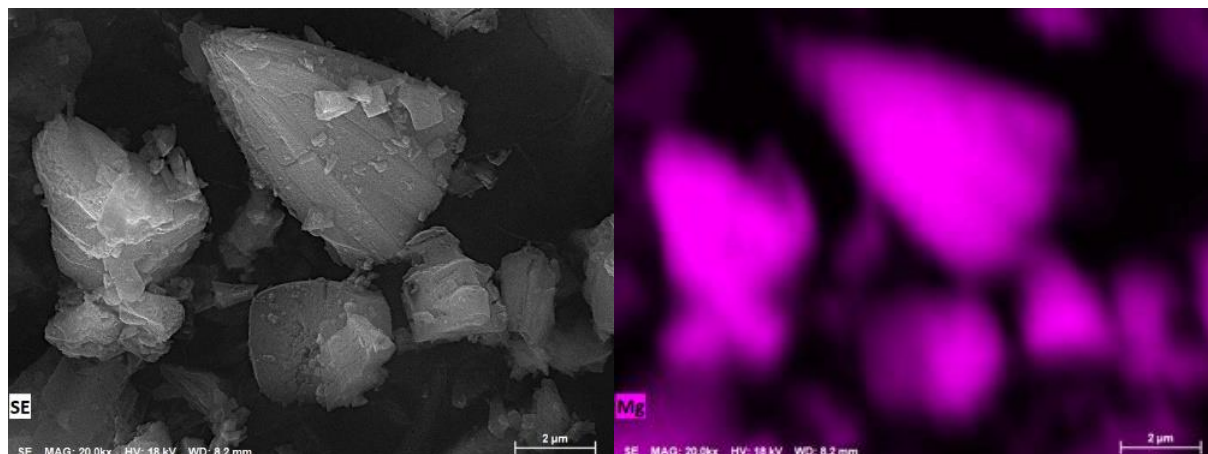
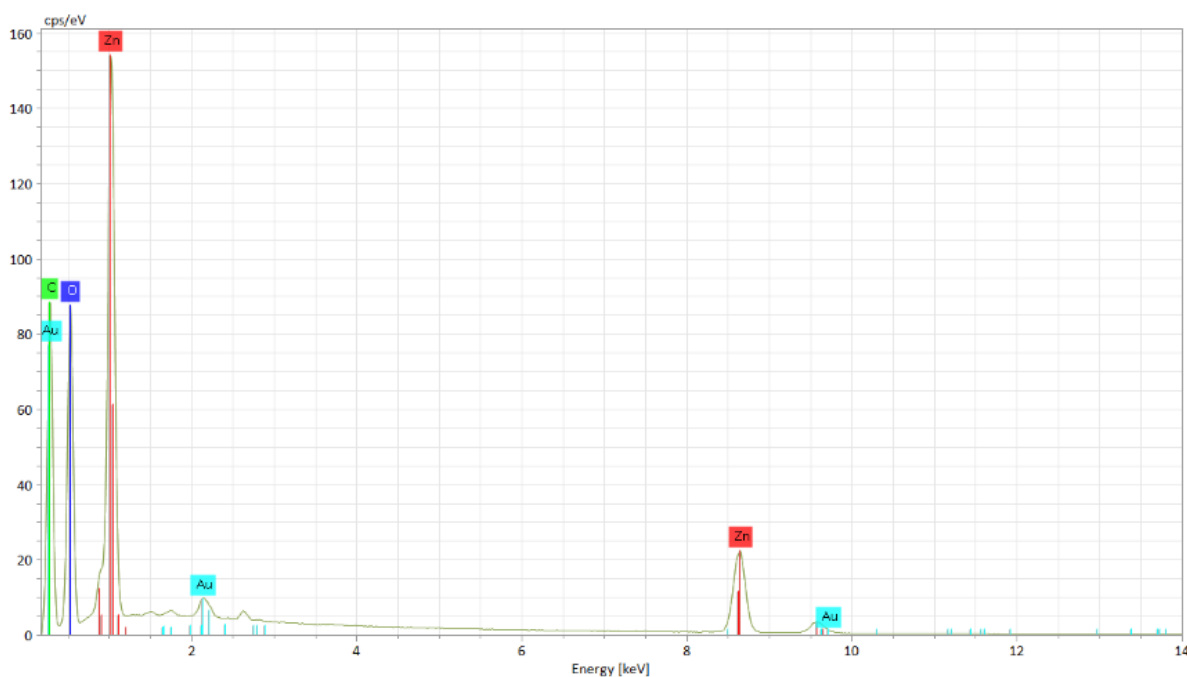
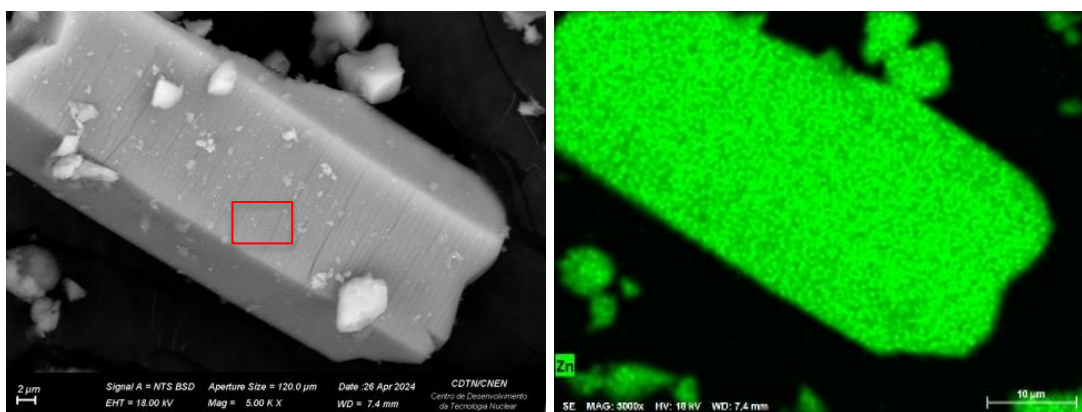


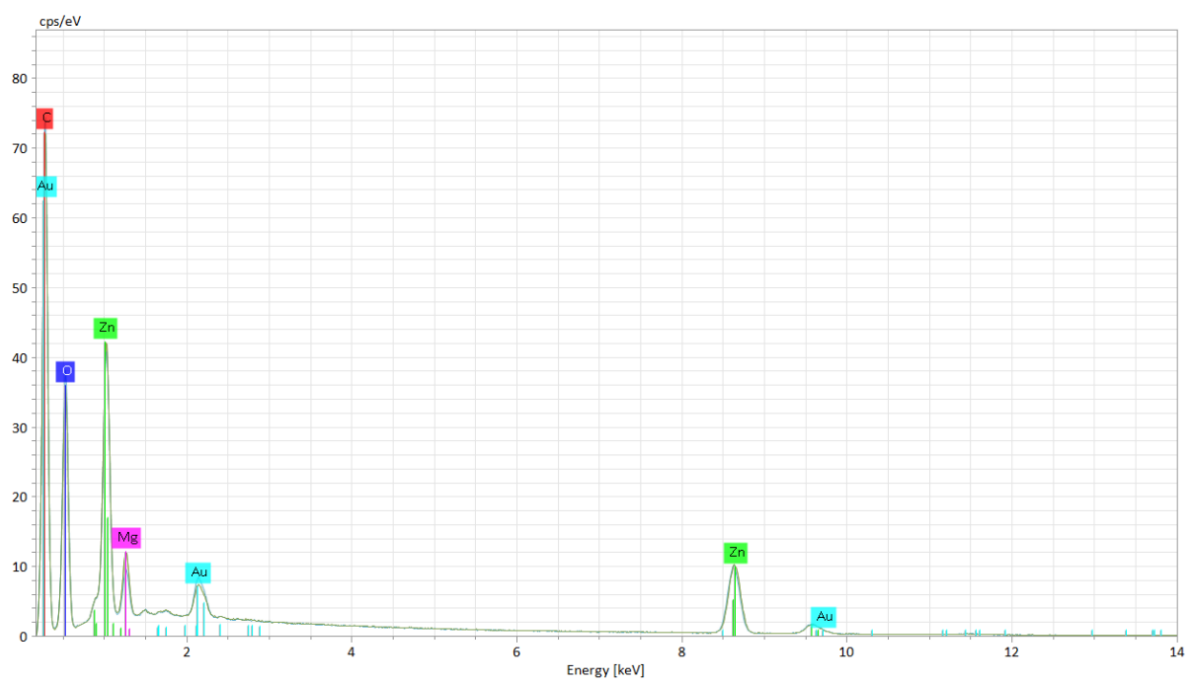
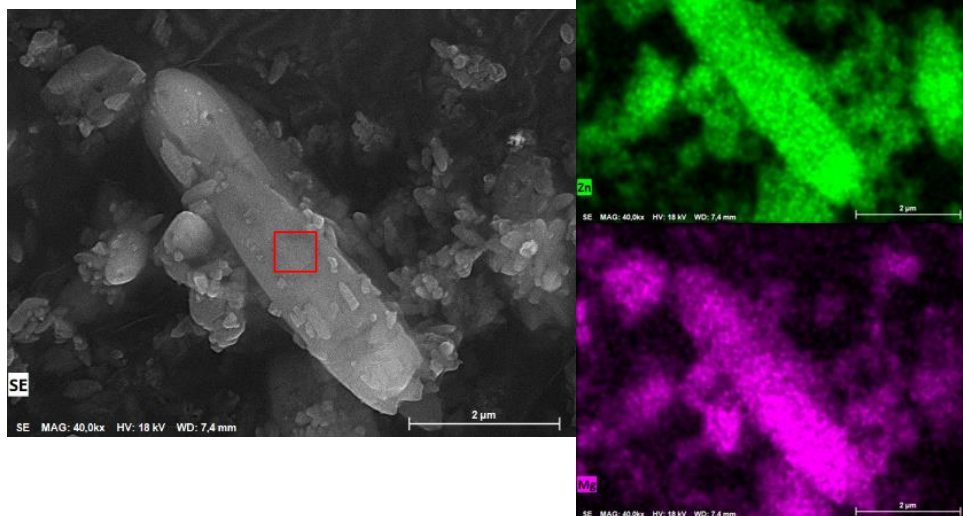
Figura 9-5: Imagens MEV e mapa de EDS das amostras produzidas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e 0). No mapa de EDS as energias relacionadas ao zinco estão em verde e o magnésio em magenta. O espectro pontual EDS é relativo à um ponto sobre o cristal.

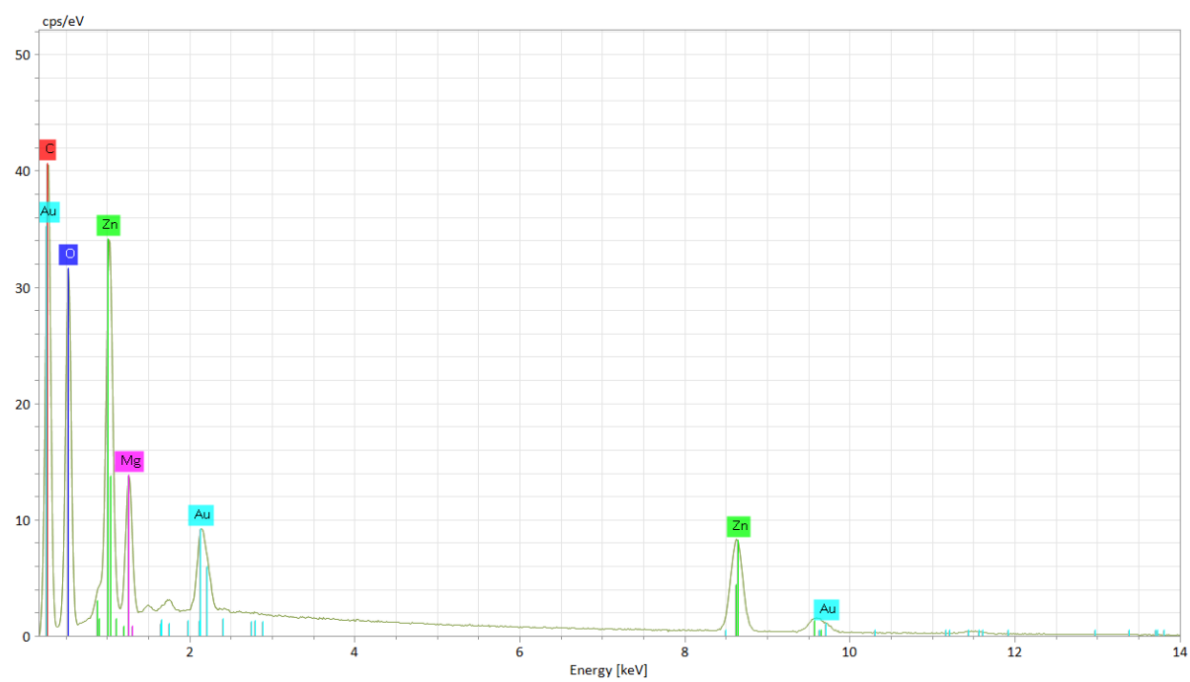
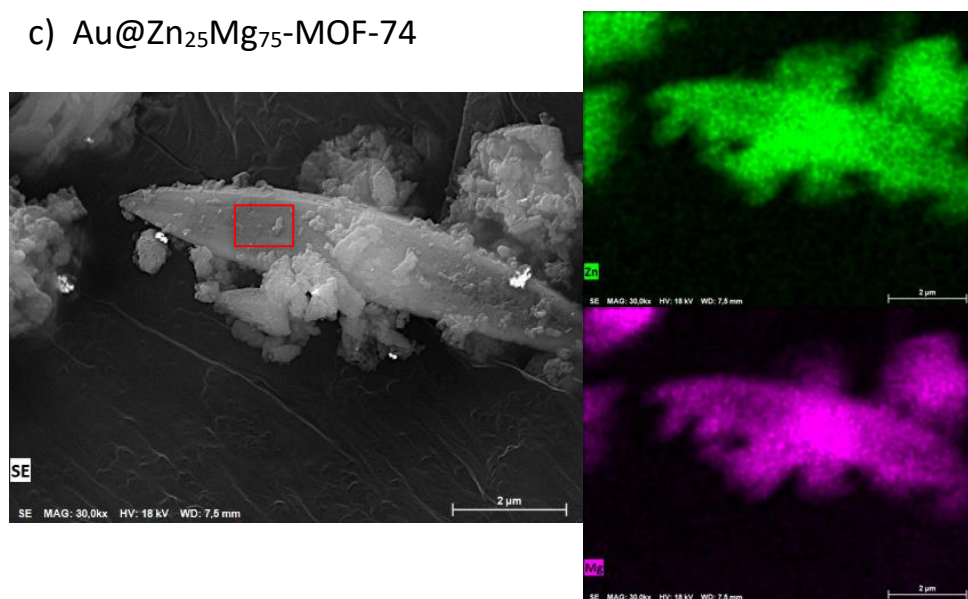
Na Figura 9-6 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o detector de elétrons retroespalhados e os mapas associados aos espectros de energia dispersiva de amostras $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ ($x = 1, 0,75, 0,25$ e 0). Nas figuras os mapas de EDS nas cores verde e magenta são referentes aos espectros associados aos elementos zinco e magnésio. Em todas as imagens foram escolhidos monocristais para uma melhor observação da relação de concentração dos elementos no cristal. As Figura 9-6 (a d) referente às MOFs monometálicas de Au@Zn-MOF-74 e Au@Mg-MOF-74 com a

distribuição uniforme dos átomos de Zn e Mg por todo o cristal. As amostras bimetálicas de $\text{Au@Zn}_{75}\text{Mg}_{25}\text{-MOF-74}$ e $\text{Au@Zn}_{50}\text{Mg}_{50}\text{-MOF-74}$ evidenciam a presença de Zn e Mg em todo o cristal. Indicando que as condições de síntese utilizadas para produzir as amostras de MOF-74 bimetálicas, apesar de favorecer uma maior concentração de zinco nas SBUs, resultaram em MOF-74 bimetálicas com distribuição uniforme dos metais em toda a estrutura e não em uma mistura de MOF-74 monometálicas de Zn-MOF-74 e Mg-MOF-74.

a) Au@Zn-MOF-74



b) $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{25}\text{-MOF-74}$ 

c) Au@Zn₂₅Mg₇₅-MOF-74

d) Au@Mg-MOF-74

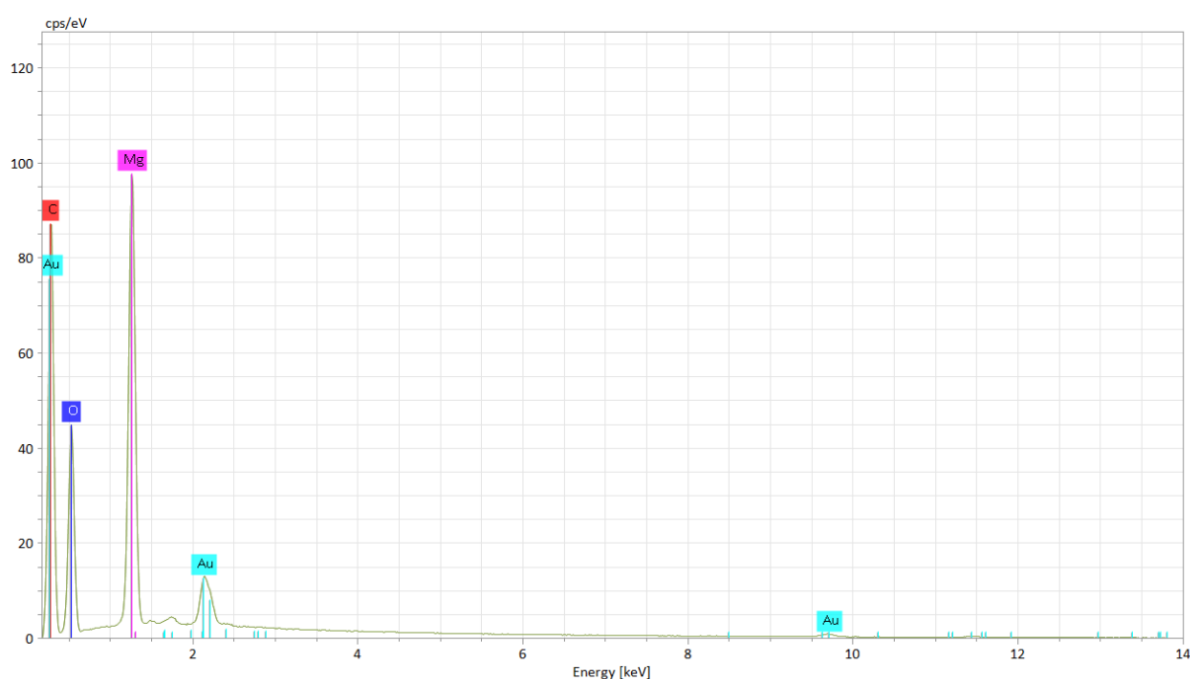
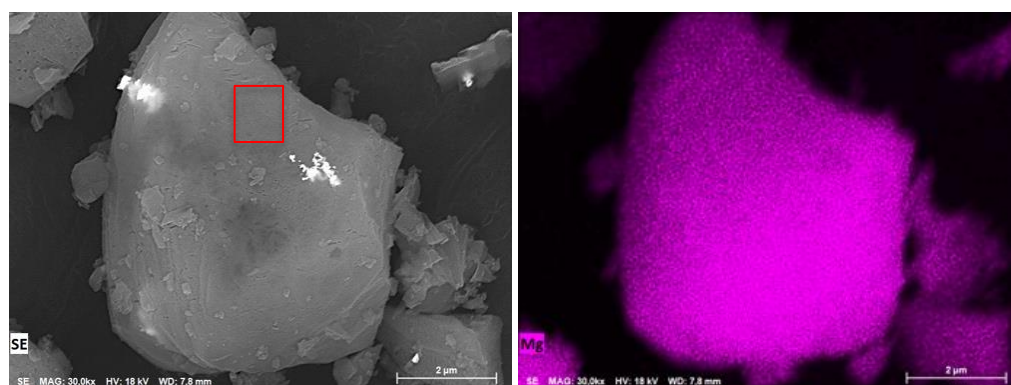


Figura 9-6:Imagens MEV e mapa de EDS das amostras produzidas Au@Zn_xMg(1-x) MOF-74 (x = 1, 0,75, 0,5, 0,25 e 0). No mapa de EDS as energias relacionadas ao zinco estão em verde e o magnésio em magenta. O espectro pontual EDS é relativo à um ponto no centro da região demarcada em vermelho nas figuras.

Para uma análise da distribuição das nanopartículas metálicas, foi utilizado o detector de elétrons de retroespalhados (BSE), pois o mesmo é sensível ao contraste de número atômico. As MOFs bimetálicas são formadas com elementos de menor número atômico, sendo Zn de número atômico 30, quando comparado ao número atômico de Au igual a 79. Nas Figura 9-7 e 9-10, as imagens de MEV com BSE as amostras Au@Zn_xMg(1-x)-MOF-74 (x = 1, 0,75, 0,25 e 0).

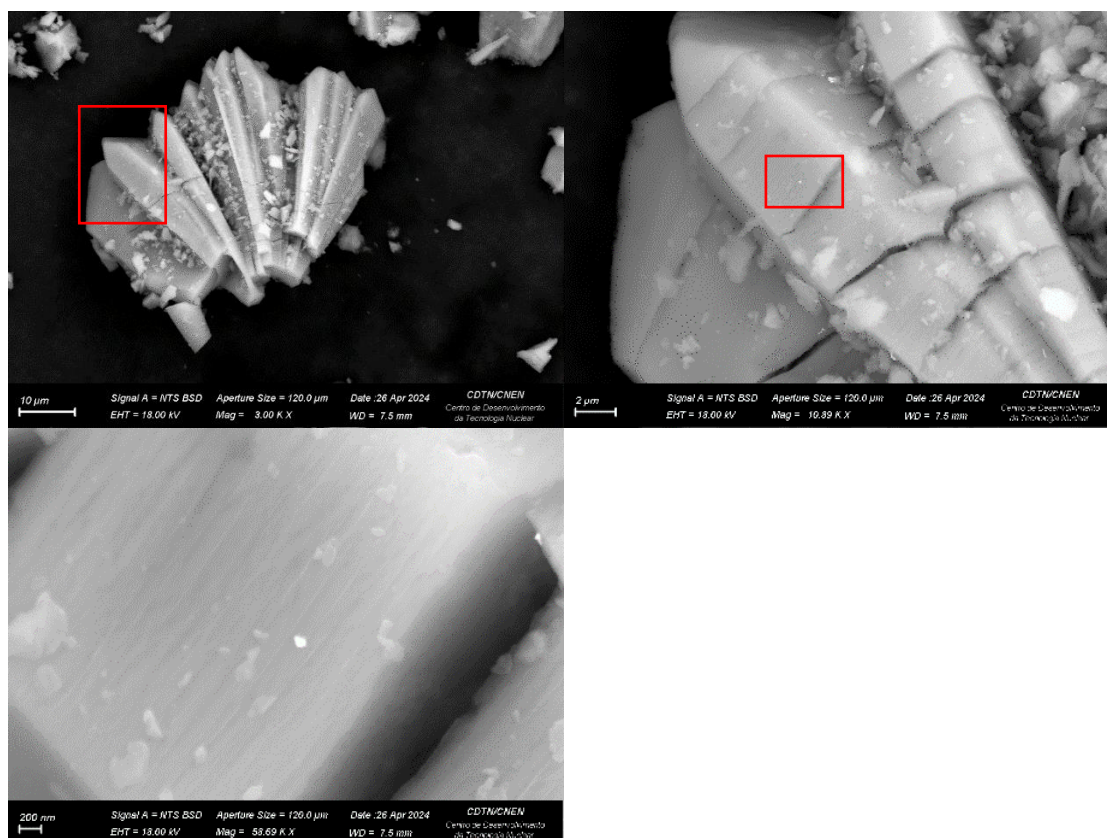


Figura 9-7: Imagens MEV utilizando o detector BSE das amostras de Au@Zn-MOF-74.

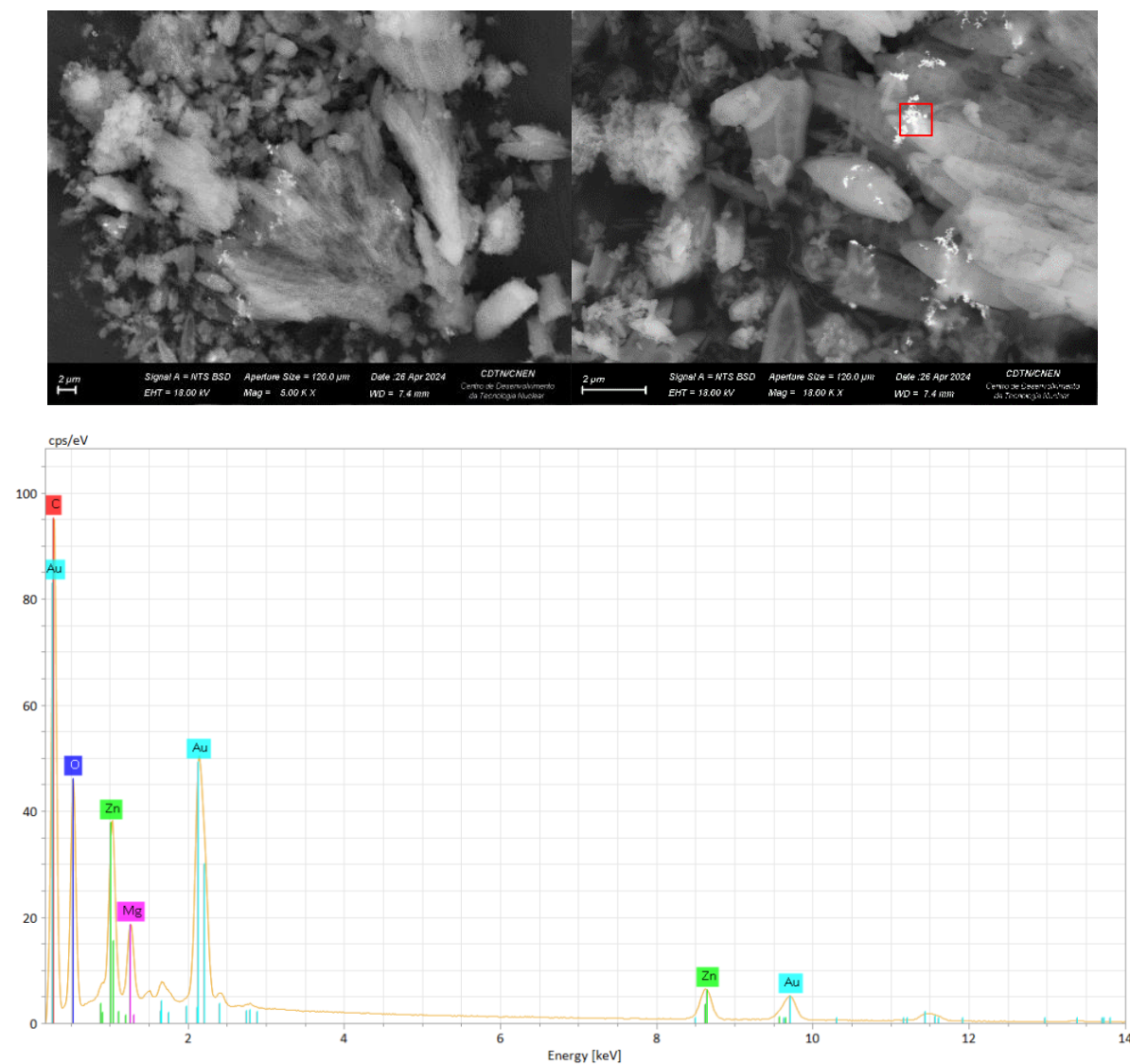


Figura 9-8: Imagens MEV com o detector BSE das amostras de Au@Zn75Mg25-MOF-74. As porções em branco são referentes às partículas de ouro.

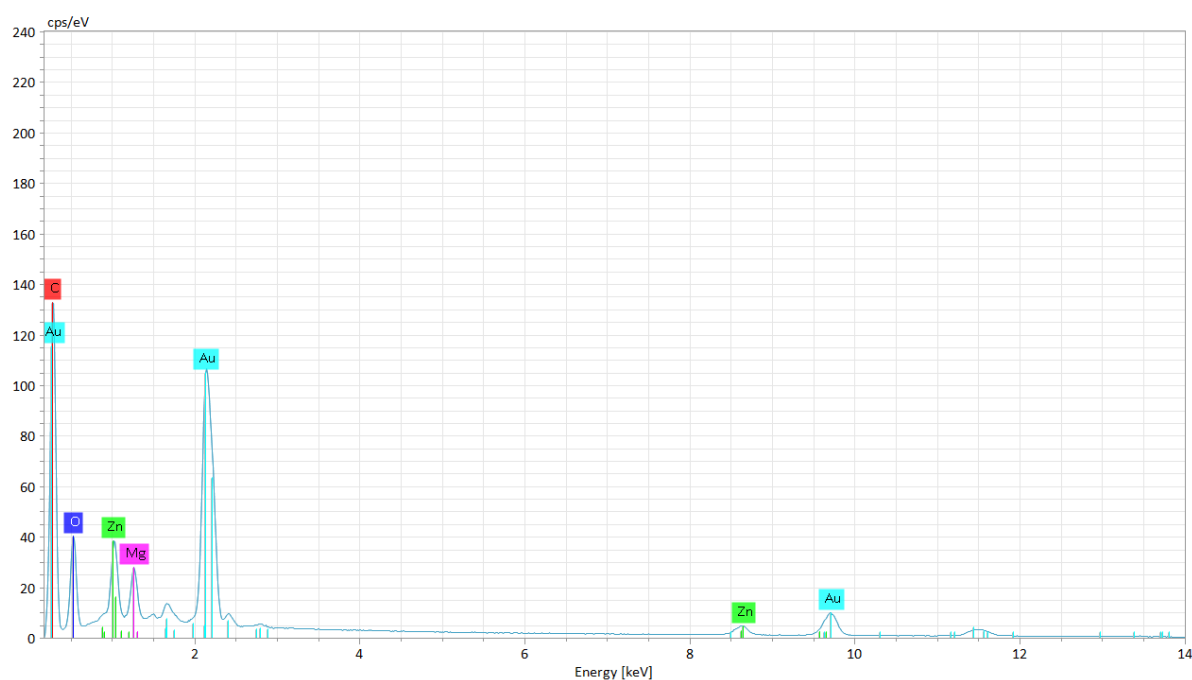
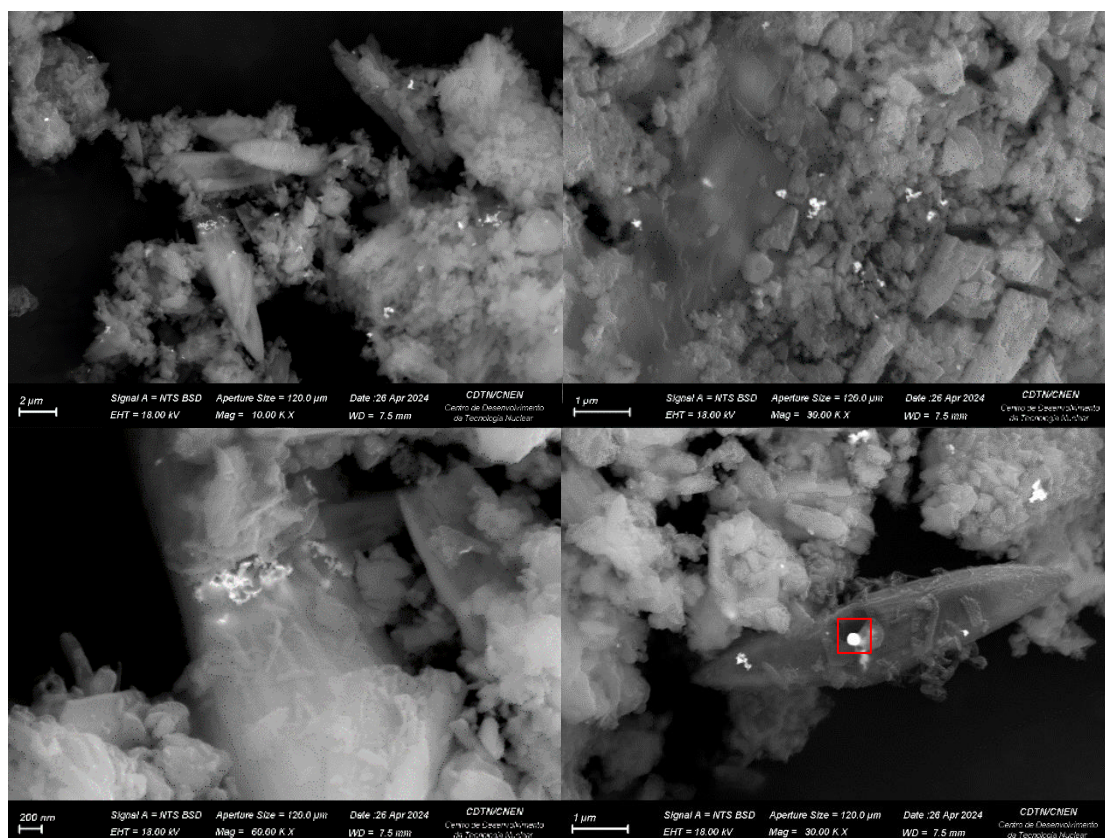


Figura 9-9: Imagens MEV com o detector BSE das amostras de Au@Zn₂₅Mg₇₅-MOF-74. As porções em branco são referentes às partículas de ouro. O espectro pontual EDS é relativo à um ponto no centro da região demarcada em vermelho na figura 9-9d.

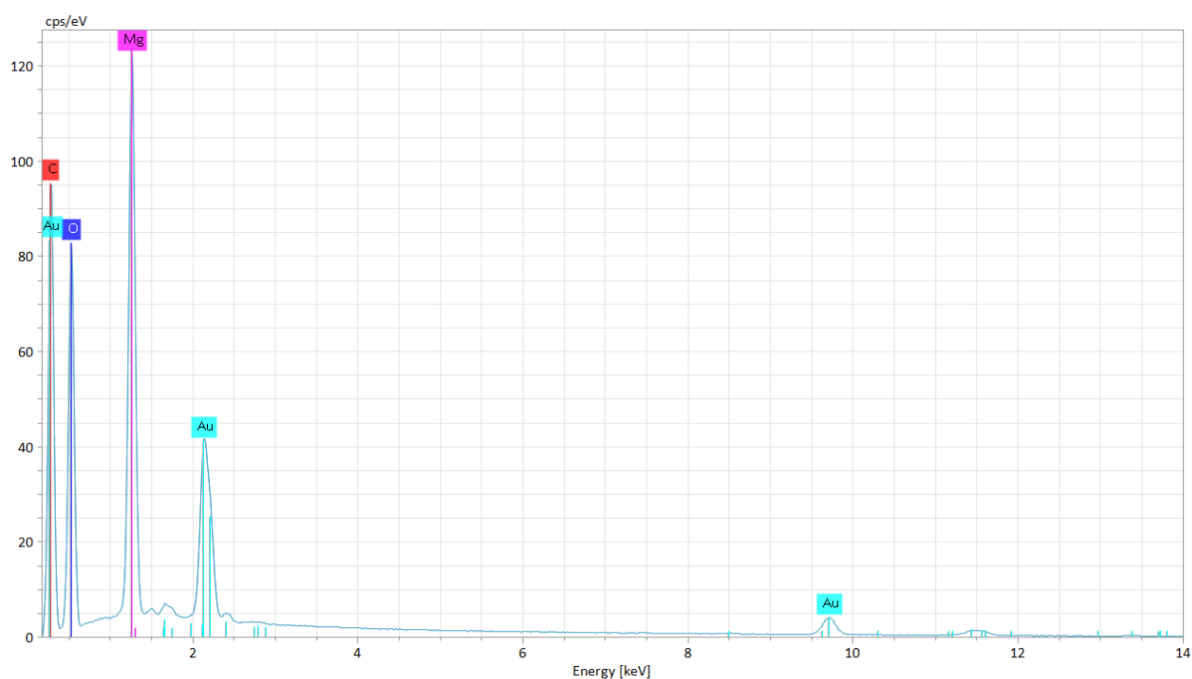
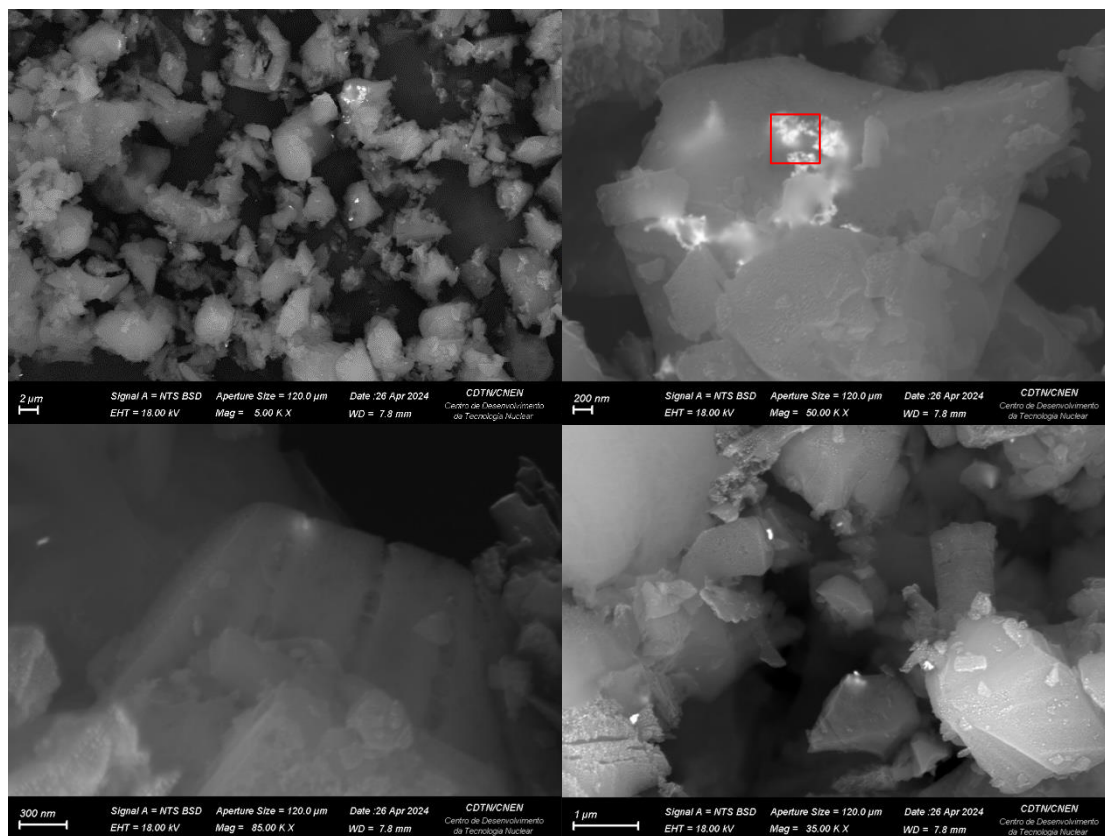


Figura 9-10: Imagens MEV com o detector BSE das amostras de Au@Mg-MOF-74. As porções em branco são referentes às partículas de ouro. . O espectro pontual EDS é relativo à um ponto no centro da região demarcada em vermelho na figura 9-10b.

Pelas imagens observamos a presença de partículas de ouro na superfície da MOF distribuídas sobre a amostra de forma não uniforme. Além disso, observamos que as partículas de ouro agregaram-se formando estruturas como mostrados nas Figura 9-8b, Figura 9-9c e Figura 9-10b como também em aglomerados como agrupamentos maiores como nas Figura 9-7c, Figura 9-8b, Figura 9-9b e Figura 9-10d e até mesmo como esferas como na Figura 9-9d. Como a microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que avalia a superfície de uma amostra ou até uma profundidade delimitada pelo volume de interação, não seria possível avaliar se existe a presença de nanopartículas ou aglomerados de ouro no centro da amostra. Porém, utilizando o detector de BSE que detecta elétrons retroespalhados provenientes de camadas um pouco abaixo da superfície, Figura 4-11, podemos observar alguns sinais nas Figura 9-10 (b e c) que possivelmente seja relacionada à presença de partículas de ouro um pouco abaixo da superfície.

Para uma melhor observação seriam necessárias outras técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão onde seria possível observar as nanopartículas dentro dos cristais das Me-MOF-74. Porém, para que a técnica fosse efetiva, também seria necessário cristais suficientemente pequenos a ponto de se tornarem “semitransparentes” à técnica de transmissão sem a necessidade de macerá-los. Pois caso contrário, não seria possível inferir se as nanopartículas observadas são oriundas da superfície da MOF ou do interior do cristal. Com isso, foi escolhida a Au@Mg-MOF-74 para um teste inicial para averiguar a possibilidade de identificar as nanopartículas dentro da MOF. A escolha dessa amostra se deve ao fato que a síntese desse material resultar em pó, diferentemente das demais, que além de pó apresentaram monocristais de tamanhos diversos. Na Figura 9-11, estão as imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro.

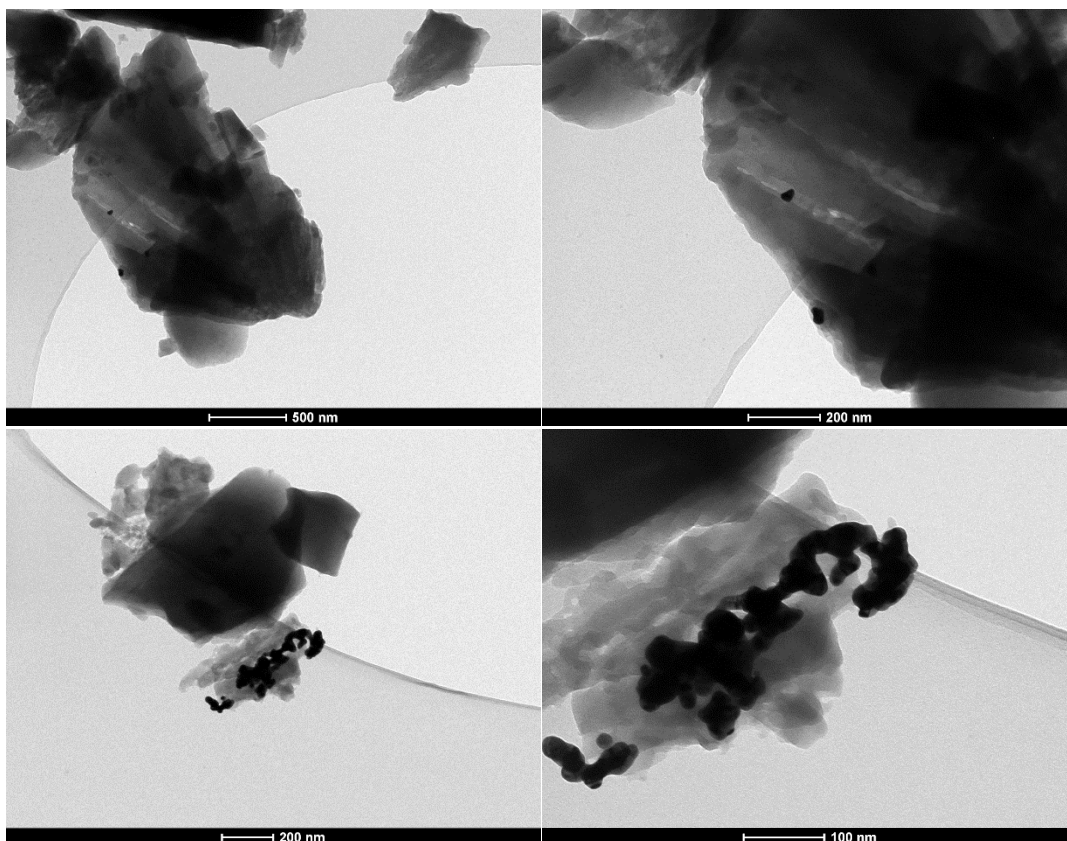


Figura 9-11: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de Au@Mg-MOF-74.

Na Figura 9-11(a e b) podemos observar que mesmo os menores cristais produzidos são grandes o suficiente para parecerem não transparente para a técnica de transmissão, mesmo assim podemos observar nas bordas das amostras de Au@Mg-MOF-74 porções mais densas associadas a presença das partículas metálicas de ouro, porém não sendo claro se estão encapsuladas ou na região da superfície como já indicada nas imagens MEV. Nas Figura 9-11 (c e d) é possível observar as estruturas maiores, como observadas nas imagens MEV, devido a agregação das nanopartículas metálicas.

9.4. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

De acordo com a literatura ⁶⁴, os modos característicos da MOF-74 são relacionados aos modos de vibração das ligações encontradas no ligante ácido 2,5 dihidróxitereftálico (2,5 DHTA) (Tabela 4-1). Na Figura 9-12, os espectros de FTIR são mostrados de forma comparativa das amostras bimetálicas produzidas. Para um melhor

entendimento das posições dos picos, na Tabela 9-4, as atribuições relacionadas à cada modo de vibração característico da Me-MOF-74⁶⁴ foram colocadas comparativamente.

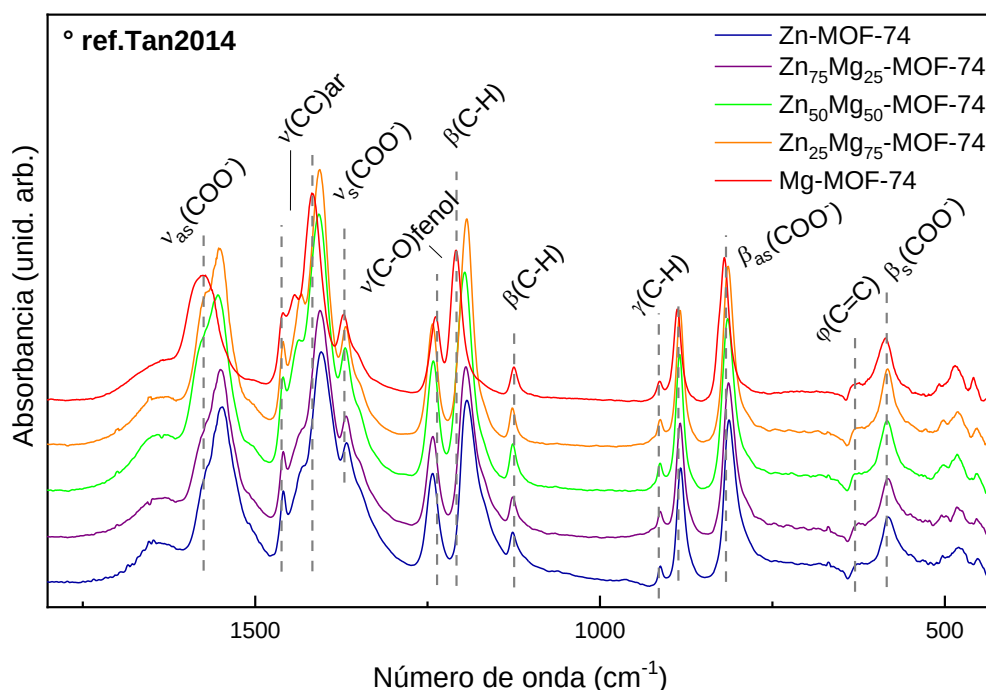


Figura 9-12: FTIR das amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e 0). Os modos de vibração foram indicados de acordo com a referência encontrada na literatura 64.

Tabela 9-4: Atribuições das bandas de absorção dos espectros de infravermelho das amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e 0).

Zn	Zn ₇₅	Zn ₅₀	Zn ₂₅	Mg	Atribuição
1547,9	1549,9	1554,7	1552,8	1575,9	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1459,2	1459,21	1459,2	1459,2	1459,2	$\nu(\text{CC})_{ar}$
		1436,0	1433,17	1442,8	$\nu(\text{CC})_{ar}$
1405,2	1406,1	1408,1	1406,2	1417,1	$\nu(\text{CC})_{ar}$
1367,6	1368,5	1369,5	1368,5	1371,4	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1243,2	1242,2	1241,2	1242,2	1238,3	$\nu(\text{C-O})_{fenol}$
1193,0	1194,9	1195,9	1193,0	1208,4	$\beta(\text{C-H})_{ip}$
1126,5	1126,1	1126,47	1127,4	1124,5	$\beta(\text{C-H})_{ip}$
912,3	912,3	913,3	912,3	913,3	$\gamma(\text{C-H})$
883,4	883,4	884,4	884,4	887,3	$\gamma(\text{C-H})$
813,0	813,0	814,9	813,9	819,8	$\beta_{as}(\text{COO}^-)$
623,9	625,0	624,9	628,8	628,8	$\phi(\text{C=C})$
582	582,5	584,45	582,5	586,4	$\beta_s(\text{COO}^-)$

Assim como discutidas para a espectroscopia Raman, observamos que os modos FTIR apresentam sensibilidade aos metais que compõem as SBUs⁶⁰. Pelos espectros

apresentados das amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ ($x = 0,75, 0,5$ e $0,25$) apresentam comportamentos semelhantes aos encontrados das amostras de Zn-MOF-74 , podendo ser associado à maior concentração de Zn nas estruturas dos sítios metálicos. Porém, observamos na amostra $\text{Zn}_{50}\text{Mg}_{50}\text{-MOF-75}$, que os modos relacionados ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ sofrem um deslocamento de aproximadamente 7 cm^{-1} . Descolamentos nessa ordem também foram observados por Chen et al.¹¹⁶, na síntese de CoNi-MOF-74 . Para os modos $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ próximo de 1443 cm^{-1} não foram observadas para amostras de Zn-MOF-74 e $\text{Zn}_{75}\text{Mg}_{25}\text{-MOF-74}$ porém é observado um alargamento na região 1459 e 1406 cm^{-1} indicando a presença desses modos.

Na Figura 9-13, são mostrados os espectros de infravermelho das amostras de $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$. Para um melhor entendimento das posições dos picos, na Tabela 9-5, as posições relacionadas a cada modo de vibração característico da Me-MOF-7464 foram colocadas de forma comparativa.

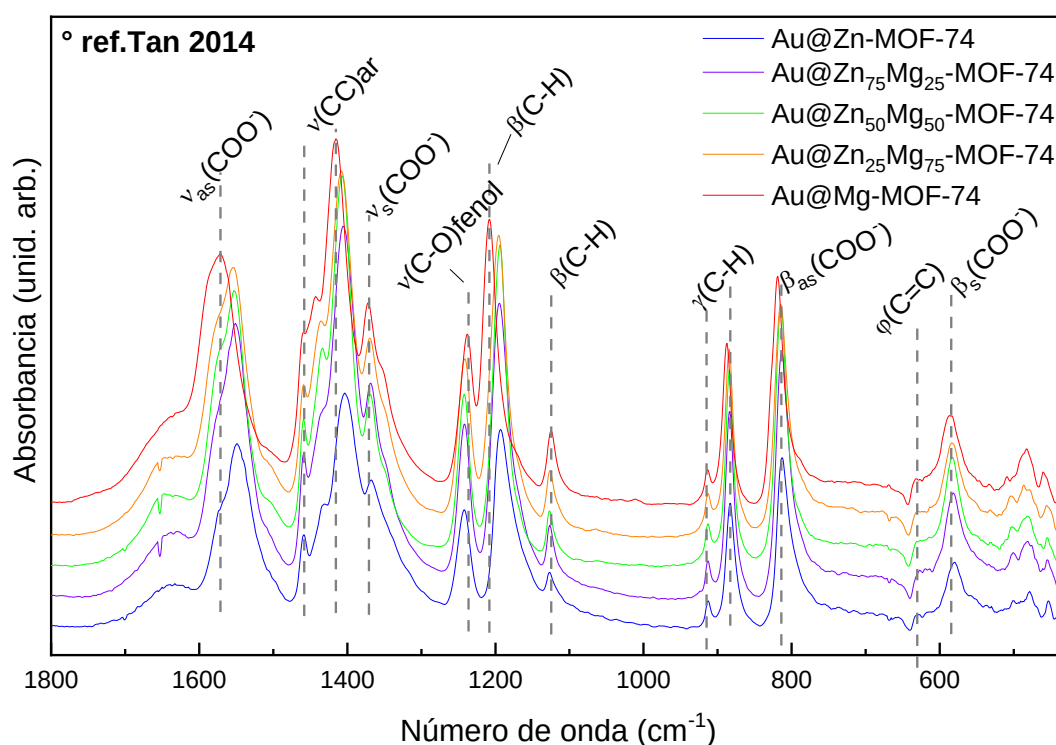


Figura 9-13: FTIR das amostras de $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e 0). Os modos de vibração foram indicados de acordo com a referência encontrada na literatura⁶⁴.

Tabela 9-5: Atribuições das bandas de absorção dos espectro de infravermelho das amostras de $Au@Zn_xMg_{(1-x)}MOF-74$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e 0).

Au@Zn	Au@Zn₇₅	Au@Zn₅₀	Au@Zn₂₅	Au@Mg	Atribuição
1548,9	1551,8	1552,7	1554,6	1572,1	$\nu_{as}(COO^-)$
1458,2	1459,2	1459,2	1459,2	1459,2	$\nu(CC)_{ar}$
1431,2		1433,2	1435,1	1442,8	$\nu(CC)_{ar}$
1403,2	1405,2	1407,1	1408,1	1415,8	$\nu(CC)_{ar}$
1367,6	1368,6	1369,5	1369,5	1371,4	$\nu_s(COO^-)$
1242,2	1242,2	1242,2	1241,2	1238,3	$\nu(C-O)_{fenol}$
1193,0	1193,9	1193,9	1195,9	1208,5	$\beta(C-H)_{ip}$
1126,5	1126,5	1126,5	1126,4	1124,5	$\beta(C-H)_{ip}$
912,4	913,3	912,4	912,4	913,3	$\gamma(C-H)$
883,4	883,4	884,4	884,4	887,3	$\gamma(C-H)$
813,0	813,9	814,9	814,95	818,8	$\beta_{as}(COO^-)$
628,8	629,2	629,7	630,7	631,7	$\phi(C=C)$
579,6	581,6	582,5	583,5	585,4	$\beta_s(COO^-)$

Assim como observado para as amostras bimetálicas, observamos que forma geral as amostras $Au@Zn_xMg_{(1-x)}MOF-74$ também apresentam espectro IR semelhante à da amostra de Zn-MOF-74, provavelmente devido à maior concentração de Zn nos sítios metálicos. Porém, a amostra $Au@Zn_{25}Mg_{75}MOF-74$, que apresentam uma relação molar de 60:40 (Zn:Mg) dos íons presentes na SBU, apresentam um deslocamento do modo $\nu_{as}(COO^-)$ de aproximadamente de 6 cm^{-1} . Comportamento semelhante foi observado com amostras bimetálicas sem a presença de ouro.

Na Figura 9-14, espectros de IR das amostras de Zn-MOF-74 e $Au@Zn$ -MOF-74 e das amostras Mg-MOF-74 e $Au@Mg$ -MOF-74 foram plotados de forma comparativa para avaliar a possível interação das partículas de ouro nas amostras. As amostras monometálicas foram comparadas para avaliar possíveis efeitos vibracionais associados à presença de diferentes metais nas SBUs. Observamos que os espectros das amostras produzidas com e sem a presença de ouro no meio reacional são muito próximos, indicando que a presença do ouro nos compósitos sintetizados não afetou os modos vibracionais da estrutura das MOFs produzidas. Isso indica, que as nanopartículas produzidas não estão dentro dos poros das MOFs, já que os modos de vibração associados ao carboxilato e fenolato são sensíveis às interações com o sítio metálico da MOF-74. Este resultado e as imagens mostradas na seção anterior (seção 9.3) indicam que as nanopartículas sintetizadas aglomeraram em estruturas

maiores e encontram-se distribuídas de forma não uniforme sobre a superfície das MOFs ou, em alguns casos, no interior do cristal. Porém, em ambos os casos, as partículas não interagem com a estrutura das MOFs ao ponto de interferir em seus modos de vibração.

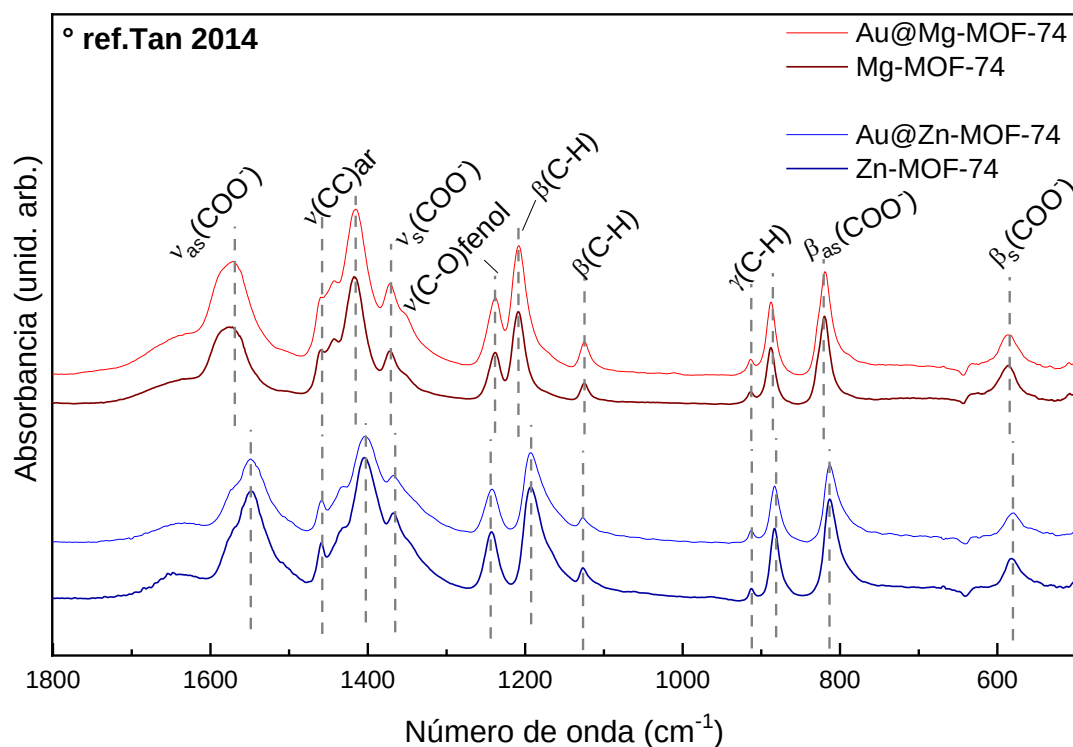


Figura 9-14: Espectros FTIR das amostras de Au@Mg-MOF-74 (vermelho), Mg-MOF-74 (marrom), Au@Zn-MOF-74 (azul) e Zn-MOF-74 (roxo).

Na Figura 9-15, todos os espectros de IR das amostras $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{MOF-74}$ foram plotados de forma comparativa. Observamos para todas as amostras uma banda alargada na região entre 3.500 à 3.000 cm^{-1} relacionada à presença de água dentro do poro das amostras produzidas, resultado do processo térmico e esvaziamento dos poros realizados. Pela grande afinidade das MOFs em as moléculas de H_2O , após o tratamento térmico era esperado que a água do ambiente fosse adsorvida pelas amostras produzidas⁵⁴.

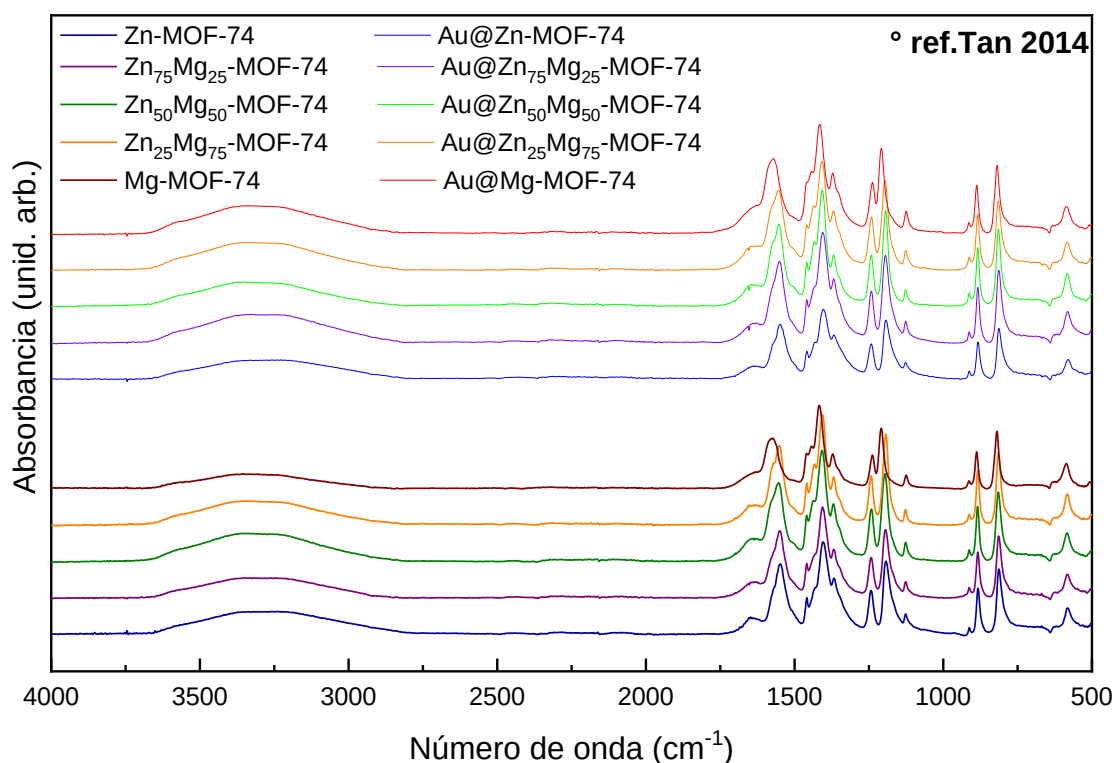


Figura 9-15: Comparativo dos espectros de FTIR de todas as amostras produzidas.

9.5. Teste de catalítico preliminar

Para avaliar a capacidade catalítica das amostras produzidas foi realizado um teste de conversão da benzilamina em dibenzilamina, via reações fotocatalíticas. Todos os testes foram realizados pela pesquisadora Dr. Ingrid Fernandes Silva no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces em Postdam, Alemanha. A dibenzilamina é um composto de interesse industrial, empregado na formulação de borracha e pneus, como inibidor de corrosão e como intermediário na indústria farmacêutica¹¹⁷. Usualmente, o sistema catalítico utilizado nesse processo é o Pd/C, pois além das propriedades catalíticas já conhecidas pelos metais nobres o suporte de carbono ativado é relevante devido sua alta porosidade, área superficial e estabilidade em ambientes extremos de pH¹¹⁷. Assim, devido à alta porosidade da Me-MOF-74, os compósitos de Au@ZnMg-MOF-74 foram testados na fotocatalise da benzilamina.

Inicialmente, uma análise de UV foi realizada para avaliar a absorção de um comprimento de onda adequado para o teste catalítico. Observamos que todas as amostras absorvem na região o azul.

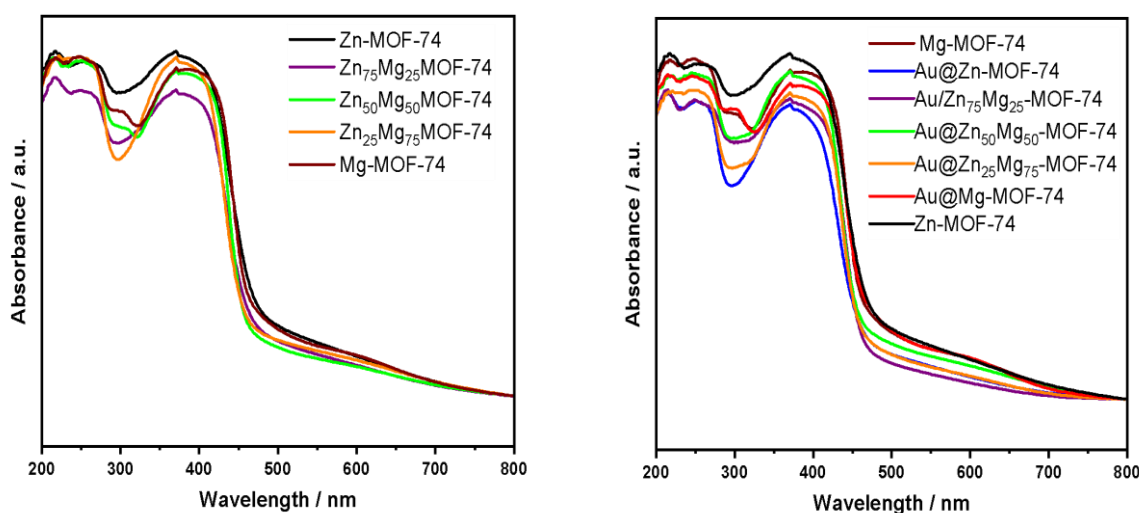


Figura 9-16: Espectro UV Vis das amostras produzidas. (a) $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ e (b) $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$.

Assim, as amostras foram testadas para a conversão da benzilamina em dibenzilamina a partir de da fotocatalise na presença de luz azul ($\sim 420\text{nm}$). Nesse processo, a benzilamina foi misturada à acetonitrila e às MOFs. A solução foi embrulhada por 1 min com O_2 , com o objetivo de favorecer o processo de oxidação. Em seguida o meio reacional foi exposto por algumas horas à luz azul para iniciar o processo fotocatalítico. Ao final do processo as amostras foram injetadas no equipamento de Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa para avaliar, onde foram identificados e quantificados o produto final da reação. A partir desses dados foi possível relacionar em porcentagem a conversão da benzilamina em dibenzilamina. Na Figura 9-17 são mostradas a relação de conversão da benzilamina em dibenzilamina em reações de 6h e 24h. Uma amostra de comparação também foi testada, denominada aqui como *blank*, onde contém apenas a benzilamina e a acetonitrila.

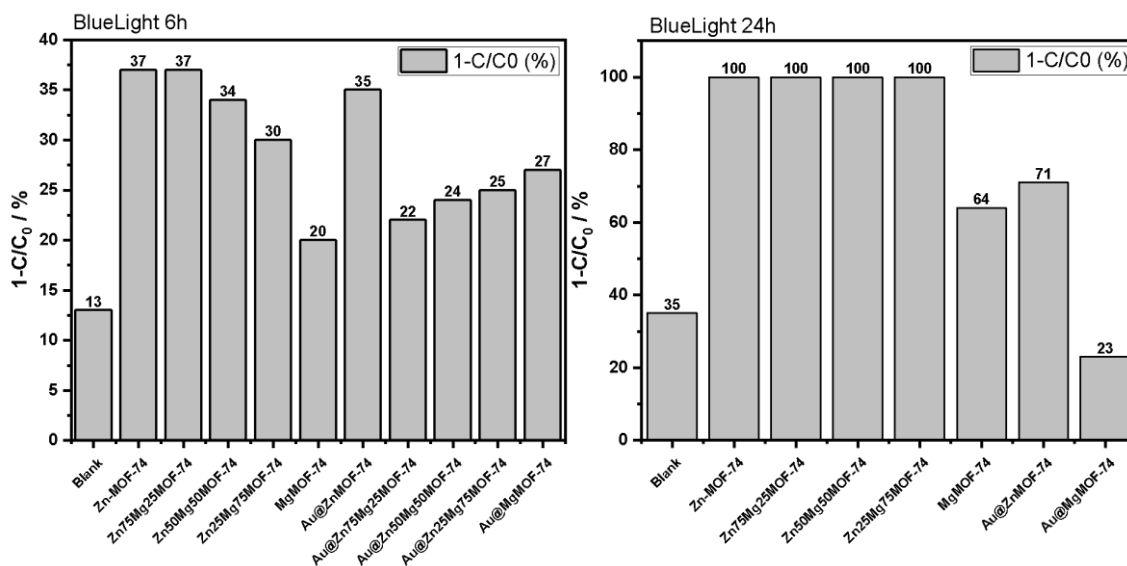


Figura 9-17: Conversão de benzilamina em dibenzilamida na presença das amostras produzidas de $Zn_xMg_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ e $Au@Zn_xMg_{(1-x)}\text{-MOF-74}$, (a) eficiência de conversão na presença de todas as amostras produzidas em 6h e (b) teste de 24h das amostras que apresentaram melhores resultados em 6h.

Pela Figura 9-17 a, observamos que as amostras produzidas sem a presença de ouro possuem uma melhor eficiência de conversão da benzilamina em dibenzilamina. Mesmo assim, observamos em comparativo com a amostra padrão descritas como *blank*, que mesmo a amostra com menor rendimento de conversão Mg-MOF-74 tem uma capacidade catalítica para a reação. Em comparativo com aos dois grupos de amostras $Zn_xMg_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ e $Au@Zn_xMg_{(1-x)}\text{-MOF-74}$, a amostra com 100% de Zn nas *SBU*s apresentam uma maior eficiência na conversão da benzilamina quando comparadas as amostras bimetálicas e a monometálica com Mg na *SBU*. Em um segundo momento, as amostras com melhor eficiência foram testadas para a conversão em 24h. Nesse caso, foram observadas mais uma vez que as amostras $Zn_xMg_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ apresentam maior eficiência na conversão da benzilamina quando comparadas as amostras de $Au@Zn\text{-MOF-74}$ e $Au@Mg\text{-MOF-74}$. Em comparativo com as amostras de $Zn_xMg_{(1-x)}\text{-MOF-74}$, foi observado que todas as amostras que contem Zn na sua estrutura atingiram 100% da conversão da benzilamina em dibenzilamina. Esses dados, embora preliminares, sinalizam que a diferença da concentração dos metais que ocupam das *SBU*s influencia diretamente na capacidade catalítica dos materiais^{68,110,111,116,118-120}.

9.6. Conclusão

Nesse trabalho foi apresentado a síntese de MeMe-MOF-74 bimetálicas de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74 e a tentativa de produção de compósitos de $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74. Todo o processo de síntese foi realizado pelo método de síntese solvotérmico sendo que para os nanocompósitos de $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74 foi incluída as nanopartículas de ouro, previamente produzidas por métodos *bottom up*, no meio reacional solvotérmico. Apesar das relações estequiométricas utilizadas na síntese não terem se mantido nas amostras produzidas, pelas caracterizações realizadas permitem confirmar a produção de ZnMg-MOF-74. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, o que permite garantir a síntese de amostras de MOF-74, sem a presença de outras fases cristalinas. Foi possível observar que as MOFs bimetálicas de ZnMg-MOF-74 apresentam picos de difração em posição intermediárias aos picos característicos das MOFs monometálicas de Zn-MOF-74 e Mg-MOF-74. O deslocamento dos picos de amostras bimetálicas em comparação às MOFs monometálicas é associada ao rearranjo da estrutura para a ocupação em átomos menores, no caso de Mg, nas SBU. Foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de Energia dispersiva para confirmar a presença dos átomos de Zn e Mg na estrutura das MeMe-MOF-74 produzidas. Para um estudo das nanopartículas metálicas nas amostras dos nanocompósitos de $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74 foi utilizada o detector de elétrons retroespalhados para melhor observar onde essas partículas encontram-se na amostra. Inicialmente foi observado que parte as nanopartículas produzidas com cerca de 10 a 30 nm, aglomeraram-se formando grandes estruturas ramificadas que podem ser observadas na superfície da amostra. Porém, foi possível observar indícios que existem alguma dessas partículas, mesmo aglomeradas, um pouco a baixo da superfície da MOF-74. Devido a dimensão das partículas de ouro aglomeradas e sua disposição em relação às amostras, não foi observada a influência do Au nos modos de vibração característico da $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}$ -MOF-74. Como prova de conceito, foi realizado um teste para avaliar a capacidade catalítica das amostras produzidas. Com esse teste foi observado que no processo de fotocatalise de benzilamina para a dibenzilamina, a presença do ouro das amostras não foi significativa para o aumento da eficiência catalítica das MOFs. Da mesma forma, quando avaliado a eficiência catalítica das amostras entre as amostras bimetálicas e monometálicas, foi observado que as amostras que o grupo de

amostras $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ apresentaram maior eficiência catalítica quando comparadas as amostras $\text{Au@Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{-MOF-74}$ e quando comparamos as amostras observamos que as amostras monometálicas de Zn apresentam maior eficiência de conversão da benzilamina quando comparada às demais de seus grupos.

O processo de síntese da MeMe-MOF-74 com sítio bimetalico utilizado foi bem sucedido e não foram encontradas evidências de crescimento de estruturas do tipo Zn/Mg-MOF-74 ou do tipo Zn-MOF-74/Mg-MOF-74 nas condições utilizadas.

10. Conclusão Geral

Esse trabalho permitiu o estabelecimento de rotas e mecanismos de produção e de caracterização de Me-MOF-74, de MeMe-MOF-74, Np@Me-MOF-74 e Np@MeMe-MOF-74 (Me= Zn, Co, Ni, Mg, Np=Au, Pt, Ag). Nele foram empregadas técnicas de produção destes materiais com alto rendimento e técnicas acessíveis como DRX e FTIR/RAMAN para avaliar a eficácia da síntese e a interpretação de processos de interação da estrutura das MOFs com moléculas e nanopartículas metálicas em sua superfície e/ou dentro dos poros.

Conseguimos dominar a produção de Me-MOF-74 e MeMe-MOF-74 (Me=Co, Zn, Ni e Mg) em processos solvotérmicos comparáveis às da literatura e as MOFs obtidas, foram submetidos a processos de inclusão de gases decoração por partículas metálicas (Ag, Au, Pt).

Monocristais foram submetidos a condições de alta temperatura e baixa pressão para ativação dos sítios metálicos e a subsequente inclusão dos gases argônio, metano ou nitrogênio em seus poros. Pelas caracterizações realizadas, foi possível constatar de forma direta, via a difração de raios X por amostras monocristalinas, que o processo de ativação dos poros foi bem sucedido, uma vez que monocristais de Zn-MOF-74 e Co-MOF-74, inicialmente com sítios metálicos coordenados com DMF, apresentarem apenas moléculas de água na coordenação dos metais após o tratamento. De fato, moléculas de água parecem ter sido adsorvidas pela MOF após os cristais serem expostos ao ambiente devido à alta afinidade da MOF-74 com água. Importante destacar que devido à observação de densidade eletrônica residual dentro dos poros após a ativação é possível também inferir a possibilidade de que moléculas de argônio, metano ou nitrogênio também estejam dentro do poro, porém desordenados. O dado que sustenta essa possibilidade é a observação de uma maior densidade eletrônica dentro do poro das MOFs depois do processo de troca de moléculas nos poros e pelos deslocamentos dos modos Raman associados ao grupo fenol mostrando a interação do mesmo com outras moléculas. Uma forma de explorar melhor esse fenômeno será reproduzir este estudo utilizando um sistema que permita a caracterização *in situ* dos cristais durante os processos de ativação dos poros.

Dados de difração de Raios X confirmam a estabilidade da Zn-MOF-74 durante o processo de decoração por nanopartículas de Pt crescidas em meio aquoso por redução dos cátions de Pt^{2+} pelo agente redutor NaBH_4 . Análises MET indicaram que muitas nanopartículas de Pt formadas têm dimensões maiores que os poros da Zn-MOF-74, sugerindo sua localizadas na superfície do material formando compósitos do tipo PtNP/Zn-MOF-74.

Propusemos um novo método de decoração de cristais Zn-MOF-74 por nanopartículas metálicas de Pt, Au e Ag obtidas por fotoredução de íons metálicos em solução aquosa. Por esse processo as MOFs, previamente produzidas via síntese solvotérmica, foram submetidas a um ambiente aquoso na presença de precursores metálicos (Pt^{2+} , Au^{3+} e Ag^+) para que esses íons metálicos fossem reduzidos via fotoredução e formassem nanopartículas. Análise das amostras por técnicas de DRX e RAMAN mostraram que processo proposto não degrada ou muda a cristalinidade das Zn-MOF-74. Imagens de TEM revelaram nanopartículas metálicas entre 2 a 12 nm de diâmetro decorando a superfície das MOFs. Com essa nova metodologia ficou demonstrado que é possível decorar partículas e filmes de Zn-MOF-74 de forma rápida e controlada sem a necessidade de adição de surfactantes adicionais.

Outra linha de pesquisa desenvolvida foi a produção de MOFs bimetálicas de ZnMg-MOF-74. A motivação desse estudo foi a possibilidade de produzir diferentes MOFs bi- e multimetálicas que apresentem propriedades superiores às MOFs monometálicas. A síntese das ZnMg-MOF-74 foi feita por processos solvotérmicos no quais diferentes concentrações dos precursores de Zn^{2+} e Mg^{2+} foram testados. Assim como outros trabalhos publicados sobre MOFs bimetálicas, foi observado que a estequiometria da síntese não foi mantida nas amostras de ZnMg-MOF-74. Pela análise de ICP-OES foi observado que a concentração de Zn nas estruturas da MOF-74 é maior se comparada à de Mg. É possível que exista uma preferência na ligação do Zn nos ligantes orgânicos quando comparado ao Mg. Porém, isso precisa ser comprovado variando as condições da síntese utilizada, como a temperatura, para avaliar a concentração de Zn/Mg nas SBUs. A síntese de ZnMg-MOF-74 materiais foi comprovada pela Microscopia Eletrônica de Varredura com o detector de espectros de energia dispersiva, através da qual foi possível confirmar distribuição homogênea dos metais Zn e Mg nos monocristais de ZnMg-MOF-74. MOFs bimetálicas de ZnMg-MOF-74 apresentaram espectros IR semelhante ao da Zn-MOF-74. Porém, foi observado mudança na

frequência dos modos com a variação da a concentração de Mg dentro das em valores intermediários àqueles observados para MOFs monometálicas.

Também tentamos produzir estruturas *core@shell* das Au@ZnMg-MOF-74. Nele nanopartículas, previamente sintetizadas pelo processo *bottom-up*, foram inseridas no meio reacional da síntese solvotérmica de ZnMg-MOF-74. A expectativa era fazer com que as nanopartículas funcionassem como ponto de nucleação das MOFs e que, desta forma, as MOFs crescessem em torno das nanopartículas. Com as análises de difração de raios X e IR foi confirmado que a presença de nanopartículas de Au não interferiram na formação de ZnMg-MOF-74. Com as análises de microscopia eletrônica de varredura foi observado que as nanopartículas adicionadas ao meio reacional foram ancoradas na superfície ou logo abaixo da superfície das ZnMg-MOF-74. Foi observado também que um grupo de nanopartículas se aglomeraram formando estruturas ramificadas. Em um teste preliminar sobre a capacidade catalítica das amostras de ZnMg-MOF-74 e de Au@ZnMg-MOF-74 na conversão da benzilamina em dibenzilamina foi observado que a presença de ouro nos compósitos diminuiu a eficiência catalítica das amostras quando comparada com o grupo de amostras sem ouro. Também foi observado a maior eficiência das amostras monometálicas de Zn quando comparadas as demais de seus grupos na conversão da benzilamina em dibenzilamina. Esse trabalho é importante, pois indica a possibilidade de construir MeMe-MOF-74 específicas que sejam mais eficientes em condições e aplicações específicas.

11. Referências

- (1) Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S. *Introduction to Reticular Chemistry*; Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9783527821099>.
- (2) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Liu, X. W.; Bueno-Perez, R.; Wang, S. D.; Wiggin, S. B.; Wood, P. A.; Fairen-Jimenez, D. Targeted Classification of Metal-Organic Frameworks in the Cambridge Structural Database (CSD). *Chem Sci* **2020**, *11* (32), 8373–8387. <https://doi.org/10.1039/d0sc01297a>.
- (3) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 2618–2625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00441>.
- (4) Cohen, S. M. Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, *112* (2), 970–1000. <https://doi.org/10.1021/cr200179u>.
- (5) Konstas, K.; Osl, T.; Yang, Y.; Batten, M.; Burke, N.; Hill, A. J.; Hill, M. R. Methane Storage in Metal Organic Frameworks. *J Mater Chem* **2012**, *22* (33), 16698–16708. <https://doi.org/10.1039/c2jm32719h>.
- (6) Morris, R. E.; Wheatley, P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, *47* (27), 4966–4981. <https://doi.org/10.1002/anie.200703934>.
- (7) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review on Contemporary Metal-Organic Framework Materials. *Inorganica Chim Acta* **2016**, *446*, 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>.
- (8) Yusuf, V. F.; Malek, N. I.; Kailasa, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega* **2022**, *7* (49), 44507–44531. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>.
- (9) Dhakshinamoorthy, A.; Li, Z.; Garcia, H. Catalysis and Photocatalysis by Metal Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2018**, *47* (22), 8134–8172. <https://doi.org/10.1039/C8CS00256H>.

- (10) Gao, C.; Lyu, F.; Yin, Y. Encapsulated Metal Nanoparticles for Catalysis. *Chem Rev* **2021**, *121* (2), 834–881. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00237>.
- (11) Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; Duchene, J. S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Chen, X.; Ma, J.; Chye, S.; Loo, J.; Wei, W. D.; Yang, Y.; Hupp, J. T. Imparting Functionality to a Metal–Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation. *Nat Chem* **2012**, *4*, 310–316. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.1272>.
- (12) Yang, Q.; Xu, Q.; Jiang, H.-L. Metal–Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for Enhanced Catalysis. *Chem Soc Rev* **2017**, *46* (15), 4774–4808. <https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>.
- (13) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (5), 1504–1518. <https://doi.org/10.1021/ja045123o>.
- (14) Lin, R. B.; Xiang, S.; Xing, H.; Zhou, W.; Chen, B. Exploration of Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Separation and Purification. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. January 1, 2019, pp 87–103. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.027>.
- (15) Jia, T.; Gu, Y.; Li, F. Progress and Potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Gas Storage and Separation: A Review. *J Environ Chem Eng* **2022**, *10* (5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108300>.
- (16) Valvekens, P.; Vandichel, M.; Waroquier, M.; Speybroeck, V. Van; Vos, D. De. Metal-Dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 Type : Microporous Basic Catalysts with Well-Defined Active Sites. *J Catal* **2014**, *317*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.06.006>.
- (17) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- (18) Cheong, V. F.; Moh, P. Y. Recent Advancement in Metal–Organic Framework: Synthesis, Activation, Functionalisation, and Bulk Production. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* **2018**, *34* (9), 1025–1045. <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1468653>.

- (19) Akeremale, O. K.; Ore, O. T.; Bayode, A. A.; Badamasi, H.; Adedeji Olusola, J.; Durodola, S. S. Synthesis, Characterization, and Activation of Metal Organic Frameworks (MOFs) for the Removal of Emerging Organic Contaminants through the Adsorption-Oriented Process: A Review. *Results in Chemistry*. Elsevier B.V. January 1, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100866>.
- (20) Gonzalez, M. I.; Mason, J. A.; Bloch, E. D.; Teat, S. J.; Gagnon, K. J.; Morrison, G. Y.; Queen, W. L.; Long, J. R. Structural Characterization of Framework-Gas Interactions in the Metal-Organic Framework Co₂(Dobdc) by: In Situ Single-Crystal X-Ray Diffraction. *Chem Sci* **2017**, 8 (6), 4387–4398. <https://doi.org/10.1039/c7sc00449d>.
- (21) Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weseliński, L. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A. H.; Eddaoudi, M. MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based Soc -MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage. *J Am Chem Soc* **2015**, 137 (41), 13308–13318. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>.
- (22) Getman, R. B.; Bae, Y.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 703–723. <https://doi.org/10.1021/cr200217c>.
- (23) Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 836–868. <https://doi.org/10.1021/cr200216x>.
- (24) Li, J.; Sculley, J.; Zhou, H. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 869–932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>.
- (25) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 1105–1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>.
- (26) Bétard, A.; Fischer, R. A. Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 1055–1083. <https://doi.org/10.1021/cr200167v>.
- (27) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 1232–1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>.
- (28) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>.

- (29) Zhang, W.; Xiong, R. Ferroelectric Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, *112* (2), 1163–1195. <https://doi.org/10.1021/cr200174w>.
- (30) Mínguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic Functionalities in MOFs: From the Framework to the Pore. *Chem Soc Rev* **2018**, *47* (2), 533–557. <https://doi.org/10.1039/C7CS00653E>.
- (31) Liu, M.; Zhang, L.; Wang, M.; Wang, X.; Cui, H.; Wei, J.; Li, X. The Role of Metal–Organic Frameworks in Removing Emerging Contaminants in Wastewater. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd December 1, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139526>.
- (32) Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Large-Pore Apertures in a Series of Metal–Organic Frameworks. *Science (1979)* **2012**, *336* (6084), 1018–1023. <https://doi.org/10.1126/science.1220131>.
- (33) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (1), 191–214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>.
- (34) Kaneko, K.; Rodríguez-Reinoso, F. *Nanoporous Materials for Gas Storage*; Kaneko, K., Rodríguez-Reinoso, F., Eds.; Green Energy and Technology; Springer Singapore: Singapore, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4>.
- (35) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J Am Chem Soc* **1989**, *111* (15), 5962–5964. <https://doi.org/10.1021/ja00197a079>.
- (36) Ramos, A. L. D.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações Em Catálise. *Quim Nova* **2014**, *37* (1), 123–133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>.
- (37) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal–Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- (38) Butova, V. V; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal–Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russian Chemical Reviews* **2016**, *85* (3), 280–307. <https://doi.org/10.1070/rcr4554>.

- (39) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature* **2003**, *423* (6941), 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- (40) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Acc Chem Res* **2001**, *34* (4), 319–330. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>.
- (41) Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal–Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russian Chemical Reviews* **2016**, *85* (3), 280–307. <https://doi.org/10.1070/rcr4554>.
- (42) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H. C. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials* **2018**, *30* (37), 1–35. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- (43) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks with High Capacity and Selectivity for Harmful Gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105* (33), 11623–11627. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804900105>.
- (44) Xiao, T.; Liu, D. The Most Advanced Synthesis and a Wide Range of Applications of MOF-74 and Its Derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *283* (December 2018), 88–103. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.002>.
- (45) Zheng, J.; Vemuri, R. S.; Estevez, L.; Koech, P. K.; Varga, T.; Camaioni, D. M.; Blake, T. A.; McGrail, B. P.; Motkuri, R. K. Pore-Engineered Metal–Organic Frameworks with Excellent Adsorption of Water and Fluorocarbon Refrigerant for Cooling Applications. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (31), 10601–10604. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04872>.
- (46) Kang, P. C.; Ou, Y. S.; Li, G. L.; Chang, J. K.; Wang, C. Y. Room-Temperature Hydrogen Adsorption via Spillover in Pt Nanoparticle-Decorated UiO-66 Nanoparticles: Implications for Hydrogen Storage. *ACS Appl Nano Mater* **2021**, *4* (10), 11269–11280. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02862>.
- (47) Díaz-García, M.; Mayoral, Á.; Díaz, I.; Sánchez-Sánchez, M. Nanoscaled M-MOF-74 Materials Prepared at Room Temperature. *Cryst Growth Des* **2014**, *14* (5), 2479–2487. <https://doi.org/10.1021/cg500190h>.

- (48) Cho, H. Y.; Yang, D. A.; Kim, J.; Jeong, S. Y.; Ahn, W. S. CO₂ Adsorption and Catalytic Application of Co-MOF-74 Synthesized by Microwave Heating. *Catal Today* **2012**, *185* (1), 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.019>.
- (49) Kochetygov, I.; Maggiulli, L.; Ranocchiari, M.; Ferri, D. The Mechanism of Rapid and Green Metal-Organic Framework Synthesis by In Situ Spectroscopy and Diffraction. *Chemistry of Materials* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00879>.
- (50) Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvåg, H. An in Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal-Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal-Oxygen Chains. *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44* (39), 6354–6358. <https://doi.org/10.1002/anie.200501508>.
- (51) Peng, S.; Bie, B.; Sun, Y.; Liu, M.; Cong, H.; Zhou, W.; Xia, Y.; Tang, H.; Deng, H.; Zhou, X. Metal-Organic Frameworks for Precise Inclusion of Single-Stranded DNA and Transfection in Immune Cells. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03650-w>.
- (52) Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; Ferraris, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*; Giacovazzo, C., Ed.; Oxford University Press, 2011. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199573653.001.0001>.
- (53) Hahn, Th. (2002); Hahn, Theo, E. *International Tables for Crystallography*; Hahn, Th., Ed.; International Tables for Crystallography; International Union of Crystallography: Chester, England, 2006; Vol. A. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000100>.
- (54) Chmelik, C.; Mundstock, A.; Dietzel, P. D. C.; Caro, J. Idiosyncrasies of Co₂(Dhtp): In Situ-Annealing by Methanol. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *183*, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.002>.
- (55) Dietzel, P. D. C.; Johnsen, R. E.; Blom, R.; Fjellvåg, H. Structural Changes and Coordinatively Unsaturated Metal Atoms on Dehydration of Honeycomb Analogous Microporous Metal-Organic Frameworks. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14* (8), 2389–2397. <https://doi.org/10.1002/chem.200701370>.
- (56) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edit.; Cullity, B. D., Stock, S. R., Eds.; PEARSON Education Limited, 2014.

- (57) Young, R. A. Introduction to the Rietveld Method. In *The Rietveld Method*; Oxford University PressOxford: New York, 1993; Vol. 8, pp 1–38. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198555773.003.0001>.
- (58) Ling, J.; Zhou, A.; Wang, W.; Jia, X.; Ma, M.; Li, Y. One-Pot Method Synthesis of Bimetallic MgCu-MOF-74 and Its CO₂ Adsorption under Visible Light. *ACS Omega* **2022**, 7 (23), 19920–19929. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01717>.
- (59) Zhou, W.; Wu, H.; Yildirim, T. Enhanced H₂ Adsorption in Isostructural Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions. *J Am Chem Soc* **2008**, 130 (46), 15268–15269. <https://doi.org/10.1021/ja807023q>.
- (60) Hadjiivanov, K. I.; Panayotov, D. A.; Mihaylov, M. Y.; Ivanova, E. Z.; Chakarova, K. K.; Andonova, S. M.; Drenchev, N. L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules. *Chem Rev* **2021**, 121 (3), 1286–1424. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487>.
- (61) Larkin, P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy*; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00806-1>.
- (62) Zurrer, T.; Wong, K.; Horlyck, J.; Lovell, E. C.; Wright, J.; Bedford, N. M.; Han, Z.; Liang, K.; Scott, J.; Amal, R. Mixed-Metal MOF-74 Templated Catalysts for Efficient Carbon Dioxide Capture and Methanation. *Adv Funct Mater* **2021**, 31 (9). <https://doi.org/10.1002/adfm.202007624>.
- (63) Crouch, S.; Skoog, D. Principles of Instrumental Analysis Seventh Edition; 2016; Vol. 88.
- (64) Tan, K.; Zuluaga, S.; Gong, Q.; Canepa, P.; Wang, H.; Li, J.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. Water Reaction Mechanism in Metal Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Ions: MOF-74. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (23), 6886–6895. <https://doi.org/10.1021/cm5038183>.
- (65) Raman, C. V. ; K. K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, 121 (3048), 501.
- (66) Anina Dedavid, B.; Isse Gomes, C.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores; EDIPUCRS: Porto Alegre, 2007; Vol. 1.
- (67) Scanning Electron Microscopy Attribution-Share Alike Train for advanced research. www.myscope.training.

- (68) Xie, S.; Qin, Q.; Liu, H.; Jin, L.; Wei, X.; Liu, J.; Liu, X.; Yao, Y.; Dong, L.; Li, B. MOF-74-M (M = Mn, Co, Ni, Zn, MnCo, MnNi, and MnZn) for Low-Temperature NH₃-SCR and in Situ Drifts Study Reaction Mechanism. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (43), 48476–48485. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11035>.
- (69) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Springer US: Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>.
- (70) Transmission Electron Microscopy Attribution-Share Alike Train for advanced research. www.myscope.training.
- (71) Han, Y.; Xu, H.; Su, Y.; Xu, Z.; Wang, K.; Wang, W. Noble Metal (Pt , Au @ Pd) Nanoparticles Supported on Metal Organic Framework (MOF-74) Nanoshuttles as High-Selectivity CO₂ Conversion Catalysts. *J Catal* **2019**, *370*, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.005>.
- (72) Yoshimaru, S.; Sadakiyo, M.; Staykov, A.; Kato, K.; Yamauchi, M. Modulation of the Catalytic Activity of Pt Nanoparticles through Charge-Transfer Interactions with Metal-Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2017**, *53* (50), 6720–6723. <https://doi.org/10.1039/c7cc02829f>.
- (73) Howe, J. D.; Morelock, C. R.; Jiao, Y.; Chapman, K. W.; Walton, K. S.; Sholl, D. S. Understanding Structure, Metal Distribution, and Water Adsorption in Mixed-Metal MOF-74. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (1), 627–635. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11719>.
- (74) CrysalisPro, R. O. D. Crys Alis Pro Software System. Rigaku Corporation: Oxford 2015.
- (75) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr A* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (76) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71* (Md), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (77) Johnson, C. K. Introduction to Eh Thermal-Motion Analysis. In *Crystallographic Computing Proceeding of an International Summer School*; Ahmed, F. R., Hall, S. R., Huber, C. P., Eds.; Munksgaard, 1970; pp 207–219.

- (78) Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors. *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71* (1), 9–18. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>.
- (79) Rodríguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B: Physics of Condensed Matter* **1993**, *192* (1–2), 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- (80) Dollase, W. A. Correction of Intensities of Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. *J Appl Crystallogr* **1986**, *19* (pt 4), 267–272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>.
- (81) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃. *J Appl Crystallogr* **1987**, *20* (2), 79–83. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>.
- (82) Rosa, I. M. L.; Costa, M. C. S.; Vitto, B. S.; Amorim, L.; Correa, C. C.; Pinheiro, C. B.; Doriguetto, A. C. Influence of Synthetic Methods in the Structure and Dimensionality of Coordination Polymers. *Cryst Growth Des* **2016**, *16* (3), 1606–1616. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01716>.
- (83) Molina, M. A.; Manjón-Sanz, A.; Sánchez-Sánchez, M. On the Contribution of Pair Distribution Function (PDF) to the Characterization of Nanocrystalline MOFs: The Case of M-MOF-74. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *319* (October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110973>.
- (84) Woo, H.; Robinson, J. W.; Matzger, A. J. Solvent Exchange Dynamics in M₂ (Dobdc): An Interplay among Binding Strength, Exchange Kinetics, and Cooperativity. *J Am Chem Soc* **2024**, *146* (26), 18136–18142. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c05355>.
- (85) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (86) Wong-Ng, W.; Kaduk, J. A.; Wu, H.; Suchomel, M. Synchrotron X-Ray Studies of Metal-Organic Framework M₂(2,5-Dihydroxyterephthalate), M²⁺ = (Mn, Co, Ni, Zn) (MOF74). *Powder Diffr* **2012**, *27* (4), 256–262. <https://doi.org/10.1017/S0885715612000863>.
- (87) Howe, J. D.; Morelock, C. R.; Jiao, Y.; Chapman, K. W.; Walton, K. S.; Sholl, D. S. Understanding Structure, Metal Distribution, and Water Adsorption in Mixed-Metal MOF-74.

Journal of Physical Chemistry C **2017**, *121* (1), 627–635.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11719>.

(88) Hadjiivanov, K. I.; Panayotov, D. A.; Mihaylov, M. Y.; Ivanova, E. Z.; Chakarova, K. K.; Andonova, S. M.; Drenchev, N. L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules. *Chem Rev* **2021**, *121* (3), 1286–1424. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487>.

(89) Strauss, I.; Mundstock, A.; Hinrichs, D.; Himstedt, R.; Knebel, A.; Reinhardt, C.; Dorfs, D.; Caro, J. The Interaction of Guest Molecules with Co-MOF-74: A Vis/NIR and Raman Approach. *Angewandte Chemie - International Edition* **2018**, *57* (25), 7434–7439. <https://doi.org/10.1002/anie.201801966>.

(90) Hsu, P.; Chang, C.; Wang, T.; Lam, P. K.; Wei, M.; Chen, C.-T.; Chen, C.; Chou, L.; Shieh, F. Rapid Fabrication of Biocomposites by Encapsulating Enzymes into Zn-MOF-74 via a Mild Water-Based Approach. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13* (44), 52014–52022. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09052>.

(91) Zhang, S.; Ma, H.; Sun, Y.; Luo, Y.; Liu, X.; Zhang, M.; Gao, J.; Xu, J. Catalytic Selective Hydrogenation and Rearrangement of 5-Hydroxymethylfurfural to 3-Hydroxymethyl-Cyclopentone over a Bimetallic Nickel–Copper Catalyst in Water. *Green Chemistry* **2019**, *21* (7), 1702–1709. <https://doi.org/10.1039/C8GC04009E>.

(92) Zhang, Y.; Zhou, Y.; Zhao, Y.; Liu, C. Recent Progresses in the Size and Structure Control of MOF Supported Noble Metal Catalysts. *Catal Today* **2016**, *263*, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.022>.

(93) Chen, L.; Luque, R.; Li, Y. Encapsulation of Metal Nanostructures into Metal-Organic Frameworks. *Dalton Transactions* **2018**, *47* (11), 3663–3668. <https://doi.org/10.1039/c8dt00092a>.

(94) Shi, Y.; Chu, Q.; Xiong, W.; Gao, J.; Huang, L.; Zhang, Y.; Ding, Y. A New Type Bimetallic NiMn-MOF-74 as an Efficient Low-Temperatures Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by CO. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2021**, *159* (108232), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108232>.

(95) Zhang, Y.; Hu, Y.; Li, G. A Composite Prepared from Gold Nanoparticles and a Metal Organic Framework (Type MOF-74) for Determination of 4-Nitrothiophenol by Surface-

Enhanced Raman Spectroscopy. *Microchimica Acta* **2019**, 186 (477), 1–10.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00604-019-3618-z>.

(96) Koh, C. S. L.; Sim, H. Y. F.; Leong, S. X.; Boong, S. K.; Chong, C.; Ling, X. Y. Plasmonic Nanoparticle-Metal-Organic Framework (NP-MOF) Nanohybrid Platforms for Emerging Plasmonic Applications. *ACS Mater Lett* **2021**, 3 (5), 557–573.
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00047>.

(97) McGilvray, K. L.; Decan, M. R.; Wang, D.; Scaiano, J. C. Facile Photochemical Synthesis of Unprotected Aqueous Gold Nanoparticles. *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (50), 15980–15981.
<https://doi.org/10.1021/ja066522h>.

(98) Lollmahomed, F. B.; Narain, R. Photochemical Approach toward Deposition of Gold Nanoparticles on Functionalized Carbon Nanotubes. *Langmuir* **2011**, 27 (20), 12642–12649.
<https://doi.org/10.1021/la2025268>.

(99) Hong, K. H.; McNally, G. M.; Coduri, M.; Attfield, J. P. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of MnFe_3O_5 . *Z Anorg Allg Chem* **2016**, 642 (23), 1355–1358.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201600365>.

(100) Swanson, H.E.; Tatge, E. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. In *National Bureau of Standards Circular (U. S.) 539*; 1953; pp 1–95.

(101) S, S.; K, A.; Dzubinska, A.; Reiffers, M.; R, N. Systematic Investigations on the Magnetic Properties of Moderate Heavy Fermion $\text{CeAg}_{0.68}\text{Si}_{1.32}$ Alloy. *Physica B Condens Matter* **2019**, 575 (411679), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411679>.

(102) Dong, J.; Zhao, D.; Lu, Y.; Sun, W.-Y. Photoluminescent Metal–Organic Frameworks and Their Application for Sensing Biomolecules. *J Mater Chem A Mater* **2019**, 7 (40), 22744–22767.
<https://doi.org/10.1039/C9TA07022B>.

(103) Kim, K. J.; Culp, J. T.; Ohodnicki, P. R.; Thallapally, P. K.; Tao, J. Synthesis of High-Quality Mg-MOF-74 Thin Films via Vapor-Assisted Crystallization. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, 13 (29), 35223–35231. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c12000>.

(104) Yang, D. A.; Cho, H. Y.; Kim, J.; Yang, S. T.; Ahn, W. S. CO_2 Capture and Conversion Using Mg-MOF-74 Prepared by a Sonochemical Method. *Energy Environ Sci* **2012**, 5 (4), 6465–6473.
<https://doi.org/10.1039/c1ee02234b>.

- (105) Quintana, M.; Ke, X.; Tendeloo, G. Van; Meneghetti, M.; Bittencourt, C.; Prato, M. Light-Induced Selective Deposition of Au Nanoparticles on Single-Wall Nanotubes. *ACS Nano* **2010**, 4 (10), 6105–6113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/nn101183y>.
- (106) Jia, C.-J.; Schüth, F. Colloidal Metal Nanoparticles as a Component of Designed Catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 2457–2487. <https://doi.org/10.1039/c0cp02680h>.
- (107) Wang, L. J.; Deng, H.; Furukawa, H.; Gándara, F.; Cordova, K. E.; Peri, D.; Yaghi, O. M. Synthesis and Characterization of Metal–Organic Framework-74 Containing 2, 4, 6, 8, and 10 Different Metals. *Inorg Chem* **2014**, 53 (12), 5881–5883. <https://doi.org/10.1021/ic500434a>.
- (108) Sun, D.; Sun, F.; Deng, X.; Li, Z. Mixed-Metal Strategy on Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Functionalities Expansion: Co Substitution Induces Aerobic Oxidation of Cyclohexene over Inactive Ni-MOF-74. *Inorg Chem* **2015**, 54 (17), 8639–8643. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01278>.
- (109) Rubio-Giménez, V.; Waerenborgh, J. C.; Clemente-Juan, J. M.; Martí-Gastaldo, C. Spontaneous Magnetization in Heterometallic NiFe-MOF-74 Microporous Magnets by Controlled Iron Doping. *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (15), 6181–6185. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01601>.
- (110) Yuan, K.; Song, T.; Wang, D.; Zou, Y.; Li, J.; Zhang, X.; Tang, Z.; Hu, W. Bimetal-Organic Frameworks for Functionality Optimization: MnFe-MOF-74 as a Stable and Efficient Catalyst for the Epoxidation of Alkenes with H₂O₂. *Nanoscale* **2018**, 10 (4), 1591–1597. <https://doi.org/10.1039/c7nr08882e>.
- (111) Gao, Z.; Liang, L.; Zhang, X.; Xu, P.; Sun, J. Facile One-Pot Synthesis of Zn/Mg-MOF-74 with Unsaturated Coordination Metal Centers for Efficient CO₂ Adsorption and Conversion to Cyclic Carbonates. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, 13 (51), 61334–61345. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20878>.
- (112) Enustun, B. V.; Turkevich, John. Coagulation of Colloidal Gold. *J Am Chem Soc* **1963**, 85 (21), 3317–3328. <https://doi.org/10.1021/ja00904a001>.
- (113) Daniel, M.; Astruc, D. Gold Nanoparticles : Assembly , Supramolecular Chemistry , Quantum-Size-Related Properties , and Applications toward Biology , Catalysis , and Nanotechnology. *Chem Rev* **2004**, 104, 293–346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr030698+>.

- (114) Khlebtsov, N. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Extinction Spectra. *Anal Chem* **2008**, *80* (17), 6620–6625. <https://doi.org/10.1021/ac800834n>.
- (115) Ling, J.; Zhou, A.; Wang, W.; Jia, X.; Ma, M.; Li, Y. One-Pot Method Synthesis of Bimetallic MgCu-MOF-74 and Its CO₂ Adsorption under Visible Light. *ACS Omega* **2022**, *7* (23), 19920–19929. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01717>.
- (116) Chen, C.; Kosari, M.; Jing, M.; He, C. Microwave-Assisted Synthesis of Bimetallic NiCo-MOF-74 with Enhanced Open Metal Site for Efficient CO₂ Capture. *Environmental Functional Materials* **2022**, *1* (3), 253–266. <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2023.01.002>.
- (117) Heinen, A. W.; Peters, J. A.; Bekkum, H. van. The Reductive Amination of Benzaldehyde Over Pd/C Catalysts: Mechanism and Effect of Carbon Modifications on the Selectivity. *European J Org Chem* **2000**, *2000* (13), 2501–2506. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200007\)2000:13<2501::AID-EJOC2501>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200007)2000:13<2501::AID-EJOC2501>3.0.CO;2-S).
- (118) Li, H.; Yang, Z.; Lu, S.; Su, L.; Wang, C.; Huang, J.; Zhou, J.; Tang, J.; Huang, M. Nano-Porous Bimetallic CuCo-MOF-74 with Coordinatively Unsaturated Metal Sites for Peroxymonosulfate Activation to Eliminate Organic Pollutants: Performance and Mechanism. *Chemosphere* **2021**, 273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129643>.
- (119) Ding, Z.; Tang, X.; Zhao, D.; Yan, S.; Li, L.; Li, P.; Tang, W.; Zhang, S. Y.; Zeng, Y. J. Ti⁴⁺ Ions-Doped Metal-Organic Framework (MOF-74) for Photoreduction of Carbon Dioxide. *Inorg Chem* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02241>.
- (120) Xie, S.; Qin, Q.; Liu, H.; Jin, L.; Wei, X.; Liu, J.; Liu, X.; Yao, Y.; Dong, L.; Li, B. MOF-74-M (M = Mn, Co, Ni, Zn, MnCo, MnNi, and MnZn) for Low-Temperature NH₃-SCR and in Situ Drifts Study Reaction Mechanism. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (43), 48476–48485. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11035>.
- (121) Montes-Andrés, H.; Orcajo, G.; Martos, C.; Botas, J. A.; Calleja, G. Co/Ni Mixed-Metal Expanded IRMOF-74 Series and Their Hydrogen Adsorption Properties. *Int J Hydrogen Energy* **2019**, *44* (33), 18205–18213. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.007>.
- (122) Miyaura, N.; Suzuki, A. Stereoselective Synthesis of Arylated (E)-Alkenes by the Reaction of Alk-1-Enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst. *J Chem Soc Chem Commun* **1979**, No. 19, 866. <https://doi.org/10.1039/c39790000866>.

- (123) Martin, R.; Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. *Acc Chem Res* **2008**, *41* (11), 1461–1473. <https://doi.org/10.1021/ar800036s>.
- (124) Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction Of Phenylboronic Acid With Haloarenes In The Presence Of Bases. *Synth Commun* **1981**, *11* (7), 513–519. <https://doi.org/10.1080/00397918108063618>.
- (125) Grosjean, S.; Hassan, Z.; Wöll, C.; Bräse, S. Diverse Multi-Functionalized Oligoarenes and Heteroarenes for Porous Crystalline Materials. *European J Org Chem* **2019**, *2019* (7), 1446–1460. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801232>.
- (126) Yoshimaru, S.; Sadakiyo, M.; Staykov, A.; Kato, K.; Yamauchi, M. Modulation of the Catalytic Activity of Pt Nanoparticles through Charge-Transfer Interactions with Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2017**, *53* (50), 6720–6723. <https://doi.org/10.1039/C7CC02829F>.
- (127) Abdelsayed, V.; Gardner, T. H.; Kababji, A. H.; Fan, Y. Catalytic Conversion of CO₂ to Propylene Carbonate over Pt-Decorated Mg-Substituted Metal Organic Framework. *Appl Catal A Gen* **2019**, *586* (June), 117225. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117225>.
- (128) Toby, B. H. R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough? . *Powder Diffr* **2006**, *21* (1), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.

APÊNDICE A - Síntese ligantes orgânicos para preparo de IR-MOF-74

Me-IRMOF-74 podem ser obtidas pela substituição na síntese, dos ligantes orgânicos dobdc^{4-} (2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxilato) ou dhtp^{4-} (2,5-dihidroxiterefitalato) por outros semelhantes, mais longos (Figura 12-1). Me-IRMOF-74 e Me-MOF-74 possuem a mesma topologia e poros de diâmetros distintos. De uma maneira geral, IRMOF e MOF de referência são isoreticulares, ou seja, apresentam simetria idênticas ou semelhantes. Um dos problemas na utilização de ligantes estendidos na síntese da IRMOF é obtenção de estrutura interpenetrantes como produto. Essas estruturas podem apresentar instabilidade após a limpeza do poro ou até mesmo poros inacessíveis³². Utilizando a estratégia de síntese reticular, Deng et al.³² em 2012, sintetizaram diferentes Zn-IRMOF-74 a partir de ligantes estendidos montados por ligações entre anéis de fenileno com terminais de funções ácido α -hidroxicarboxílico. No trabalho proposto por Deng, foram sintetizadas IRMOF-74 de II, III, IV, V, VI, VII, IX e XI anéis fenileno, com diâmetro de poros variando de 14Å a 98Å (Figura 12-1). Assim como a estrutura Zn-MOF-74, a Zn-IRMOF-74 apresenta poros unidimensionais infinitos com cavidade hexagonal sem estruturas interpenetrantes e, apesar de possuírem uma longa cadeia orgânica, apresentam arquitetura robusta, evidenciados por uma porosidade permanente e estabilidade térmica. A Me-MOF-74 convencional possui poros de aproximadamente 15 Å de diâmetro. Para que essas MOFs hospedem nanopartículas metálicas é necessário sinterizar IRMOF-74 e dessa obter compostos com poros de diâmetro superior à 25 Å, tamanho médio das nanopartículas obtidas pela síntese descritas na seção 5.1.1. Isso pode ser feito empregando a estratégia de síntese reticular desenvolvida por Deng et al.³², porém, os ligantes mostrados na Figura 12-1 não são comercializados e precisam ser sintetizados. A síntese desses ligantes orgânicos é baseado no procedimento *Suzuki-Miyaura cross-coupling*^{122–124} catalisados por paládio seguindo as rotas descritas na literatura^{32,51,121}. A tentativa de síntese dos ligantes II a V (Figura 12-2) aconteceu em parceria do grupo de pesquisa do Dr. David Shultz, na *North Caroline State University* (NCSU), sob a orientação do mesmo.

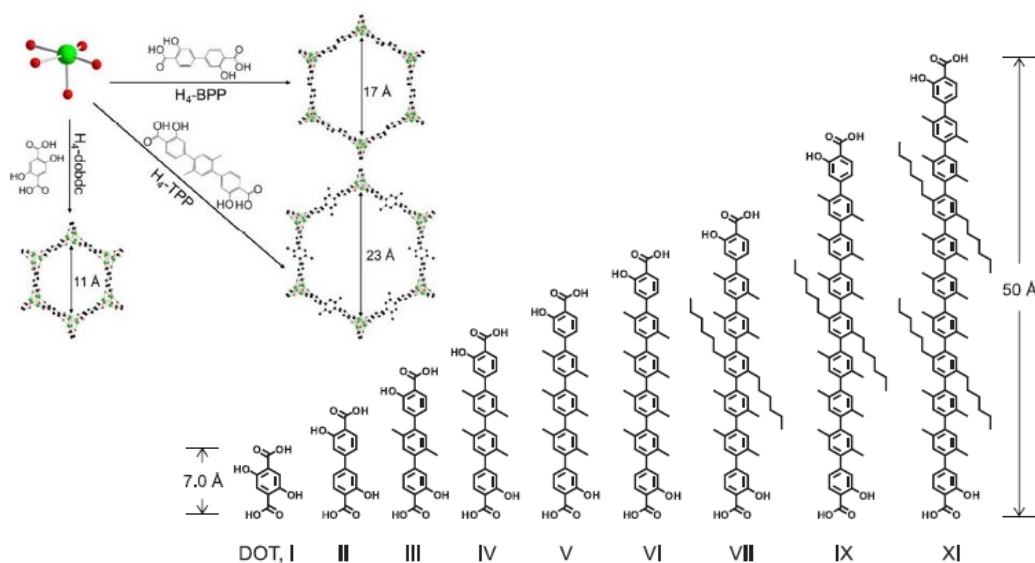


Figura 0-1: Esquema da Me-MOF-74 utilizando ligantes estendidos produzidos inicialmente por Deng et al 2012³².

O acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura é uma técnica atualmente consolidada para a síntese de proteínas, ligantes e moléculas maiores, muito utilizada na química e no ramo farmacêutico¹²³. O diferencial da técnica descrita na literatura são as condições amenas onde são realizados os processos de síntese, estabilidade do processo, a disponibilidade comercial dos reagentes e a facilidade de manuseio e separação do produto obtido.

Síntese de ligantes Orgânicos: *Suzuki-Miyaura cross-coupling*

Em linhas gerais (Figura 12-2), a síntese do ligante acontece pelo acoplamento blocos equivalentes (comp.4) onde um desses apresenta um terminal de éster borônico (comp. 24), utilizando Pt como catalizador e o CsF como base em uma mistura de p-dioxano/ H_2O (2:1 v/v). Para garantir o controle do processo, os terminais do ácido carboxílico e o grupo hidroxil fenólico foram protegidos com o éster metílico e éter benzílico, respectivamente (comp.3). Os grupos de proteção são retirados em último passo do processo, onde o grupo benzílico é clivado por hidrogenólise e na sequência o éster metílico por saponificação, resultando no ligante³² (LINK V). A (Figura 12-2) mostra de forma esquematizada os passos da síntese dos compostos necessários até obtenção do ligante final.

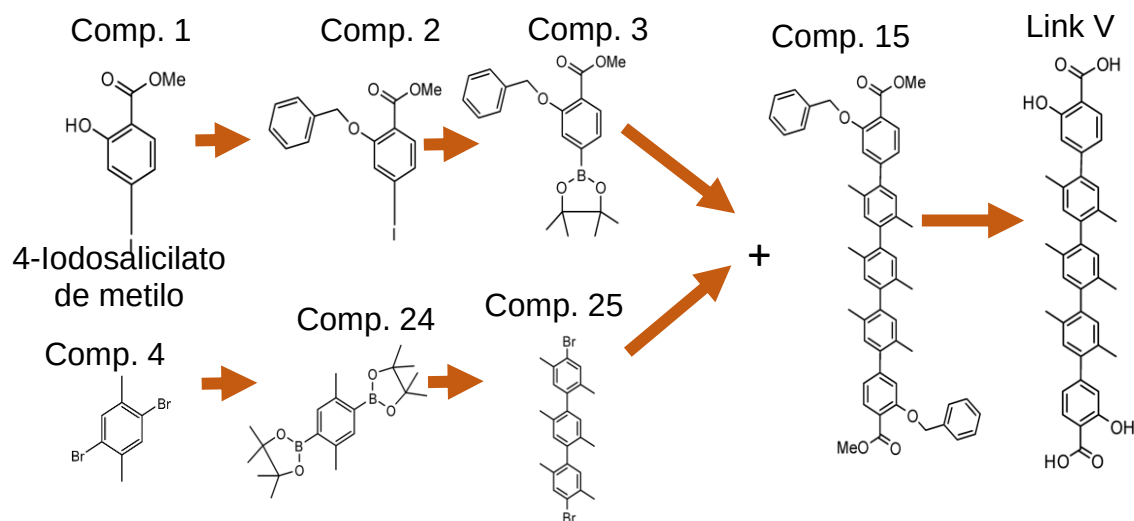


Figura 12-2: Estratégia de síntese para o ligante Lik V. As sínteses do composto 3 e 25 acontecem simultaneamente. Para ambos, a síntese acontece em duas etapas a partir dos composto 4-iodolacilato de metilo (comp.1) e x-para-xileno (comp.4). O composto 15 é feito a partir dos compostos 3 e 25 na proporção (2:1). Em seguida, o composto 15 passa por um processo de hidrogenação e saponificação para produzir o Link V.

Composto 2

O 4-Iodosalicilato de metilo (0,5 g, 1,79 mmol/L, 1,0 equiv.), K_2CO_3 (0,49 g, 3,54 mmol/, 2,0 equiv.), MeCN (3,5ml) e o brometo de benzilo (0,31g, 1,81 mmol/L, 1,0 equiv.) foram colocados em um balão, sob refluxo de N_2 e a um banho térmico pré aquecido a $80^\circ C$ por 5h em agitação. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente (RT). Em seguida, a mistura foi filtrada e lavada com EtOAc e concentrada à vácuo. O concentrado foi lavado, filtrado com EtOAc e concentrado novamente. O produto é dissolvido em hexano e colocado para cristalizar em um refrigerador por 24h. O resultado é um pó branco precipitado. O hexano foi retirado e os cristais foram secos novamente em vácuo. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ = 7,54 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,49 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 7,43–7,35 (m, 4H), 7,33 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 5,15 (s, 2H), 3,89 (s, 3H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência^{32,51}.

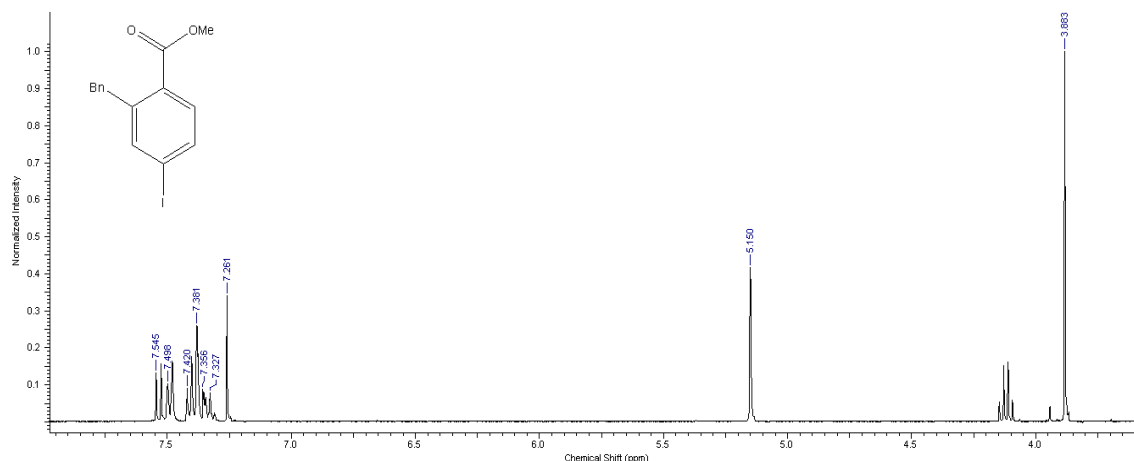


Figura 12-3: ^1H RMN do composto 2 sintetizado seguindo procedimento de DENG et al. 2012³².

Composto 3

Os sais do composto 2 (0,1 g, 2,72 mmol/L, 1,0 equiv.), $(\text{Bpin})_2$ (0,75g, 3,0 mmol/L, 1,1 equiv.), KOAc (0,81g, 8,25 mmol/L, 3,0 equiv.) e $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (0,038mg, 5,43 mmol/L, 0,02 equiv.) foram purgados juntos em um balão lacrado. Enquanto isso, o p-dioxano (15 ml) foi degasado em um balão. Utilizando uma seringa, o p-dioxano foi colocado junto com os sais e a solução foi colocada em refluxo e banho térmico a 100°C 12h em agitação. A mistura é filtrada à temperatura ambiente e lavada com EtOAc e colocado na rotaevaporadora. O concentrado é dissolvido em EtOAc e na solução é adicionado carvão ativado antes de ser colocada em refluxo por 15 min em agitação. A solução é filtrada a quente e a vácuo em um filtro de Celine e o filtrado foi colocado para concentrar. O concentrado é três vezes dissolvido em hexano e concentrado a vácuo. Ao fim do processo, o produto é colocado para cristalizar em pentano. O excesso do pentano é retirado e os cristais em forma de agulhas transparentes são secas a alto vácuo. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7,80 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 7,53 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 7,48(s, 1H), 7,44 (dd, J = 7,5. 1,0 Hz, 1H), 7,40 (t, J = 8,0 Hz, 2H), 7,31 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 5,22 (s, 2H), 3,90 (s, 3H), 1,36 (s, 12H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência^{32,51}.

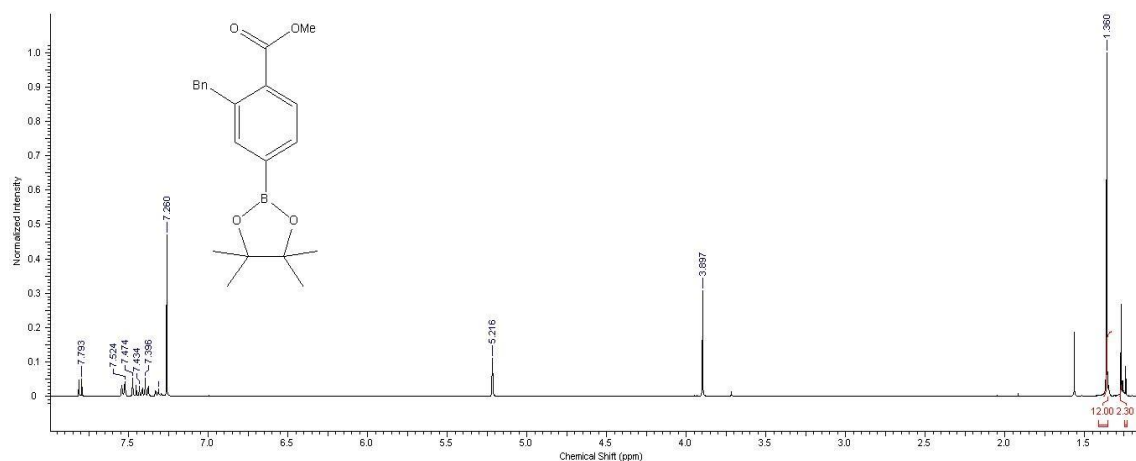


Figura 12-4: ^1H RMN do composto 3 sintetizado seguindo DENG et al. 2012³².

Composto 24

Os sais de 2,5-dibromo-para-xileno (0,14 g, 0,53 mmol/L, 1,0 equiv.), $(\text{Bpin})_2$ (0,28g, 1,1 mmol/L, 2,1 equiv.), KOAc (0,32g, 3,26 mmol/L, 6,0 equiv.) e $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0,01 mg, 0,026 mmol/L, 0,05 equiv.) foram purgados juntos em um balão lacrado. Enquanto isso, a solução de Me_2SO (2 ml) foi degasado em um balão. Utilizando uma seringa, a solução Me_2SO foi colocado junto com os sais e a solução foi colocada em refluxo e banho térmico a 120°C por 2 dias em agitação magnética. A solução em RT é misturada a adicionada água deionizada (DI) e CH_2Cl_2 , onde observou-se a formação de duas fases na solução e estas foram separadas utilizando um funil de separação. A solução aquosa foi lavada duas vezes com CH_2Cl_2 e novamente foi separada. O combinado orgânico foi lavado com água DI e NaCl mais duas vezes e o separado foi seco com MgSO_4 , filtrado e concentrado. O concentrado é dissolvido em EtOAc e na solução é adicionado carvão ativado antes de ser colocada em refluxo por 3h em agitação. A solução foi filtrada à vácuo quente, com filtro forrado de celite e lavado com CH_2Cl_2 e concentrado em seguida. O produto é um pó branco. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7,53 (s, 2H), 2,48 (s, 6H), 1,34 (s, 24H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência^{32,51,125}.

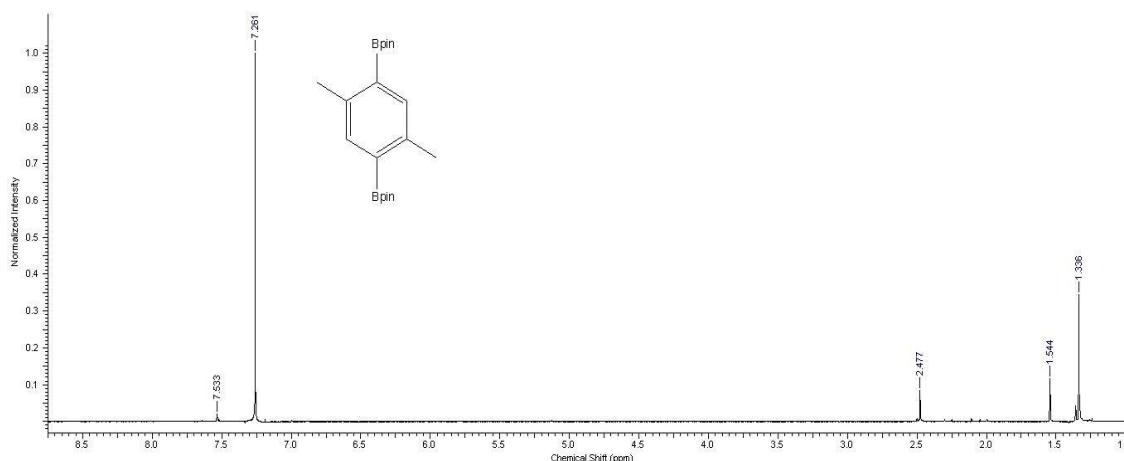


Figura 12-5: ¹H RMN do composto 24 sintetizado seguindo DENG et al. 2012³².

Composto 25

Os sais do composto 24 (0,15 mg, 0,42 mmol/L, 1,0 equiv.), 2,5-dibromo-para-xileno (0,55mg, 2,08 mmol/L, 5,0 equiv.), CsF (0,38 mg, 2,5 mmol/L, 6,0 equiv.) e PdCl₂(dppf) (0,027mg, 0,042 mmol/L, 0,1 equiv.) foram purgados juntos em um balão lacrado. Enquanto isso, a solução p-dioxano/H₂O (4 ml, 2:1 v:v) foi degasado em um balão. Utilizando uma seringa, a solução p-dioxano/H₂O foi colocado junto com os sais e a solução foi colocada em refluxo e banho térmico a 100°C por 20h em agitação magnética. A solução em RT é misturada a adicionada água deionizada (DI) e CH₂Cl₂, onde observou-se a formação de duas fases na solução e estas foram separadas utilizando um funil de separação. A solução aquosa foi lavada duas vezes com CH₂Cl₂ e novamente foi separada. O combinado orgânico foi seco com MgSO₄, filtrado e concentrado. O produto foi submetido a uma coluna de cromatografia (SiO₂:hexano). O produto é um material amarelo escuro. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7,47 (s, 2H), 7,04 (m, 2H), 6,95 (s, 2H), 2,39 (s, 6H), 2,05 (m, 6H), 2,02 (s, 6H) ppm. Valores de ¹H NMR retirados da referência^{32,51,125}.

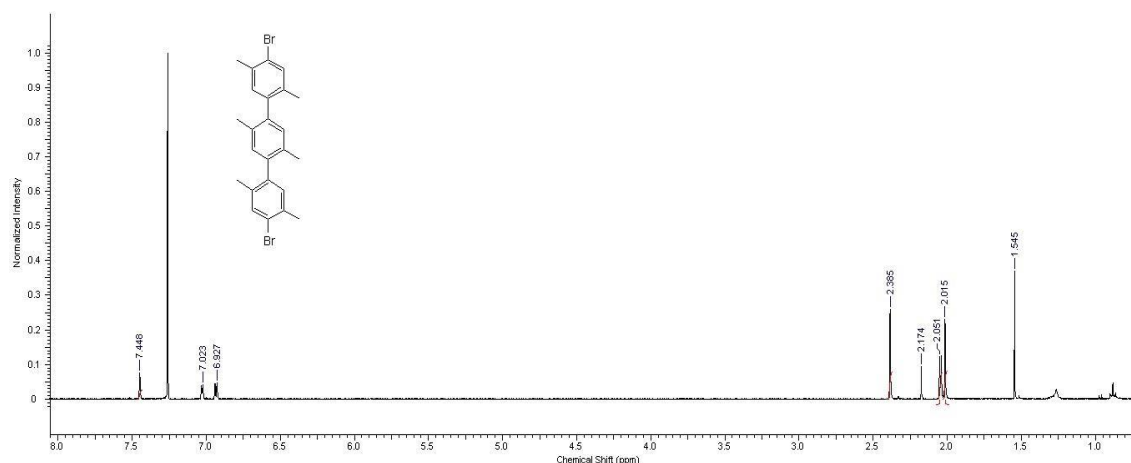


Figura 12-6: ^1H RMN do composto 25 seguindo procedimento de DENG et al. 201232 e BRASĚ et al. 2019¹²⁵.

Composto 15

Os sais do composto 3 (0,52 g, 1,41 mmol/L, 2,5 equiv.), composto 25 (0,26 g, 0,55 mmol/L, 1,0 equiv.), CsF (0,49g, 3,29 mmol/L, 6,0 equiv.) e $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0,04g, 0,055 mmol/L, 0,1 equiv.) foram purgados juntos em um balão lacrado. Enquanto isso, a solução p-dioxano/ H_2O (10ml, 2:1 v:v) foi degasado em um balão. Utilizando uma seringa, a solução p-dioxano/ H_2O foi colocado junto com os sais e a solução foi colocada em refluxo e banho térmico a 100°C por 15h em agitação magnética. A solução em RT é misturada a adicionada água deionizada (DI) e CH_2Cl_2 , onde observou-se a formação de duas fases na solução e estas foram separadas utilizando um funil de separação. A solução aquosa foi lavada duas vezes com CH_2Cl_2 (ou EtOAc) e novamente foi separada. O combinado orgânico foi seco com MgSO_4 , filtrado e concentrado. O produto foi submetido a uma coluna de cromatografia (SiO_2 :hexano:EtOAc =9:1). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7,92 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,53 (m, 4H), 7,41 (m, 4H), 7,32 (m, 2H), 7,11 (s, 2H), 7,09 (m, 2H), 7,05–7,03 (m, 6H), 5,25 (s, 4H), 3,95 (s, 6H), 2,19 (s, 6H), 2,13 (s, 3H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (m, 6H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência^{32,51,125}.

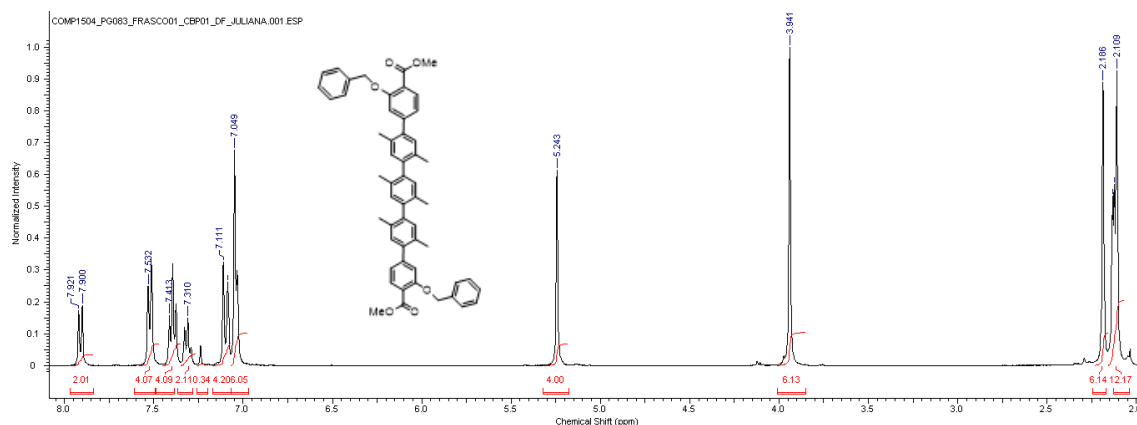


Figura 12-7: ^1H RMN do composto 24 sintetizado seguindo procedimento de DENG *et al.* 2012³².

Composto Helena 2

O ligante II foi sintetizado utilizando como referência os procedimentos descritos por Helena *et al.* 2019¹²¹. A escolha se deve ao fato que para essa rota não há necessidade da proteção do terminal com grupo hidroxil fenólico pelo éter benzílico.

Os sais 4-Iodosalicilato de metilo (0,33g, 1,18 mmol/L, 1,0 equiv.), $(\text{Bpin})_2$ (0,32g, 1,29 mmol/L, 1,1 equiv.), KOAc (0,34g, 3,54 mmol/L, 3,0 equiv.) e $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (0,016g, 0,024 mmol/L, 0,02 equiv.) foram purgados juntos em um balão lacrado. Enquanto isso, a solução de p-dioxano (10 ml) foi degasado em um balão. Utilizando uma seringa, o p-dioxano foi colocado junto com os sais e a solução foi colocada em refluxo e banho térmico a 100°C por 17h em agitação. A mistura em RT é filtrada e lavada com EtOAc e colocado na rotaevaporadora. O concentrado obtido se mostrou insolúvel em hexano, por isso o mesmo foi colocado em refluxo com os solventes por 20 min e em seguida, concentrado novamente. O precipitado foi colocado para cristalizar em penteno por 24h. O excesso de penteno foi retirado e o produto foi seco a vácuo. O produto obtido foi um pó amarelado. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 10.34 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 8,7, 0,8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.28 (s, 12H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência¹²¹.

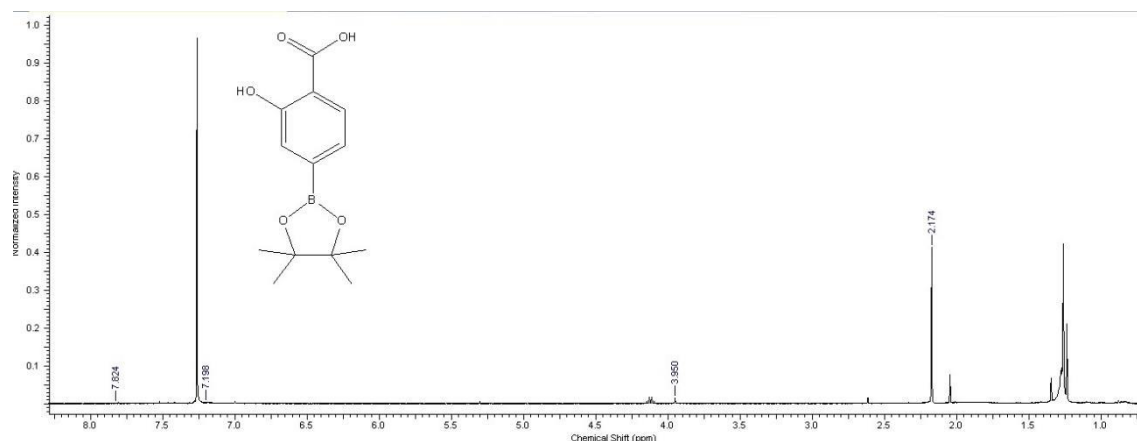


Figura 12-8: ^1H RMN do composto Helena 2 sintetizado seguindo procedimento de Montes-Andrés (2019)¹²¹.

Composto Helena 3

Os sais 4-Iodosalicilato de metilo (0,16g, 0,6 mmol/L, 1,0 equiv.), Helena componente 2 (0,13g, 0,48 mmol/L, 1,0 equiv.), CsF (0,19 g, 1,63 mmol/L, 2,73 equiv.) e $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0,007g, 0,0138 mmol/L, 0,023 equiv.) foram purgados juntos em um balão lacrado. Enquanto isso, a solução p-dioxano/ H_2O (7 ml) foi degasada em um balão. Utilizando uma seringa, a solução p-dioxano/ H_2O foi colocado junto com os sais e a solução foi colocada em refluxo e banho térmico a 100°C por 20h em agitação magnética. A mistura em RT é filtrada e lavada com acetona e o filtrado é descartado. O resíduo do filtro é então lavado novamente com o THF. O resíduo e o filtrado foi colocado em refluxo por 3h. A solução foi filtrada quente em um filtro de celite à vácuo e em seguida foi concentrado. Foi obtido um pó amarelado como produto. ^1H NMR (400 MHz, DMSO, 25°C) δ 10,60 (s, 1H), 7,87 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,30 (m, 4H), 3,91 (s, 6H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência¹²¹.

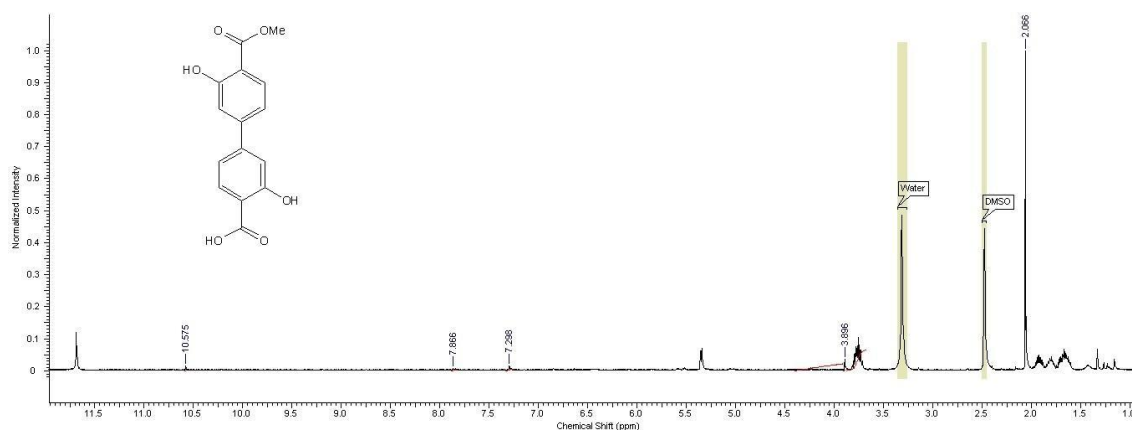


Figura 12-9: ^1H RMN do composto Helena 3 sintetizado seguindo procedimento de Montes-Andrés (2019)¹²¹.

Linker Helena II

Como última etapa para obtenção do ligante II, a saponificação foi realizada para remover o grupo metílico dos terminais do ácido carboxílico. Para isso, uma solução com o componente 15 e NaOH (0,53M) em H_2O (DI) e THF com a relação de 1:1 dos solventes. A solução foi mantida em agitação por 16h a 50°C e em seguida foi adicionado uma solução de HCl (2M) até atingir $\text{pH} < 2$ em temperatura ambiente. A mistura foi reservada em banho de gelo até apresentar uma segunda fase branca suspensa no meio e então filtrada. O resíduo coletado no filtro e seco em temperatura ambiente. O produto foi um pó branco. ^1H NMR (500 MHz, DMSO, 25°C): $\delta = 7,86$ (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,30–7,25 (m, 4H) ppm. Valores de ^1H NMR retirados da referência¹²¹.

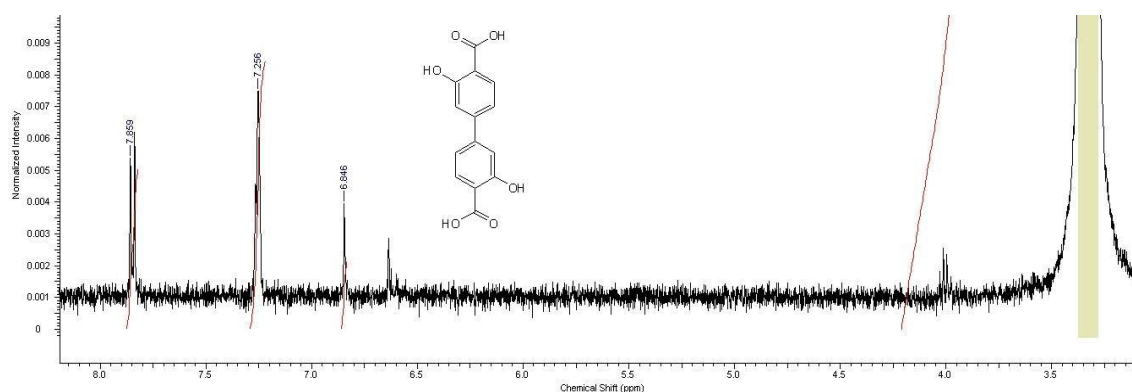


Figura 12-10: ^1H RMN do Link II sintetizado seguindo procedimentos descritos em Helena (2019)¹²¹.

Conclusão

Foi possível obter uma síntese satisfatória de ligantes orgânicos utilizando o processo de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura. No entanto, para procedimentos mais avançados, como a hidrogenação do composto para a remoção do grupo benzila presente no composto 15, tornou-se evidente a necessidade de uma infraestrutura mais especializada, que não está disponível no departamento de física. Portanto, foi aconselhável buscar acesso aos recursos do departamento de química para essas etapas. No entanto, devido à pandemia em curso, os laboratórios estavam operando com restrições, sem assistência técnica e acesso limitado aos estudantes do departamento. Contornando essa situação, mostrou-se favorável

a síntese de ligantes menores que não necessitam no processo a proteção do fenol presente no 4-Iodosalicilato de metilo e por isso por um grupo benzila, sem a necessidade futura de uma hidrogenação futura. Dessa forma, foi possível a síntese do ligante II com dois anéis aromáticos em sua cadeia principal.

APÊNDICE B - Difração de Raios X

A determinação da estrutura de um sólido cristalino pode ser realizada através da técnica de difração de raios X. O espectro da radiação de raios X está na faixa de 0,5-2,5 Å, compatível ao tamanho dos átomos e das ligações químicas interatômicas. Por isso, quando um feixe dessa radiação incide sobre uma estrutura periódica, como é o caso dos cristais, o mesmo se comporta como uma rede de difração para o feixe, espalhando-o elasticamente. Quando as frentes de onda do feixe espalhado estão em fase, elas podem ser detectadas e posições desses máximos de interferência construtiva podem ser determinadas a partir da varredura do espaço. A descrição desse processo é feita pela chamada *Lei de Bragg* (13.1) que relaciona distância entre planos cristalinos (d_{hkl}), ângulo de incidência de feixe (θ_{hkl}) e comprimento de onda da radiação (λ) conforme mostrado na Figura 13-1. A *Lei de Bragg prevê* que máximos de interferência construtiva (também chamados de reflexões) serão observados apenas quando a diferença de caminho entre feixe incidentes e difratados pelo material for um múltiplo de número inteiro (n) do comprimento de onda.

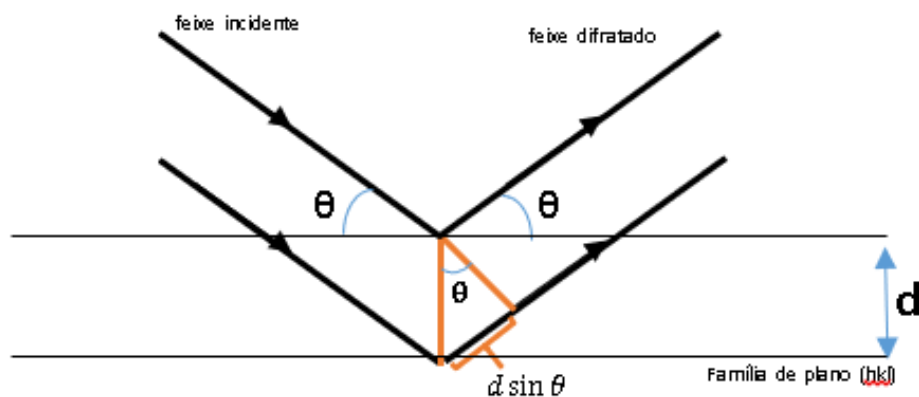


Figura 13-1: Representação esquemática da difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (13.1)$$

Em um experimento de difração de raios X, o cristal se comporta como uma rede de difração. Esta rede de difração é formada por famílias de planos cristalográficos indexados por índices de Miller (hkl). Os índices de Miller são associados ao vetor do espaço recíproco $\mathbf{h}(hkl)$ que é normal aos planos cristalinos e definido em relação a um sistema de referência

orientado segundo os eixos que definem a célula unitária do cristal⁶. O conjunto de reflexões observados em um experimento de difração para um determinado material, formam o que chamamos de padrão de difração e, a partir dele, é possível extrair as informações cristalográficas do material estudado tais como parâmetros de rede da célula unitária e simetria do material.

Existem 7 tipos de células unitárias, ou seja, 7 tipos sistemas cristalinos, que formam 14 redes de Bravais⁷ quando adicionados pontos especiais de centragem. Como redes cristalinas são periódicas, operações de simetria de rotação, inversão e translação, ou a combinação delas, podem ser aplicadas para transformar pontos da rede. Ao todo, tem-se 230 combinações de operações simetria, também chamados grupos de espaço⁵³, possíveis para construção de uma rede cristalina.

Como comentado anteriormente, máximos de interferência construtiva são observados apenas quando a lei de Bragg (13.1) é satisfeita, porém é necessário a localização de um determinado número de reflexões para que a estrutura do cristal possa ser determinada. Para isso, é necessário um planejamento sobre as melhores estratégias para variar θ e λ durante um experimento. Serão tratados aqui, experimentos de difração para comprimentos de onda constante que acontecem de duas maneiras: a rotação de um monocristal e difração de policristais. A primeira, acontece para um monocristal rotacionado nas três direções do espaço em relação ao feixe de raios X monocromático. Com essa rotação, as condições de Bragg serão satisfeitas para planos cristalográficos em certas orientações específicas da amostra. No segundo caso, o experimento acontece com materiais na forma policristalina, sobre um porta amostras plano, de tal forma que cada partícula se comportará como um minúsculo cristal orientado aleatoriamente. Então, a amostra como um todo será formada por conjuntos de cristais e o experimento de difração pode ser realizado apenas com a variação do ângulo de incidência do feixe incidente em relação ao plano do porta amostras, sendo equivalente a um cristal rotacionado em todos os eixos possíveis.

Para compreender melhor os padrões de difrações gerados por esses dois métodos podemos utilizar a construção da esfera de Ewald. Essa construção é uma

⁶ Unidade que se repete periodicamente no cristal

⁷ Redes de Bravais são sistemas cristalinos com diferentes modos de centragem.

representação geométrica das condições Lei de Bragg no espaço recíproco e para isso desenha-se uma esfera de reflexão (esfera de Ewald) de raio $1/\lambda$ com o cristal em seu centro (A), conforme mostrado na Figura 13-2. A direção IA é a direção do feixe incidente sobre a amostra A e o caminho AP é a direção do feixe difratado. Considerando que a esfera é uma representação no espaço recíproco, vamos considerar o ponto O como a origem da rede recíproca do cristal. A representação pela esfera de Ewald ou esfera de reflexão obedece às condições de Bragg, assim o caminho OP corresponde ao módulo do vetor $\mathbf{h}(hkl)$ tal que $h = 1/d_{hkl}$. Quando rotacionamos o cristal em A, estamos rotacionando a rede recíproca em torno de O e por isso, pela representação na esfera de reflexão, entende-se que toda a vez que um ponto da rede recíproca toca a superfície da esfera de Ewald, teremos uma condição de espalhamento possível.

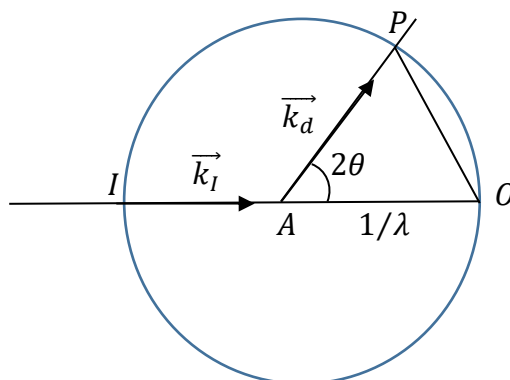


Figura 13-2: Representação da esfera de Ewald.

Difração por Monocristais

Nessa seção será descrito de forma sucinta o processo de difração por monocristais e como é possível obter informações do espaço real (posições atômicas) a partir da análise de espaço recíproco (posição e intensidade dos máximos de interferência).

Como descrito anteriormente, pelo experimento de difração obtemos um conjunto de reflexões que formam uma rede no espaço recíproco. A descrição espacial dessa rede é dada por:

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (13.2)$$

onde $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ e $\mathbf{c}^*$ são os vetores da base do espaço recíproco e h, k, l são números inteiros. A intensidade dos picos difratados é dada por:

$$I(\mathbf{h}) \propto |A_d(\mathbf{h})|^2 \quad (13.3)$$

onde A_d é a amplitude total da onda difratada para dada reflexão. Para calcular a amplitude é preciso ter em mente que o espalhamento de raios X acontece devido a densidade eletrônica dos átomos que compõe o cristal. Considerando $\rho(\mathbf{r})$ a função densidade eletrônica que estabelece a probabilidade de um elétron estar contido em uma unidade de volume, a amplitude de onda espalhada por todo o cristal é proporcional a:

$$A_d \propto \int A_o \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13.4)$$

onde A_o é a amplitude da onda incidente e $e^{i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}}$ é a variação de fase que a onda incidente sofre quando espalhada elasticamente. Definimos como $\mathbf{h} = (\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i)/2\pi$ um vetor genérico do espaço recíproco e assim, podemos associar a amplitude com a transformada de Fourier da função densidade eletrônica:

$$A_d \propto F(\mathbf{h}) \quad (13.5)$$

onde

$$F(\mathbf{h}) = F[\rho(\mathbf{r})] = \int_{vol} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13.6)$$

Podemos descrever matematicamente o cristal, como uma soma de densidades eletrônicas periódicas tal que:

$$L(\mathbf{r}) = \sum_{u,v,w=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) \quad (13.7)$$

onde $\mathbf{r}_p = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ é o vetor posição dos nós da rede real, com $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ vetores da rede real enquanto u, v e w são números inteiros. Assim, podemos definir a densidade eletrônica do cristal como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{cel}(\mathbf{r}) * L(\mathbf{r}) \quad (13.8)$$

onde $\rho_{cel}(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica da célula unitária. Dessa forma, observamos que a integral (13.6) é a transformada de Fourier da convolução de duas funções e utilizando o teorema da convolução, temos:

$$F(\mathbf{h}) = F[\rho_{cel}(\mathbf{r})] \cdot F[L(\mathbf{r})] \quad (13.9)$$

Assim a equação (13.9) pode ser reescrita como:

$$F(\mathbf{h}) = F[\rho_{cel}(\mathbf{r})] = \int_{cel} \rho_{cel}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13.10)$$

onde ρ_{cel} pode ser entendido como a soma das densidades eletrônicas dos espalhadores da célula unitária (ρ_e) multiplicado pelo poder de espalhamento dos elétrons (ϵ). Vamos considerar uma primeira aproximação, onde a densidade eletrônica em torno do núcleo do átomo seja esférica, de tal forma que ρ_e esteja contida dentro dos limites do raio do átomo (Figura 13-3).

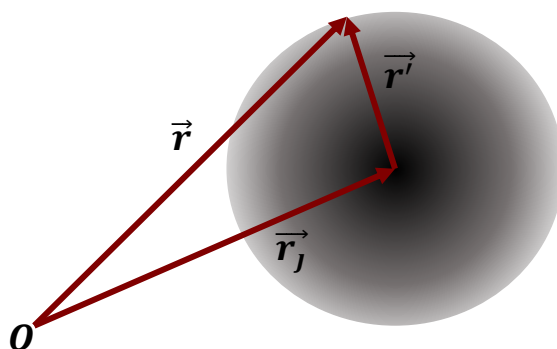


Figura 13-3: Representação de uma distribuição de carga esfericamente simétrica.

Fazendo,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}' \quad (13.11)$$

o fator de estrutura pode ser definido como:

$$F(\mathbf{h}) = F_{hkl} = \sum_{j=1}^N \left[\epsilon \int_0^R \rho_{ej}(\mathbf{r}') e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right] e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.12)$$

O termo entre colchetes, chamado como fator de forma atômico $f_j(h)$, possui a informação sobre a distribuição de cargas em cada átomo da rede. Com isso, temos que a partir da intensidade obtida pelo experimento de difração é possível obter as informações sobre a densidade dos elementos espalhadores e assim informações estruturais do cristal, uma vez que:

$$I(\mathbf{h}) \propto |F(\mathbf{h})|^2 \quad (13.13)$$

Os átomos em um sólido não permanecem em posições fixas no espaço como descritas pela equação (13.11). Na verdade, os centros espalhadores estão encontrando-se

deslocados de sua posição de equilíbrio ($\mathbf{r}_o$) devido a efeitos térmicos ou devido a defeitos na rede. Esse deslocamento pode ser representado por um parâmetro $u(\xi)$ tal que:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_o + \mathbf{u}(\xi) \quad (13.14)$$

O deslocamento dos átomos da posição de equilíbrio resulta em uma redução significativa da intensidade das reflexões. Considerando isso, Debye introduziu o termo de deslocamento $T_j(\mathbf{h})$ isotrópico que considera a dispersão eletrônica em torno da posição de equilíbrio do átomo e que reduz o fator de espalhamento atômico para

$$f_j'(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h})T_j^{iso}(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h})e^{(-8\pi^2 U_{iso}^j \sin^2 \theta)/\lambda^2} \quad (13.15)$$

onde U_{iso}^j é o tensor de deslocamento isotrópico, que considera que a amplitude de deslocamento dos átomos em torno do ponto de equilíbrio são as mesmas em qualquer direção, nesse caso a densidade eletrônica seria representada por uma probabilidade esfericamente simétrica de se encontrar o átomo em torno da posição de equilíbrio. Porém, devido ao caráter direcional das ligações interatômicas na rede, os átomos se deslocam de sua posição de equilíbrio anisotropicamente. Dessa forma, a densidade eletrônica de um átomo é efetivamente descrita pelo tensor de deslocamento anisotrópico de segunda ordem $U_{ij} = \langle u^i u^j \rangle$ tal que:

$$f_j'(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h})T_j^{aniso}(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h})e^{(-2\pi^2 \langle \mathbf{h} \rangle)} \quad (13.16)$$

onde

$$U_{ji} = \langle h_j \rangle = U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{23}kl + 2U_{31}hl \quad (13.17)$$

Então, quando consideramos os efeitos do deslocamento da posição de equilíbrio, os átomos passam a ser representados graficamente por um elipsoide de probabilidade com como mostrado na representação do furano mostrado na Figura 13-4.

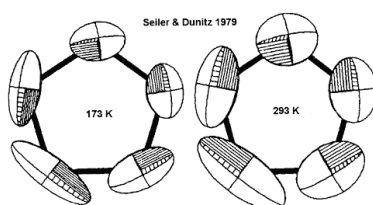


Figura 13-4: Representação da estrutura do Furano em 173 K e 293 K mostrando os tensores de deslocamento anisotrópico que descrevem as possíveis posições atômicas (elipsoides encerram 70% da probabilidade de se encontrar os átomos).

Policristais e o método Rietveld

Diferente da difração de monocristal, onde o padrão de difração é formado pelo conjunto de reflexões características, na difração de pó cada cristalito que compõe a amostra constitui uma rede de recíproca própria. Como os cristalitos tem orientações aleatórias, a reflexões referentes a cada plano cristalino estarão em posições sutilmente diferentes quando comparados com a contribuição do próximo cristalito. Considerando que uma amostra policristalina ideal é formada por infinitos grãos cristalinos, o conjunto das reflexões é basicamente contínuo formando anéis de Debye ou cones de reflexão na esfera de Ewald⁵²(Figura 13-5). Devido ao número infinito de cristalitos e a distribuição aleatória de suas orientações, podemos considerar que a intensidade desses anéis é constante e por isso, para obter as informações estruturais da amostra, basta medir as reflexões na linha equatorial da esfera de Ewald.

Nesse caso, a figura de difração no experimento é constituída pelo conjunto das posições de picos de intensidade distinta em 2θ , sendo que cada pico é composto pela superposição de todas as reflexões com distâncias interplanares equivalentes conforme a lei de Bragg (13.1)¹²⁸. Os picos de Bragg são caracterizados, pela intensidade, posição, forma dos picos e da linha de base intrínseca e a partir dessas informações são retiradas todas as informações estruturais. Com exceção da posição, todas as demais características dos picos dependem diretamente das características da amostra, das condições específicas do equipamento e das condições de medida.

Para tratar dados de difração de policristais, Hugo Rietveld⁵⁷ desenvolveu em 1967 um método que emprega cálculos de mínimos quadrados para ajustar um padrão de difração (calculado) teórico conhecido a um perfil de difração experimental (observado). Esse método foi usado inicialmente no refinamento de dados coletados a partir da difração de nêutrons e em 1977, a partir de algumas alterações, foi estendido para ser utilizado também no refinamento de dados de difração de raios-X. Entre as alterações mais relevantes estão mudanças de parâmetros relacionados a fatores instrumentais, fator de forma atômico e efeitos óticos da difração de raios X. Especificamente, os parâmetros levados em consideração no método de Rietveld são:

- 1- Parâmetros de estrutura cristalina: leva em consideração os parâmetros de rede (a, b, c) e os ângulos entre os vetores (α, β, γ), as posições atômicas (x, y, z) dos átomos nas células unitárias, a natureza química dos átomos, um fator de ocupação dos sítios cristalinos e deslocamento dos mesmos das posições médias (fator de deslocamento anisotrópico).
- 2- Parâmetros de perfil das reflexões: a largura e forma das reflexões que são afetadas por questões instrumentais como dos elementos óticos da fonte de raios X, da resolução angular do detector, tensões e deformações dos cristalitos; texturas (rugosidade da amostra) e tamanho do cristalito (tamanho finitos dos cristalitos), discordâncias e defeitos planares.
- 3- Parâmetros globais do equipamento: o zero absoluto da escala de 2θ , deslocamento da amostra do plano focal dos raios X, a absorção de raios X pela amostra e a função da radiação de fundo
- 4- Parâmetros de intensidade: fatores de escala.

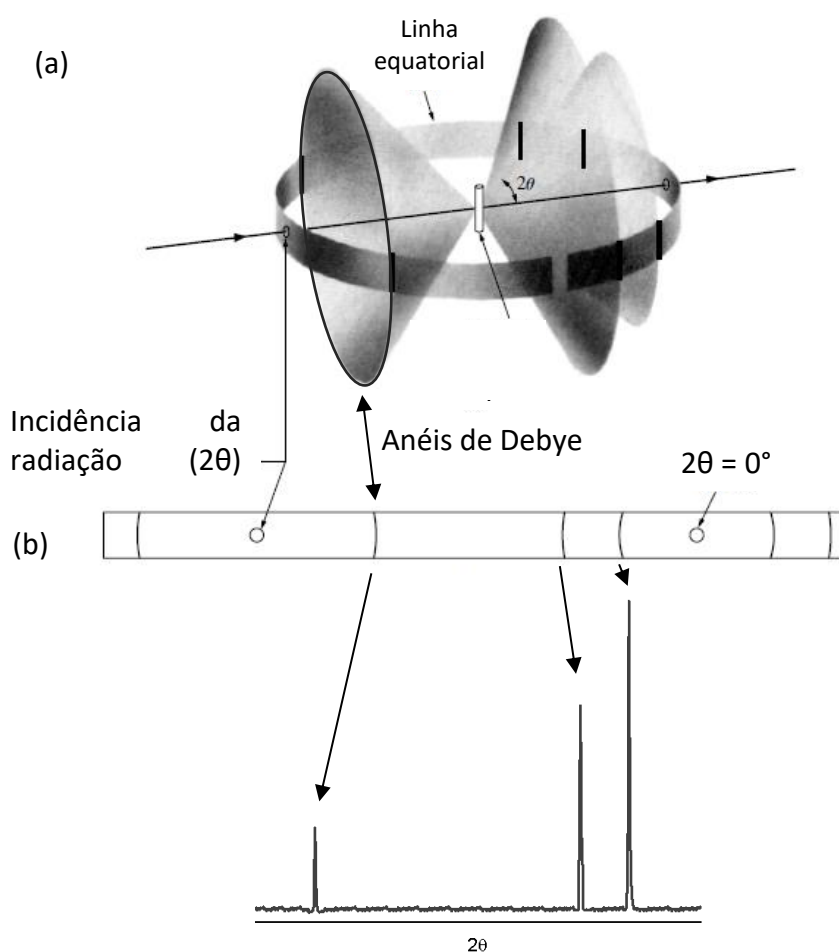


Figura 13-5: Experimento de difração de pó: (a) Os cones de radiação difratada e a (b) representações dos anéis na linha equatorial da esfera de Ewald e a figura de difração gerada. (Modificado de Cullity 2014⁵⁶).

No método de Rietveld o ajuste dos dados de difração se dá pelo princípio de mínimos quadrados (Equação (13.8) pelo qual é realizado a minimização da diferença ponto a ponto entre o perfil observado e o perfil calculado, também conhecido como a minimização do resíduo. Essa minimização resulta na variação dos valores dos parâmetros acima.

A função minimizada no método Rietveld é:

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (13.18)$$

na qual

y_{oi} é a contagem observada no i -ésimo passo angular;

y_{ci} a contagem calculada para i -ésimo passo angular;

w_i é a ponderação dada por $w_i = \frac{1}{y_{io}^2}$.

De forma geral, a contagem y_{ci} é definida conforme a expressão (13.19), que leva em consideração o modelo estrutural, correções do experimento e características para o material. Na equação (13.19), índice i se refere a contagem a cada ponto da curva definido pelo número de passos, a somatória em K se refere a contribuição para a intensidade observada de todas as reflexões com mesma θ e a somatória em β é referente à contribuição de fases (materiais distintos), caso o material apresente mais de uma:

$$y_{ci} = \sum_{\beta} s_{\beta} \sum_{K\beta} J_{K\beta} Lp_{K\beta} |F_{K\beta}|^2 G_{K\beta i} A_{K\beta i} P_{K\beta i} + y_{bi} \quad (13.19)$$

Os termos da expressão para cada fase (β) são:

K representa os índices de Miller (hkl) de reflexão de Bragg;

s é o fator de escala;

J_K é a multiplicidade da reflexão (hkl);

Lp_K são os fatores de Lorentz e de polarização;

F_K é o fator de estrutura;

G_{K_i} é a função de perfil no i -ésimo passo;

A_{K_i} é a correção de absorção;

P_{K_i} é a função de correção da orientação preferencial;

y_{bi} é a contagem devido ao background (radiação de fundo) do i -ésimo passo.

A contagem devida ao background y_{bi} é comumente refinada por dois métodos; interpolação de pontos selecionados entre os picos ou pelo refinamento dos coeficientes de um polinômio. Dado de forma geral como:

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^N B_m (2\theta_i)^m \quad (13.20)$$

Os fatores de Lorentz e Polarização (Lp_K), referem-se à correção de efeitos associados ao processo de difração. O fator de Lorentz leva em conta o período de tempo que um cristal em movimento permanece na posição de difração para qualquer feixe espalhado em particular. Uma vez que diferentes pontos de rede recíproca correspondem a diferentes conjuntos de planos de difração com diferentes geometrias em relação ao instrumento, o

fator de Lorentz depende tanto do ângulo de Bragg quanto da geometria de difração. O fator de polarização corrige a polarização parcial da radiação depois de espalhado por uma superfície. Para radiação de raio X o fator L_{pk} é dada por:

$$L_{pk} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(2\theta)\sin^2(2\theta)} \quad (13.21)$$

$$L_{pk} = \frac{1 + \cos^2(2\theta_M)\cos^2(2\theta)}{\cos(2\theta)\sin^2(2\theta)} \quad (13.22)$$

onde $2\theta_M$ é o ângulo de difração do monocromador. As equações (13.21) e (13.22) são utilizadas em experimentos realizado sem a presença e com a presença do monocromador na medida, respectivamente.

A função do perfil G_{K_i} modela a forma dos picos de difração que depende da diferença entre a posição $2\theta_i - 2\theta_K$. Esta função é leva em consideração os fatores que provém do equipamento; a dispersão do comprimento de onda da radiação utilizada e as características das amostras em si. Inicialmente, em experimentos com nêutrons, gaussianas foram propostas para descrever a forma dos padrões e a intensidade dos picos seria a contribuição das gaussianas calculadas para cada ponto sobre o perfil. Devido à complexidade da forma dos picos de difração de raios X, outras curvas foram propostas para uma melhor descrição dos picos tais como: funções de Lorentz e Pseudo-Voigt (PV). Uma função derivada PV é a Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt⁸¹ (TCHZ) é uma função que leva em consideração as contribuições da tensão de microestrutura e tamanho de grão na largura de linha. O perfil dos picos para esse modelo é dado pela equação(13.23):

$$\begin{aligned} TCHZ &= \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad x = 2\theta_i - 2\theta_K; \\ \eta &= 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \\ q &= \frac{H_s}{H} \end{aligned} \quad (13.23)$$

Por sua vez H_s é definido como:

$$H_s = H_G^5 + 2,693H_G^4H_L + 2,428H_G^3H_L^2 + 4,472H_G^2H_L^3 + 0,0784H_GH_L^4 + Y_L^5 \quad (13.24)$$

onde os valores que acompanham as componentes H são constantes de normalização⁸¹.

Observamos então que a *TCHZ* é uma combinação da contribuição das funções Gaussiana e Lorentziana, dadas por:

$$G(x) = a_g e^{-b_g x^2}$$

Gaussiana

$$a_g = \frac{a}{H_g} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}; \quad b_g = \frac{4 \ln 2}{H_g^2} \quad (13.25)$$

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2}$$

Lorentziana

$$a_L = \frac{2}{\pi H_L}; \quad b_L = \frac{4}{H_L^2} \quad (13.26)$$

As larguras H_G e H_L são dadas por:

$$H_G^2 = FWHM^2_{(Gaussiana)} = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (13.27)$$

$$H_L^2 = FWHM_{(Lorentziana)} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (13.28)$$

onde,

$V \tan \theta$ e W carregam as informações instrumentais

$U \tan^2 \theta$ e $X \tan \theta$ representam o efeito de microdeformação

$\frac{I_G}{\cos^2 \theta}$ e $\frac{Y}{\cos \theta}$ representam efeito do tamanho do cristal.

O termo fator de estrutura F_K está relacionado com a estrutura cristalina do material, sendo expresso por:

$$F_{hkl} = F(h) = \sum_{j=1}^N n_j f'_j \sum_r e^{(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)} \quad (13.29)$$

Onde,

N número total de átomos na rede da célula unitária;

n_j é o fator de ocupação do j -ésimo átomo na posição $\mathbf{r}_j$

f'_j é o fator de espalhamento atômico

O processo de refinamento estrutural pelo método de Rietveld é encerrado quando a curva calculada é ajustada o mais próximo possível da curva experimental. Como descrito anteriormente, uma série de parâmetros são levados em consideração para o ajuste dos valores calculados para que esse seja utilizado no método de mínimos quadrados (equação (13.18)). A partir disso, alguns parâmetros estatísticos são necessários para avaliar a qualidade do refinamento como um todo. Entre eles podemos citar os parâmetros R_p , R_{wp} , R_{exp} , S e χ_v^2 (equação(13.30) e em todos eles p é número de parâmetros refinados e n o número de pontos refinados e w é o fator de ponderação dada por $w_i = \frac{1}{y_{io}^2}$

Os fatores R_{bragg} e R_F (equação(13.30) são utilizados para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado. De uma forma geral, a redução destes parâmetros durante o refinamento indica que o modelo permite calcular intensidades com valores que se aproximam dos valores observados experimentalmente. A estabilização destes valores, indica que o refinamento atingiu o mínimo local com o conjunto de parâmetros usados no modelo.

$$\begin{aligned}
 R_p &= 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \\
 R_{wp} &= 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \\
 R_{exp} &= 100 \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \\
 S &= \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \\
 \chi_v^2 &= \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2
 \end{aligned} \tag{13.30}$$

$$\begin{aligned}
 R_{Bragg} &= 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \\
 R_F &= 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|}
 \end{aligned} \tag{13.31}$$

APÊNDICE C - Currículo

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1685591977952185>

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-7789-225X>

Formação acadêmica/titulação

2018-Atual Doutorado em Física.

Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil

Orientador: Carlos Basílio Pinheiro

2015 - 2017 Mestrado em Física - UFLA - UFSJ - UNIFAL.

Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil

Título: Síntese e caracterização de nanocompósitos formados por nanopartículas de ferrita de cobalto e polianilina, Ano de obtenção: 2017

Orientador: Joaquim Paulo da Silva

Coorientador: Ângela Dayana Barrera de Brito

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

Palavras-chave: nanocompósitos, Ferrita de Cobalto, Polianilina .

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Física / Subárea: Física da Matéria Condensada

2009 - 2015 Graduação em Física.

Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, Brasil

Título: Síntese e caracterização de pontos coloidais de CdS

Orientador: Marcos da Silva Couto

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG, Brasil.

Atuação profissional

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN

2022 - 2024 Vínculo: Bolsista, Enquadramento funcional: Analista de

Tecnologia, área: Caracterização , Carga horária: 40, Regime: Centro de Desenvolvimento da

Tecnologia Nuclear. Atividades de pesquisa, em apoio à Coordenação-Geral, no âmbito do Projeto "Implantação do Laboratório de Materiais Avançados e Estratégicos - Encomenda FINEP", no CDTN/CNEM, como: Apoio na implantação da Unidade de Caracterização de Materiais do GraNioTer; Realização de análises em Microscopia Eletrônica por Sonda, envolvendo a operação, preparação de amostras e interpretação de resultados; Elaboração de relatórios técnicos e laudos técnicos; Desenvolvimento de metodologias para análise de diferentes amostras de materiais avançados e minerais estratégicos; Elaboração e atualização de POPs (Procedimento Operacional Padrão) com instruções para correta operação de equipamentos

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

PEREIRA DE FIGUEIREDO, JULIANA ASSUNÇÃO ; MORENO ZAPATA, MAXIMILIANO JESÚS ; AMORIM, LAÍSE SERRA ; DE OLIVEIRA NETO, JOÃO ALVES ; MIQUITA, DOUGLAS RODRIGUES; SOARES, EDMAR AVELLAR ; BALZUWEIT, KARLA ; PINHEIRO, CARLOS BASÍLIO. *Morphological and Structural Characterization of (Pt, Au, and Ag) Nanoparticle/Zn-MOF-74 Composites*. ACS Omega, v. V, p. P-Pp, 2024. [Doi: 10.1021/acsomega.3c09973](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09973)

MORENO ZAPATA, MAXIMILIANO JESÚS; PEREIRA DE FIGUEIREDO, JULIANA ASSUNÇÃO ; DE OLIVEIRA NETO, JOÃO ALVES ; PINHEIRO, CARLOS BASÍLIO . *Crystal structure analysis of the adduct 1:1 hexamethylenetetramine and succinic acid (HMT-C4) as a function of the temperature*. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, v. 1306, p. 137799-S, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137799>

Apresentação de trabalho e palestra

1. FIGUEIREDO, J. A. P.. MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NP@MOF-74 COMPOSITES, 2023. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) 25th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2021. (Congresso) Synthesis and Characterization of ZnMgMOF-74.
2. 2nd Internacional School on Porous Materials: MOFSchool2021, 2021. (Outra) .
3. Apresentação de Poster / Painel no(a) XXV Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, 2021. (Encontro) Synthesis and Characterization of bimetallic MOF-74.
4. Apresentação de Poster / Painel no(a) Encontro de integração dos membros do Programa de Pós-graduação em Física - Mestrado em associação UFLA/UFSJ/UNIFAL-MG, 2016. (Encontro) Síntese e caracterização de nanopartículas de ferrita de cobalto e PANI.
5. Apresentação de Poster / Painel no(a) Simpósio de Integração Acadêmica SIA UFV, 2015. (Simpósio) Produção e caracterização de pontos quânticos coloidais de CdS com diferentes concentrações de Zn.
6. Apresentação de Poster / Painel no(a) IV ENCONTRO NACIONAL DAS LICENCIATURAS e III SEMINÁRIO NACIONAL DO PIBID, 2013. (Simpósio) A linguagem multimídia aplicada ao ensino da Física.
7. Apresentação de Poster / Painel no(a) IV ENCONTRO NACIONAL DAS LICENCIATURAS e III SEMINÁRIO NACIONAL DO PIBID, 2013. (Encontro) Investigação e desenvolvimento de materiais didáticos multimídias no auxílio do aprendizado da Física.
8. Apresentação de Poster / Painel no(a) Simpósio de Integração Acadêmica SIA UFV, 2012. (Simpósio) Caracterização de polímeros semicondutores: P3HT e BDMO-PPV para utilização em diodos orgânicos emissores de luz de alta eficiência.